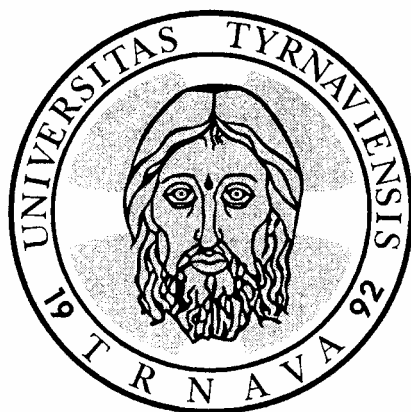


**VYSOKOŠKOLSKÉ SKRIPTÁ**

---

Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity



**Mária Linkešová, Ivona Paveleková**

**VYBRANÉ KAPITOLY  
Z CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ  
TECHNOLÓGIE**

**2007**

© Doc. Ing. Mária Linkešová, CSc., Ing. Ivona Paveleková, CSc., 2007

Recenzenti: Doc. Ing. Miroslav Serátor, CSc.

Doc. Ing. Ján Reguli, CSc.

Text neprešiel jazykovou úpravou.

Za odbornú stránku týchto vysokoškolských skrípt zodpovedajú autorky.

Schválené Vedeckou radou Pedagogickej fakulty Trnavskej univerzity dňa 19. 4. 2007 ako vysokoškolské skriptá pre Pedagogickú fakultu TU.

ISBN 978-80-8082-170-8

EAN 9788080821715

# 1 Úvod

Skriptá Vybrané kapitoly z chemickej a potravinárskej technológie sú určené poslucháčom Pedagogickej fakulty Trnavskej univerzity študijného programu Učiteľstvo akademických predmetov s aprobačným predmetom Chémia, ako aj poslucháčom Učiteľstva praktických chemických a potravinárskych predmetov. Mali by slúžiť ako pomôcka pre budúcich učiteľov chémie pri štúdiu chemickej a potravinárskej technológie, môžu byť vhodnou pomôckou aj pre učiteľov chémie v pedagogickej praxi. Obsah skriptu nadväzuje na štúdium základných chemických disciplín v predchádzajúcich ročníkoch a vyžaduje určitý objem vedomostí zo všeobecnej, anorganickej, organickej, fyzikálnej chémie a biochémie.

V skriptách sú uvedené niektoré vybrané kapitoly zo širokého spektra chemických výrob v rozsahu primeranom potrebám učiteľov chémie. Obsah možno tematicky rozdeliť na štyri hlavné časti. V prvej, venovanej všeobecnej technológii, sa čitateľ oboznámi so základnými technologickými zariadeniami a postupmi využívanými pri priemyselnom spracovaní chemických surovín a úprave výrobných produktov. Druhá časť sa zaoberá spracovaním anorganických látok – je venovaná anorganickej technológii, technológii silikátov a výrobe niektorých technických kovov. Jej súčasťou je i technológia úpravy vody. V nasledujúcej časti, venovanej spracovaniu organických zlúčenín, sa čitateľ zoznámi s najdôležitejšími postupmi spracovania palív, dreva a technológiou výroby niektorých organických zlúčenín. Štvrtá, posledná časť je venovaná biochemickým výrobným procesom a základným odvetviam potravinárskeho priemyslu. Zaradením tejto časti sme chceli ukázať, že i v takých odvetviach, ktoré človek bežne nepovažuje za chemické technológie – ako je napríklad spracovanie potravín – je chémia a prebiehajúce chemické deje neodmysliteľnou súčasťou výrobného postupu.

Je samozrejmé, že takýto typ učebnice nemôže obsiahnuť spracovávanú problematiku komplexne, a to nielen preto, že sa venuje priemyselnému odvetviu zaoberajúcemu sa výrobou obrovského množstva produktov rozmanitých vlastností, ale najmä preto, že každá technológia sa vyvíja, a teda i zastaráva veľkou rýchlosťou. Preto je dôležité, aby čitatelia v budúcnosti sledovali jej pokrok aj z iných informačných zdrojov.

Autorky

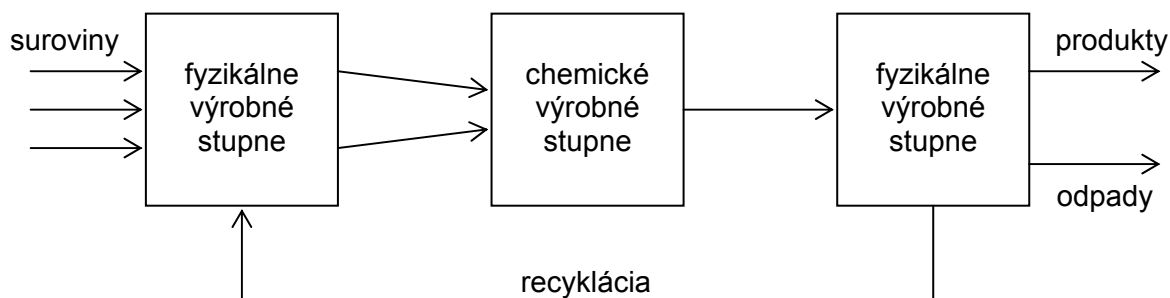
## 2 Predmet chemickej technológie

*Technológia je súhrn fyzikálnych, fyzikálno-chemických a chemických procesov a operácií, ktorých výsledkom je výroba produktu. Je to teda náuka o výrobe a spracovaní rozličných látok. Názov technológia pochádza z gréckych slov *techné* (zručnosť, remeslo) a *logos* (veda). Chemická výroba je technológia realizujúca chemickú reakciu vo veľkom tak, aby jej výsledkom bol užitočný produkt alebo medziprodukt pre ďalšie použitie.*

Každý technologický postup sa skladá z úkonov, ktoré možno zaradiť do dvoch skupín:

- *výrobné operácie* – postupy, pri ktorých sa nemení chemická podstata spracovávanej látky, dochádza iba k fyzikálnym zmenám (napr. mletie, triedenie, doprava), resp. fyzikálno-chemickým zmenám (napr. príprava roztokov, destilácia, kryštalizácia, sušenie, zohrievanie, chladenie),
- *výrobné procesy* – deje, pri ktorých nastáva chemická premena suroviny na medziprodukty a produkt, teda prebieha pri nich chemická reakcia (napr. oxidácia, redukcia, neutralizácia, sulfonácia, nitrácia).

Suroviny, tak, ako prichádzajú do závodu, obyčajne nemožno priamo spracovať v reaktore. Najprv ich treba upraviť do takej formy, ktorá je vhodná pre chemickú reakciu. Napríklad tuhé látky obyčajne treba drviť, mlieť a triediť, niekedy z nich treba pripraviť roztoky. Ani produkty, tak, ako vychádzajú z reaktora, obyčajne nepredstavujú finálny výrobok. Na to, aby sa získal žiadaný výrobok s požadovaným stupňom čistoty, ich treba najprv fyzikálne spracovať, napr. oddeliť od nezreagovaných východiskových látok a vedľajších produktov, zahustiť, granulovať a podobne. Východiskové látky niekedy nezreagujú úplne, preto aby sa zlepšilo ich využitie, po oddelení od produktov sa recyklujú. Často býva finálna úprava výrobku oveľa zložitejšia a zdĺhavejšia, ako vlastný chemický proces. Na obr. 1 je znázornená zjednodušená schéma chemického výrobného postupu.



**Obr. 1.** Všeobecná schéma chemického výrobného procesu

Produkty chemickej výroby sa navzájom odlišujú v mnohých aspektoch, napríklad množstvom produkcie, spôsobom výroby, rozsahom a spôsobom použitia a samozrejme aj výškou cien. Veľmi dôležitým kritériom pre ich klasifikáciu je množstvo produkcie. Jednotlivé produkty sa vyrábajú vo veľmi rozdielnych množstvách. Sú výrobky, ktoré sa vyrábajú v množstvách rádovo desaťtisíc až milión ton ročne, ale aj výrobky, ktorých ročná produkcia nepresiahne niekoľko desiatok kilogramov. S množstvom produkcie súvisí aj spôsob výroby, konštrukcia technologického zariadenia, cena výrobku a podobne.

Podľa množstva produkcie sa produkty chemickej výroby rozdeľujú do troch kategórií.

Medzi tzv. *veľkotonážne výrobky* patrí asi 50 až 60 výrobkov, ktoré sa vyrábajú na celom svete, a to v tisícoch až miliónoch ton ročne. Sú to obvykle jednoduché zlúčeniny, ako napríklad kyselina sírová, amoniak, priemyselné hnojivá, etanol, monoméry pre výrobu plastov a pod. a patria medzi základné chemické zlúčeniny, bez ktorých by nemohla existovať nijaká priemyselne vyspelá krajina. Sú to rozmanité zlúčeniny, ale ich výroba má viacero spoločných čít. Zariadenia, na ktorých sa vyrábajú, sú obvykle jednoúčelové, veľmi nákladné a je pre ne charakteristický kontinuálny (nepretržitý) spôsob výroby. Pri ich konštruovaní sa zohľadňuje dostupnosť a cena potrebných surovín, ekologická výroba s recykláciou a regeneráciou nezreagovaných surovín a odpadov, využitie odpadového tepla, automatizácia jednotlivých výrobných úkonov ako aj celých prevádzok. Ekonomicky výhodné sú veľké prevádzky, ktoré vyprodukujú rádovo približne 100 000 ton ročne. Náklady na vybudovanie takejto prevádzky sú síce vysoké, ale vlastné výrobné náklady sú nízke, takže sa vložené investície čoskoro vrátia a pre všetky veľkotonážne výrobky je preto charakteristická veľmi nízka cena.

*Strednotonážne výrobky* sa často využívajú ako medziprodukty pre ďalšie spracovanie v malotonážnej výrobe. Patrí sem asi 50 výrobkov bežného svetového sortimentu vyrábaných chemických zlúčenín. Ich výroba sa uskutočňuje kontinuálne alebo diskontinuálne.

*Malotonážne výrobky* sú obvykle zložitejšie zlúčeniny, ktorých výroba je spravidla veľmi pracná, vyžaduje niekoľkostupňové syntézy a ich cena je podstatne vyššia (až rádovo) ako cena veľkotonážnych výrobkov. Vyrábajú sa obvykle na univerzálnych zariadeniach a používa sa často diskontinuálny (pretržitý) spôsob výroby. V porovnaní s veľkotonážnymi a strednotonážnymi výrobkami, u ktorých je sortiment ustálený, sa sortiment malotonážnych výrobkov často mení, pretože sa často nahrádzajú novšími, účinnejšími alebo menej škodlivými látkami. Na ich cene sa vo veľkej miere podieľajú aj náklady na výskum a propagáciu. Hoci vyrábané množstvo jednotlivých malotonážnych produktov je oveľa menšie ako veľkotonážnych, celková hodnota produkcie oboch skupín výrobkov je približne rovnaká.

### 3 Základné technologické operácie

Výrobné operácie možno deliť z rozličných hľadísk. Podľa druhu potrebnej energie rozlišujeme:

- *mechanické operácie*, pri ktorých je potrebná len mechanická energia, alebo sa pri nich využívajú gravitačné, prípadne odstredivé sily (napr. drvenie a mletie, triedenie podľa veľkosti zrna, doprava a skladovanie, filtrácia, odstredovanie, sedimentácia),
- *tepelné operácie*, pri ktorých nastáva výmena tepelnej energie (napr. zohrievanie, chladenie),
- *difúzne operácie*, pri ktorých je výmena tepla spojená s prenosom látky (napr. destilácia, sublimácia, absorpcia, adsorpcia, kryštalizácia, extrakcia, sušenie).

#### 3.1 Mechanické operácie

##### 3.1.1 Spracovanie tuhých látok

Pri reakciách tuhých látok s plynmi alebo kvapalinami prebiehajú fyzikálne i chemické deje na povrchu tuhej látky. Pre rýchlosť týchto dejov je výhodný čo najväčší styčný povrch, teda čo najmenšie častice. Každá technológia vyžaduje veľkosť častíc v určitom intervale. Pretože tuhé suroviny prichádzajú do závodu zvyčajne tak, ako sa získali z prírodného zdroja, je takmer vždy potrebná úprava veľkosti ich častíc rozmeľnením.

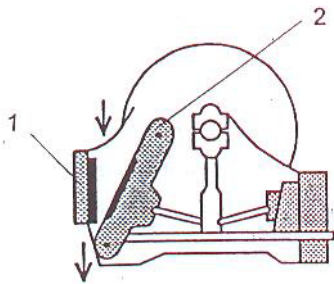
Pri rozmeľňovacích operáciách sa využívajú tri druhy síl:

- tlaková – využíva sa na hrubé drvenie tvrdého materiálu,
- nárazová – má širšie uplatnenie, používa sa na hrubé, stredné aj jemné mletie,
- strihová (trecia) – používa sa na jemnejšie mletie mäkkých materiálov.

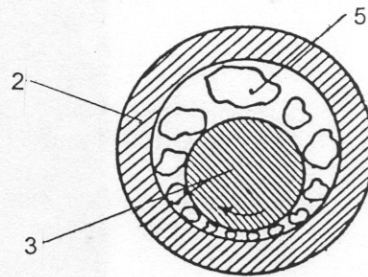
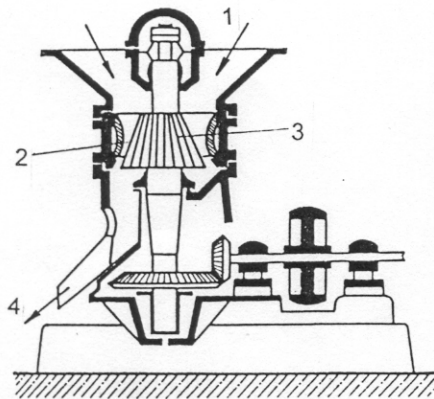
Najväčšie kusy materiálu sa spracovávajú *drvením*. Vzhľadom na veľké rozmery vstupujúcich častíc a často aj ich veľkú pevnosť sú používané zariadenia veľmi robustné a veľké.

*Čeľustový drvič* (obr. 2) slúži na hrubé a stredné drvenie tvrdých a nelepivých materiálov. Materiál sa drví tlakom a nárazmi medzi dvoma oceľovými platňami (čeľustami), z ktorých jedna je pevná a druhá pohyblivá. Pohyblivá čeľusť sa k pevnej striedavo približuje a vzdaluje a drvený materiál sa postupne prepadáva do zužujúceho sa priestoru medzi nimi. Výsledná veľkosť zrna je daná šírkou štrbiny tvorenej spodnými hranami čeľustí, ktorá sa dá podľa potreby nastaviť.

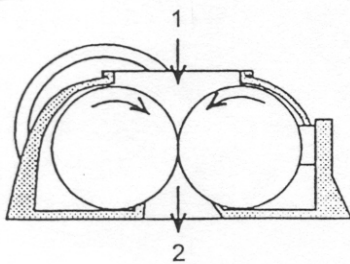
Na jemnejšie drvenie je určené zariadenie s väčším výkonom nazvané *kuželový drvič* (obr. 3). Skladá sa z dvoch zrezaných kužeľov, z ktorých väčší je dutý, nepohyblivý a je otočený užším koncom nadol. Menší je plný, smeruje užším koncom nahor a otáča sa okolo osi, ktorá je excentrická voči osi väčšieho kužeľa. Materiál prichádza zhora násypkou do pra-



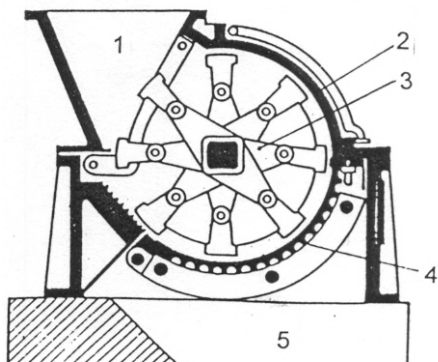
**Obr. 2.** Čelust'ový drvič  
1 pevná čelust', 2 pohyblivá čelust'



**Obr. 3.** Kužel'ový drvič  
1 násypka drveného materiálu, 2 dutý, nepohyblivý kužel, 3 plný, pohyblivý kužel, 4 odvod materiálu, 5 drvený materiál



**Obr. 4.** Valcový drvič  
1 prívod materiálu, 2 odvod rozdrveného materiálu



**Obr. 5.** Kladivový drvič  
1 násypka drveného materiálu, 2 pancierová skriňa, 3 rotor s kladivami, 4 rošt, 5 odvod rozdrveného materiálu

covného priestoru medzi kuželmi a je drvený tlakom, pričom jemnosť drvenia možno nastaviť zmenou šírky štrbiny zdvihnutím alebo spustením vnútorného kužľa.

*Valcový drvič* (obr. 4) sa skladá z dvoch proti sebe sa otáčajúcich valcov. Jeden je uložený pevne, druhý sa môže posúvať, pričom ho k prvému pritláča silná pružina, ktorej tlak možno nastavovať. Materiál sa sype zhora medzi obidva valce, rozdrvený prepadáva spodkom. Výslednú veľkosť zrna možno meniť nastavením vzdialenosti valcov.

Na drvenie krehkých materiálov s menšou veľkosťou zrna je určený *kladivový drvič* (obr. 5). Je tvorený pancierovou valcovitou nádobou s roštom v spodnej časti. Vo vnútri sa nachádza rotor s voľne zavesenými kladivami. Materiál prichádzajúci do násypky drviča sa drví údermi kladív na materiál a jeho následnými nárazmi a trením o pancierové steny skrine. Kusy, ktoré majú menšiu veľkosť zrna, ako sú otvory roštu, vypadnú von. Väčšie kusy kladivá opäť strhávajú a drvia. Jemnosť drvenia je trvalo daná veľkosťou otvorov roštu.

Rozdrvený materiál sa obvykle ďalej rozmelňuje na jemnejšie, čiže sa *melie*. Zatiaľ čo v drvičoch sa spracováva výhradne suchý materiál, mlieť možno suchý i mokrý materiál.

V chemických prevádzkach sa často používa *gul'ový mlyn* (obr. 6). Je to dutý oceľový bubon, ktorý sa otáča okolo mierne sklonenej pozdĺžnej osi. Je vyplnený mlecími gul'ami, obvyčajne oceľovými, ktoré sú pri otáčaní bubna vynášané odstredivou silou do určitej výšky a padajú späť na dno. Materiál sa prevaľuje spoločne s gul'ami a rozomieľa sa ich nárazmi a trením medzi nimi.

Ďalšou často používanou mechanickou operáciou je *triedenie*. Obvykle nasleduje bezprostredne po mletí a vtedy má za cieľ rozdelenie materiálu na podiely s približne rovnakou veľkosťou zrna, alebo slúži na oddelenie odlišného druhu materiálu (napr. kovových častíc od nekovových).

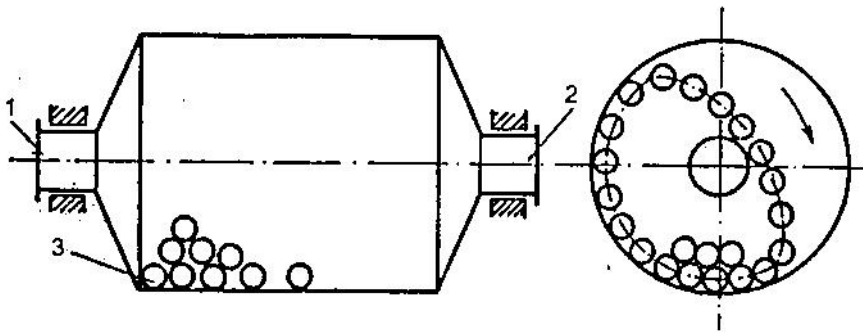
Pri mechanickom triedení podľa veľkosti zrna sa požívajú najčastejšie sitá s rozličnou veľkosťou ôk. Častice s menšími rozmermi, ako je veľkosť oka, prepadnú; tento podiel sa nazýva *prepad*. Väčšie častice tvoriace takzvaný *odpad* na site zostanú. Triedenie sa robí obvykle na niekoľkých sitách nasledujúcich za sebou. Sitá sa pritom uvádzajú do pohybu napríklad trasením, vibráciami alebo rotáciou.

*Bubnový triedič* (obr. 7) je rotujúci, šikmo naklonený bubon z pevného dierovaného plechu, ktorého otvory sa po sekciách v smere postupu materiálu zväčšujú. V prvej sekcii sa teda oddeľujú najmenšie častice, v ďalších častice s postupne väčšími rozmermi.

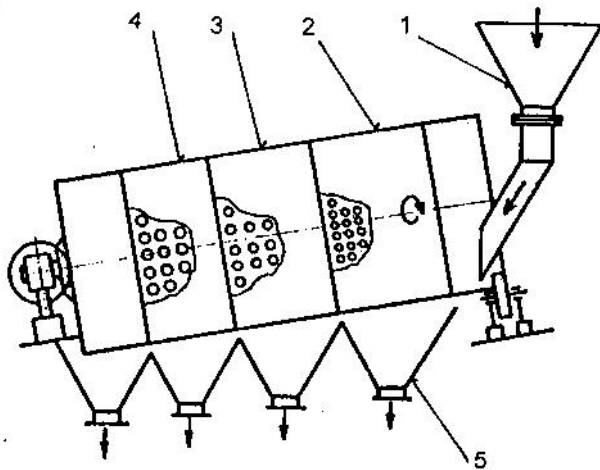
Špeciálnym triediacim zariadením je *elektromagnetický triedič* (obr. 8), ktorý sa používa na odstraňovanie železných predmetov zo zrnitého materiálu tam, kde by tieto predmety mohli poškodiť ďalšie zariadenia, do ktorých materiál vstupuje. Materiál padá z násypky na dutý rotujúci bubon zhotovený z nemagnetizovateľného kovu. V dutine je zabudovaný nepohyblivý elektromagnetický segment, ktorý priťahuje železné častice a pridrižiava ich na povrchu bubna. Povrch bubna neopustia až dovtedy, kým sa neotočí do polohy, v ktorej magnet prestane pôsobiť. Potom odpadnú až za nastavenú priečku, kým ostatný nemagnetizovateľný materiál padá voľne pred priečku.

Iné spôsoby triedenia tuhých materiálov sú založené na rozdielnej hmotnosti častíc. Patrí sem pneumatické, prípadne hydraulické triedenie, pri ktorom sú častice triedeného materiálu unášané prúdom nosného média (vzduchu, resp. vody) vhodne tvarovaným priestorom. Častice sa v nich triedia účinkom zotrvačných alebo odstredivých síl.

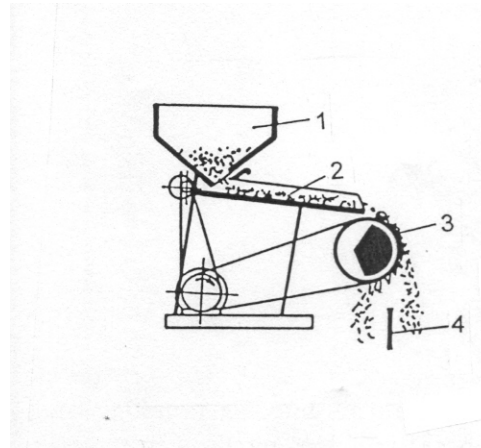




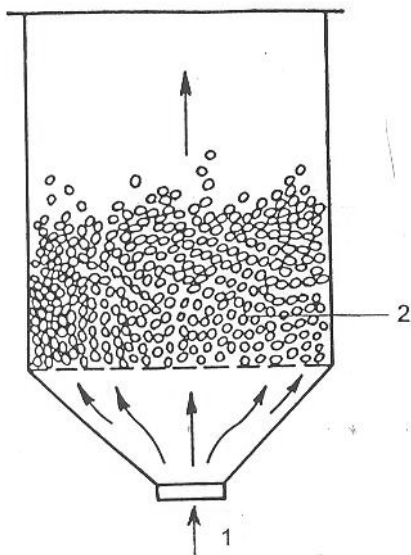
**Obr. 6.** Guľový mlyn  
1 vstup materiálu, 2 výstup materiálu, 3 mlecie gule



**Obr. 7.** Bubnový triedič  
1 násypka, 2, 3, 4 sitá,  
5 výsypky pre jednotlivé frakcie



**Obr. 8.** Elektromagnetický triedič  
1 násypka, 2 vibračný podávač,  
3 otáčavý bubon s elektromagnetom,  
4 oddeľovacia priečka



**Obr. 9.** Fluidizačné zariadenie  
1 vstup fluidizačnej tekutiny,  
2 zrnitý materiál

### 3.1.2 Fluidizácia

*Fluidizácia* je pomocná operácia, ktorou sa upravuje tuhý, jemne zrnitý materiál do fyzikálneho stavu pripomínajúceho svojím správaním tekutinu (fluid – angl.: tekutý, kvapalný).

Ak cez vrstvu zrnitého materiálu uloženého na rošte prúdi tekutina (t. j. plyn alebo kvapalina) zdola nahor (obr. 9), tak pri určitej rýchlosti prúdenia, tzv. *prahovej rýchlosti* fluidizácie, sa začnú tuhé častice pohybovať. Prúd ich začne nadnášať, pričom najprv vibrujú, pri väčších rýchlostiach intenzívne víria a celá vrstva zväčšuje svoj objem. Tento jav sa nazýva fluidizácia a hovoríme, že materiál sa nachádza v tzv. *fluidnom vznose*. Pri narastaní rýchlosti prúdenia fluidizačného média nastane po prekročení určitej tzv. *úletovej rýchlosti* unášanie častíc zo zariadenia. Hodnoty prahovej i úletovej rýchlosti fluidizácie závisia od hustoty, veľkosti a tvaru častíc a od hustoty a viskozity tekutiny.

Častice tuhej látky nachádzajúce sa vo fluidnej vrstve sú v ustavičnom rýchlom neusporiadanom pohybe. Podobne ako molekuly plynu, či kvapaliny, stále sa premiešavajú, takže fluidná vrstva má v celom objeme rovnaké zloženie i teplotu. Každá zmena v takejto vrstve sa v nej veľmi rýchlo rovnomerne rozšíri.

Vlastnosti fluidnej vrstvy poskytujú široké možnosti využitia fluidizácie pri fyzikálnych i chemických dejoch. Využíva sa na chladenie i ohrievanie materiálov, na ich miešanie, sušenie jemných práškových materiálov, ale aj pri heterogénnych chemických reakciách medzi tuhými a plynými, resp. kvapalnými reaktantmi, pri rozklade tuhých látok na tuhé a plyné produkty, ako aj pri katalytických reakciách, pri ktorých sa tuhý, jemne práškový katalyzátor nadnáša priamo reagujúcimi plynmi. Podobnosť s tekutinami spočíva i v tom, že materiál nachádzajúci sa vo fluidnom vznose má schopnosť tiecť, čo umožňuje prepravovať veľké množstvá sypkých materiálov na veľké vzdialenosti.

### 3.1.3 Doprava

Doprava surovín, medziproduktov a konečných výrobkov v chemickej prevádzke je pomocnou nevýrobnou operáciou. Keďže sa započítava do celkových nákladov na výrobu, treba dopravovať čo najúčelnejšie, najrýchlejšie a najlacnejšie. Rozlišuje sa vnútro podniková doprava a doprava mimo podnik. Do prvej skupiny sa zaraďuje doprava surovín na miesto reakcie, doprava medziproduktov od aparatury k aparature medzi jednotlivými reakčnými stupňami, doprava odpadových produktov na skládky alebo na likvidáciu a napokon doprava hotového výrobku od poslednej aparatury do skladu alebo do expedície.

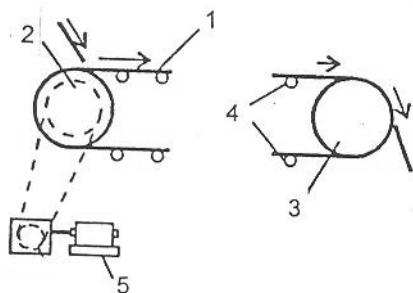
#### 3.1.3.1 Doprava tuhých látok

Dopravu tuhých materiálov možno rozdeliť na niekoľko základných skupín:

- *mechanická doprava* uskutočňovaná dopravníkmi, ktoré materiál dopravujú buď plynulo alebo po určitých, po sebe pravidelne nasledujúcich dávkach,
- *pneumatická doprava*, pri ktorej je suchý, rovnomerne zrnitý materiál unášaný prúdom plynu v potrubí,

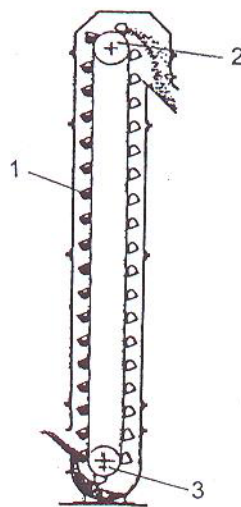
- *hydraulická doprava* pracujúca na podobnom princípe ako pneumatická doprava, dopravným médiom je však kvapalina,
- *doprava vo fluidných žľaboch*, ktorá využíva schopnosť fluidnej vrstvy „tiecť“.

*Pásový dopravník* (obr. 10) sa používa na dopravu zrnitých a kusových materiálov vo vodorovnom i šikmom smere do rôznych i veľkých vzdialeností (od niekoľkých metrov do niekoľkých kilometrov). Nekonečný dopravný pás, ktorý môže byť gumový, oceľový, textilný alebo drôtený, sa pohybuje na vodiacich valčekoch. Sú usporiadané tak, aby pás na nich tvoril plytké koryto. Má široký rozsah použitia pre rôzne materiály, veľké dopravné výkony, je možné ho rýchlo a jednoducho premiestňovať a zostavovať aj rozvetvené linky. Má hospodárnu prevádzku, jeho nevýhodou je však pomerne veľká možnosť poškodenia pásu i strojového zariadenia a iba malý použiteľný sklon.



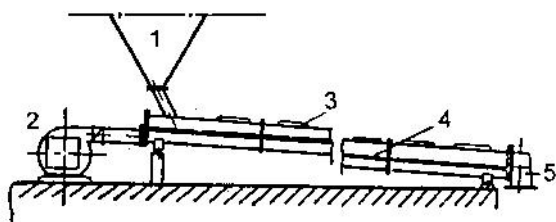
**Obr. 10.** Pásový dopravník

1 dopravný pás, 2 hnací bubon, 3 napínací bubon, 4 vodiace valčeky, 5 elektromotor



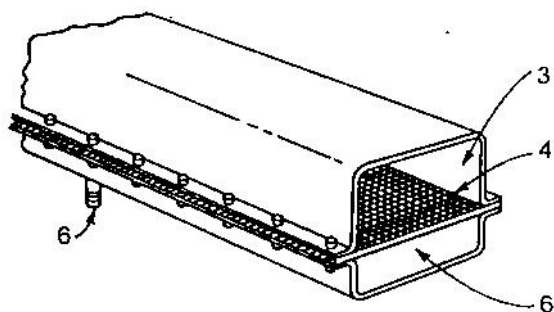
**Obr. 11.** Korčekový dopravník

1 korččky, 2 hnacia kladka, 3 napínacia kladka



**Obr. 12.** Dopravný fluidný žľab

1 násypka, 2 ventilátor, 3 priestor pre vznášajúci sa materiál, 4 rošt, 5 výstup materiálu, 6 tlakový vzduch



*Korčekový dopravník* (obr. 11) slúži na zvislú alebo veľmi strmú dopravu zrnitého materiálu. Na nekonečnom páse z kovových dielov má upevnené malé rýpadielka – *korčeky*, ktoré dole naberajú sypký materiál a hore ho pri otáčke vysypajú. Vzhľadom na jeho jednoduchú konštrukciu a rozmery má veľký výkon a môže naberať i tuhšie, nie veľmi sypké materiály. Môže však dopravovať iba do výšky 20 až 30 m.

*Závitkový dopravník* má v otvorenom žľabe alebo v uzavretom potrubí uloženú otáčajúcu sa *závitovku*, ktorá posúva materiál. Keďže sa materiál počas dopravy premiešava, možno to využiť i na súčasné zmiešavanie viacerých materiálov. Závitkové dopravníky sa používajú na dopravu vo vodorovnom i mierne šikmom smere, môžu dopravovať nielen sypký, ale aj pastovitý materiál, ktorý sa ním dá plynulo dávkovať.

*Pneumatická doprava* slúži na dopravu ľahkých sypkých materiálov pomocou prúdu vzduchu alebo inertného plynu, ktorým sú čiastočky materiálu unášané ľubovoľným smerom, teda aj vertikálne a v oblúkoch. Doprava sa uskutočňuje v potrubí, v ktorom je tlakový spád. Tlakový spád možno vyvolať podtlakom na konci systému (*podtlaková doprava*) alebo pretlakom na jeho začiatku (*pretlaková doprava*). Pri podtlakových zariadeniach sa podtlak dosahuje pomocou ventilátora umiestneného na konci potrubia, pri pretlakových zariadeniach sa na získanie pretlaku umiestňuje ventilátor alebo kompresor na začiatok potrubia. Na konci pneumatickej dráhy sa sypký materiál oddeľuje od nosného plynu väčšinou v cyklóne. Dopravná vzdialenosť týchto zariadení je od 10 do 1000 m s veľkými dopravnými výkonmi. Pri malých dopravných množstvách je hospodárnejšia, ako mechanické dopravníky.

V chemickom priemysle je možné používať i *hydraulickú dopravu*, a to vtedy, keď sa dopravujú látky, ktoré odchádzajú z výroby v suspenzii, ďalej látky, ktoré je výhodné zmiešať s vodou kvôli odprášeniu alebo chladeniu a pri doprave výbušných alebo samozápalných látok, ktoré sa vo vodnom prostredí flegmatizujú (znižuje sa ich citlivosť na podnety vyvolávajúce nežiaduce reakcie). Dopravovaný materiál by sa nemal vo vode rozpúšťať alebo nepriaznivo meniť svoje vlastnosti a tento druh dopravy sa nepoužíva vtedy, ak by bolo treba dopravovaný materiál opäť sušiť. Zariadenie pozostáva obvykle z potrubia, do ktorého sa čerpadlom nasáva voda z nádrže. Za čerpadlom sa do potrubia privádza tuhá látka. Na konci dopravnej linky steká suspenzia na haldu, z nej odteká voda do nádrže, z ktorej sa čerpá späť do okruhu.

V predchádzajúcej kapitole, v ktorej je vysvetlený princíp fluidizácie, sa uvádza, že ju možno využiť i na dopravu sypkých materiálov. *Dopravný fluidný žľab* (obr. 12) je vodorovne rozdelený roštom, pod ktorý sa ventilátorom alebo kompresorom vháňa tlakový vzduch. Tuhé častice sú ním nadnášané, vytvárajú fluidnú vrstvu, ktorá „tečie“ ako kvapalina dolu mierne nakloneným žľabom. Toto dopravné zariadenie je možné využívať i na súčasné chladenie alebo sušenie prepravovaného materiálu. Fluidná doprava si vyžaduje nízke investičné i prevádzkové náklady, pričom má veľký výkon. Môže sa ňou však prepravovať iba v priamom smere, potrubie musí mať mierny a rovnomerný sklon a je potrebné, aby materiál mal rovnomernú zrnitosť.

### 3.1.3.2 Doprava kvapalín

V chemických prevádzkach treba kontinuálne prepravovať veľké množstvá kvapalín a suspenzií. Pri porovnaní podielu kvapalín v chemickej výrobe s podielom tuhých látok alebo plynov kvapaliny prevládajú. Nie je to však vždy voda, bez ktorej prakticky žiadna chemická výroba nemôže fungovať, ale sú to aj agresívne kvapaliny – kyseliny, zásady a rozpúšťadlá, ktoré často bývajú i horľavé.

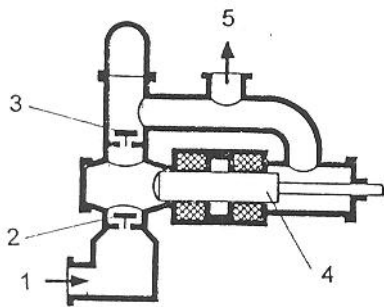
Kvapaliny sa dopravujú v potrubiach pomocou *čerpadiel*. V chemickom priemysle sa používa veľký počet rôznych typov čerpadiel, ktoré sa líšia princípom činnosti, dopravovaným množstvom kvapaliny a ďalšími parametrami. Dôležitým parametrom každého čerpadla je *objemový prietok kvapaliny* – objem kvapaliny, ktorý čerpadlo dodá za jednotku času a *dopravná výška* – maximálna výška, do ktorej je čerpadlo schopné kvapalinu dopraviť. Rozdeľuje sa na *výšku nasávaciú*, meranú od hladiny čerpanej kvapaliny do stredu čerpadla a na *výšku výtlačnú*, meranú od stredu čerpadla k hranici, kam je čerpadlo schopné kvapalinu dopraviť. Pri výbere vhodného čerpadla treba brať do úvahy rad kritérií, najmä účel použitia, druh dopravovanej kvapaliny, jej fyzikálne a chemické vlastnosti, množstvo kvapaliny dopravované za časovú jednotku, pracovnú výšku, kontinuálnosť alebo diskontinuálnosť prevádzky, prostredie, v ktorom bude čerpadlo pracovať a samozrejme investičné a prevádzkové náklady.

Na obr. 13 je znázornené *piestové čerpadlo* s vratným pohybom piesta. Pri pohybe piesta doprava sa nasaje kvapalina z nasávacieho potrubia cez otvorený nasávací ventil do priestoru medzi nasávacím a výtlačným ventilom (výtlačný ventil je uzavretý). Pri ďalšom pohybe piesta sprava doľava sa tlakom kvapaliny uzavrie nasávací ventil a otvorí sa výtlačný ventil. Kvapalina sa vytláča do komory nad výtlačným ventilom a čiastočne už prejde do výtlačného potrubia. Keď ide piest znovu doprava, nasáva ďalšiu kvapalinu (výtlačný ventil uzavretý, nasávací otvorený). Súčasne s týmto pohybom vytláča do výtlačného potrubia kvapalinu, ktorá sa nachádza v spojovacej rúrke medzi priestorom nad výtlačným ventilom a zadnou komorou piesta. Piest teda pri dvoch pohyboch raz nasaje a dvakrát vytláča čerpanú kvapalinu, čiže čerpadlo nedávkuje kvapalinu rovnomerne, ale tá v potrubí pulzuje.

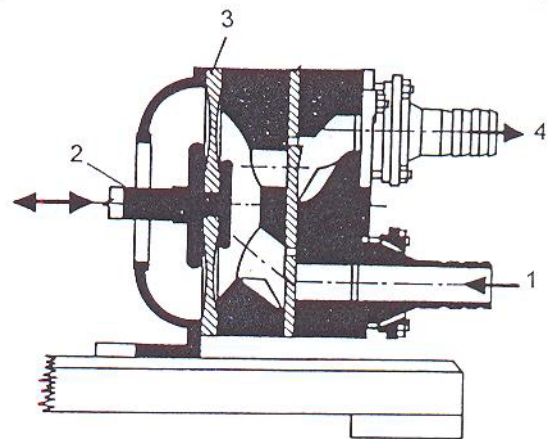
Na dopravu agresívnych alebo znečistených kvapalín sa používa *membránové čerpadlo* pracujúce na podobnom princípe ako piestové čerpadlo (obr. 14). Namiesto piesta je v ňom však umiestnená pružná oceľová membrána na povrchu zabezpečená ochrannou vrstvou proti korózii. Tá sa pri pohybe piesta doprava a doľava prehýba a zväčšuje alebo znižuje pracovný priestor. Jeho hlavnou výhodou je to, že kvapalina neprichádza do styku s piestom. (Používa sa napríklad pri čerpaní benzínu na karburáciu v automobiloch.)

Najpoužívanejším typom čerpadla v chemickom priemysle je *odstredivé čerpadlo*, ktoré využíva odstredivú silu otáčajúceho sa lopatkového kolesa (obr. 15). V špirálovej skrini 3 sa otáča lopatkové koleso 2. Do stredu kolesa ústí nasávacie potrubie 4 s dierovaným košom 6, ktorý je umiestnený na spodnej časti nasávacieho potrubia a bráni preniknutiu mechanických nečistôt. Špirálová skriňa 3 je priamo napojená na výtlačné potrubie 5 a pred spustením čerpadla sa musí úplne naplniť čerpanou kvapalinou (cez lievnik v hornej časti skrine). Pri vysokej rýchlosti otáčania lopatkového kolesa je kvapalina odstredivou silou odmetaná od stredu kolesa na steny skrine, čím vzniká vo výtlačnom potrubí pretlak a v strede lopatkového kolesa podtlak, ktorého účinkom sa kvapalina nasáva. Nasávacia a výtlačná výška je oproti piestovým čerpadlám síce menšia, ale dopravené množstvo kvapaliny je podstatne väčšie a prúd je plynulý.

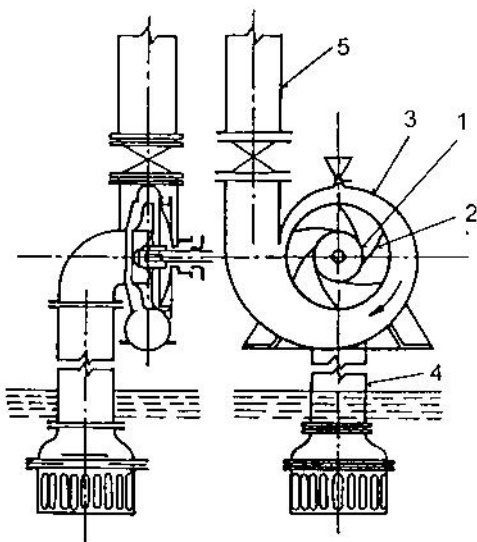
Na čerpanie veľmi viskózných samomastiacich kvapalín (olejov) je určené *zubové čerpadlo* (obr. 16). V tvarovanej komôrke sú umiestnené dve do seba presne zapadajúce ozubené kolieska. Poháňané je len jedno a pohyb prenáša na druhé. Kvapalina je dopravovaná v priestore, ktorý je uzavretý stenou komôrky a zubami na kolieskach. Čerpadlo je schopné vyvinúť veľký tlak a má výtlačnú výšku až 160 m. Používa sa napríklad v motoroch na pretláčanie oleja celým mazacím okruhom.



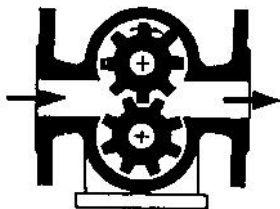
**Obr. 13.** Piestové čerpadlo  
 1 nasávaná kvapalina, 2 nasávací ventil, 3 výtlačný ventil,  
 4 piest, 5 vyláčaná kvapalina



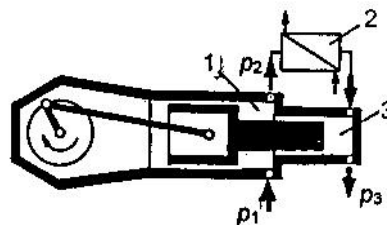
**Obr. 14.** Membránové čerpadlo  
 1 nasávaná kvapalina, 2 piest, 3 membrána, 4 vyláčaná kvapalina



**Obr. 15.** Odstredivé čerpadlo  
 1 ústie nasávacieho potrubia, 2 lopatkové koleso,  
 3 špirálová skriňa, 4 nasávacie potrubie,  
 5 výtlačné potrubie



**Obr. 16.** Zubové čerpadlo



**Obr. 17.** Dvojstupňový piestový kompresor  
 1, 3 kompresné komory, 2 chladiace zariadenie

### 3.1.3.3 Doprava plynov

Stroje na dopravu plynov pracujú na podobných princípoch a sú podobne konštruované ako čerpadlá na dopravu kvapalín. Na rozdiel od kvapalín sú plyny stlačiteľné, takže objemový prietok plynu závisí aj od tlaku. S tým súvisí i ďalšia osobitosť dopravy plynov – zvyšovanie ich teploty pri kompresii, a preto treba rátať i s ich chladením, najmä pri vysokých tlakoch. Najčastejšie prepravovaným plynom v chemickej výrobe je vzduch. V chemickom závode sa tlakový vzduch rozvádza takmer do všetkých prevádzok, podobne ako podtlakový vzduch. Z ostatných plynov sa často používa tlakový dusík ako inertný plyn vo výrobách, kde sa nemôže použiť vzduch. Ostatné plyny majú už špecifické určenie súvisiace priamo s uskutočňovanými chemickými reakciami.

Zariadenia vytvárajúce pretlak plynu sa rozdeľujú podľa dosahovaného tlaku na ventilátory (do 100 kPa), dúchadlá (100 až 300 kPa) a kompresory (0,3 až 100 MPa).

Ventilátory sa používajú na dopravu veľkých množstiev plynu pri malých pretlakoch. Používajú sa napríklad tam, kde treba rýchlo vymieňať vzduch alebo zabezpečiť jeho dostatočne silný pohyb. Využívajú sa na vetranie miestností a veľkých prevádzkových hál, v horúcovzdušných sušiarňach. Podľa konštrukcie sa rozlišujú dva typy. *Axiálne (osové) ventilátory*, ktoré sú konštruované na spôsob lietadlovej vrtule, sa uplatňujú prakticky len pri vetraní prevádzok, pretože vyvíjajú len malý pretlak. *Radiálne ventilátory* pracujú na princípe odstredivej sily a svojou konštrukciou sa podobajú odstredivým čerpadlám na kvapaliny. Zabezpečujú vyšší pretlak.

Vysokootáčkové *odstredivé kompresory* nazývané aj *turbokompresory* majú na jednej spoločnej osi v presne vytvarovaných komorách uložených niekoľko lopatkových kolies s postupne sa zmenšujúcim priemerom. Stláčaný plyn prechádza turbokompresorom od väčších priemerov k menším a jeho tlak postupne stúpa. Medzi jednotlivými stupňami sa plyn ochladzuje. Bývajú šesťstupňové až dvanásťstupňové s frekvenciou otáčania až  $12\,000\text{ min}^{-1}$  a najväčšie z nich sú schopné vyvinúť tlak až 30 MPa.

Na vyvinutie najvyšších tlakov plynov, ktoré vedú až k ich skvapalneniu, sa používajú *piestové kompresory* (obr. 17). Pracujú v niekoľkých stupňoch, medzi ktorými je komprimovaný plyn chladený. Piesty musia byť dobre utesnené a dobre mazané. Dvojstupňové kompresory sa používajú na stlačenie plynu asi na 5 MPa, na dosiahnutie tlakov potrebných na skvapalnenie plynov (rádovo 100 MPa) sa konštruujú až šesťstupňové kompresory.

Na vytváranie zníženého tlaku, čiže vákua, sa používajú vývevy. Najrozšírenejšou vývevou v chemických prevádzkach je *rotačná vodokružná výveva*, ktorá sa používa napríklad na nasávanie kvapalín, filtráciu na nučiach a podobne. Jej výkon závisí nielen od frekvencie otáčok, ale aj od teploty vody; čím je voda studenšia, tým nižší tlak možno dosiahnuť. Jej veľkou prednosťou je to, že voda pohlcuje a odnáša veľkú časť škodlivín, ktoré môže nasávaný vzduch so sebou prinášať. Pri teplote vody  $10\text{ °C}$  je schopná dosiahnuť tlak asi 3 kPa, čo pre bežnú chemickú prevádzku úplne stačí.

Na dosiahnutie vysokého vákua sa používa *rotačná olejová výveva*, ktorá je naplnená olejom. Je schopná dosiahnuť vákuum až okolo  $1 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ . Používa sa však takmer výhradne v laboratóriách.

### 3.1.4 Rozdeľovanie heterogénnych sústav

V chemických výrobách sa často stretávame s heterogénnymi sústavami. Sú to zmesi zložené z dvoch fáz, jedna z nich je *spojitá (kontinuálna)*, označuje sa aj ako *disperzné prostredie* alebo *dispergovadlo* a v nej je rozptýlená *dispergovaná fáza*. Podľa skupenstva dispergovadla rozoznávame plynné a kvapalné heterogénne sústavy. Rozdelenie podľa skupenstva dispergovanej fázy je uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Rozdelenie heterogénnych sústav

Spojité fáza	Dispergovaná fáza		
	<i>tuhá</i>	<i>kvapalná</i>	<i>plynná</i>
<i>kvapalná</i>	suspénzia	emulzia	pena
<i>plynná</i>	prach, dym	hmla	–

Poznámka: Zmesi plynov sú vždy homogénne.

#### 3.1.4.1 Filtrácia

Táto operácia sa používa na oddeľovanie tuhých častíc z plynu alebo z kvapaliny. Heterogénna sústava sa vedie cez vrstvu pórovitého materiálu – *filter*, ktorý prepustí tekutinu (ak ide o kvapalinu, nazýva sa *filtrát*) a častice tuhej látky zadrží ako tzv. *filtračný koláč*.

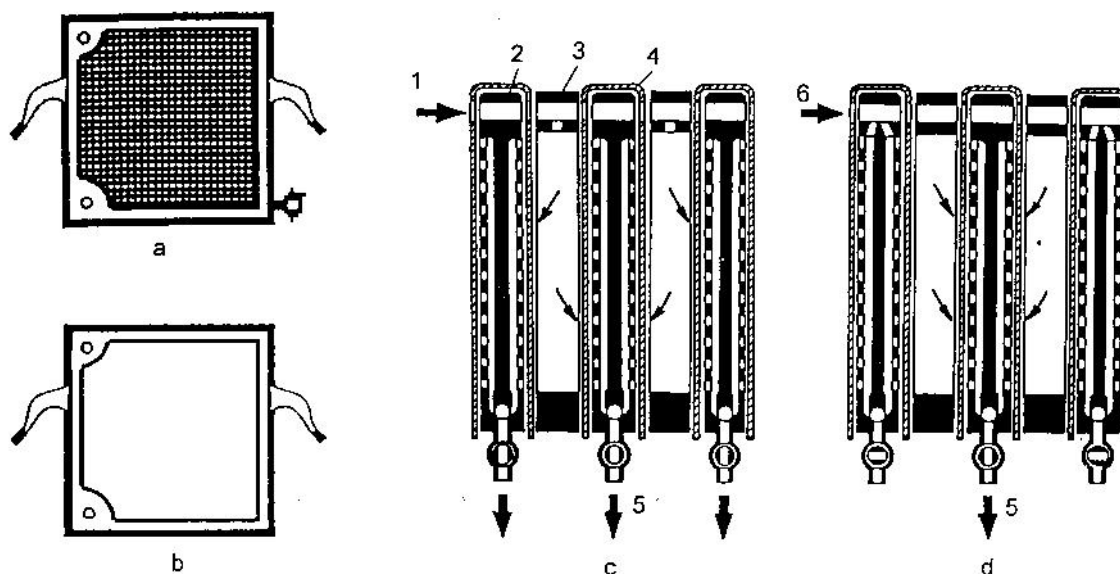
Suspénzia môže filtračnou vrstvou pretekať samospádom, môže sa pretláčať tlakom pôsobiacim na suspenziu (tlaková filtrácia), presávať pomocou vákua vytvoreného za filtrom (vákuová filtrácia), alebo pretláčať pôsobením odstredivej sily (filtračné odstredivky). Filtrácia pri prietoku samospádom je pomalá, pretože sa pri nej dosahujú malé prietokové rýchlosti. Na zvýšenie intenzívosti filtrácie je potrebná veľká filtračná plocha, preto sa v priemyselných prevádzkach prakticky nepoužíva, využíva sa iba pri úprave vody.

Veľmi často filtrovanými suspenziami v chemických prevádzkach sú suspénzie zložené z materského lúhu a kryštálov. Pri ich filtrácii ostáva na povrchu kryštálov tenký film materského lúhu. Aby sa ho filtračný koláč zbavil, po filtrácii sa ešte premýva malým množstvom čistého rozpúšťadla.

Jedným z najjednoduchších používaných filtračných zariadení je *nuča*. Je to nádrž so sitovým dnom, na ktorom je uložený filtračný materiál, ktorým je filtračná plachtička – husto tkaná odolná tkanina, alebo pórovitý keramický materiál. Suspénzia môže byť pretláčaná alebo odsávaná. Keď filtračný koláč dosiahne určitú hrúbku, prívod suspénzie sa zastaví, kryštály sa premyjú a ručne vyberú. Toto zariadenie teda pracuje periodicky.

*Sviečkový filter* je tvorený niekoľkými tzv. sviečkami, ktorými sú buď z kovu zhotovené dierované rúrky potiahnuté filtračnou plachtičkou alebo sú to rúrky zhotovené z pórovitého materiálu. Suspénzia sa pretláča z vonkajšej strany sviečok, filtrát preteká dovnútra a odvádza sa. Filtračný koláč sa usadzuje na povrchu sviečky. Keď dosiahne určitú hrúbku, odstráni sa prúdom čistej kvapaliny. Používajú sa na čistenie kvapalín od malého množstva tuhých nečistôt, napríklad na filtráciu roztavenej síry pri výrobe kyseliny sírovej, či na filtráciu kvasiniek z piva.





**Obr. 18.** Kalolis

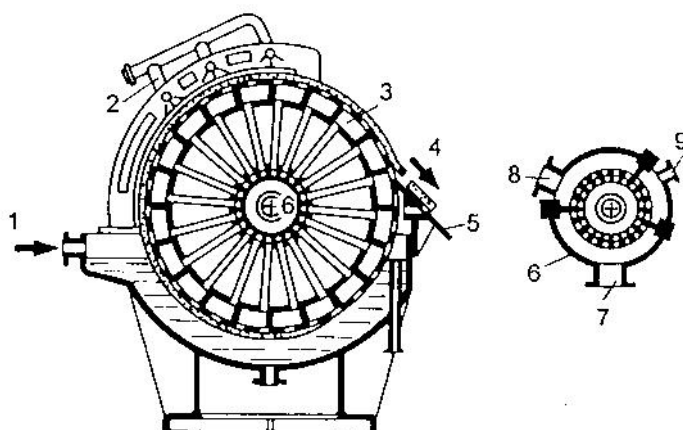
*a* doska, *b* rám

úsek zloženého kalolisu: *c* pri napĺňaní suspenziou, *d* pri premývaní čistým rozpúšťadlom

*1* vstup suspenzie (prvým kanálom), *2* doska, *3* rám, *4* filtračná plachtička,

*5* výpustné otvory (pri premývaní je otvorený len každý druhý),

*6* vstup čistého rozpúšťadla (druhým kanálom)



**Obr. 19.** Vákuový bubnový filter

*1* vstup suspenzie, *2* prívod čistého rozpúšťadla,

*3* sekcie bubna, *4* filtračný koláč, *5* stierací nôž,

*6* rozdeľovacia hlava,

*7*, *8* pripojenie na zdroj vákua, *9* pripojenie na

tlakový vzduch

Oveľa výkonnejším filtračným zariadením na filtráciu suspenzií napr. v pivovaroch, cukrovaroch a v mnohých organických výrobách je filtračný rámový lis, čiže *kalolis* (obr. 18). Skladá sa zo štvorcových platní a rámov z liatiny alebo ocele so stranou asi 1 m a širokých asi 15 cm zavesených striedavo na dvoch vodorovných tyčiach. Platne sú po oboch stranách zvislo ryhované, aby po nich mohol stekať filtrát do spodných výstupných otvorov. Platne aj rámy majú v obidvoch horných rohoch po jednom otvore, takže po pritlačení platní a rámov k sebe sa vytvoria dva súvislé kanály. Z jedného odbočujú spojovacie kanáliky dovnútra

rámov, z druhého dovnútra platní k obidvom ryhovaným stenám. Prvým spojovacím kanálom sa privádza filtrovaná suspenzia, druhým pri premývaní filtračného koláča čisté rozpúšťadlo. Pred filtráciou sa platne po obidvoch stranách ručne obalia filtračnou plachtickou, v ktorej sú urobené otvory na spojovacie kanály. Po zostavení sa platne a rámy pritlačia pevne k sebe hydraulicky alebo mechanicky (odtiaľ slovo *lis* v názve). Pri filtrácii sa suspenzia privádza do rámov, pričom sa tuhá fáza zadrží na plachtických a filtrát steká po ryhovaných povrchoch dosiek do výpustných otvorov. Po úplnom zaplnení rámov filtračným koláčom sa prívod suspenzie uzavrie a koláč sa premyje čistým rozpúšťadlom. Potom sa tlak kalolisu uvoľní, platne a rámy sa od seba odtrhnú a filtračný koláč sa vyberie.

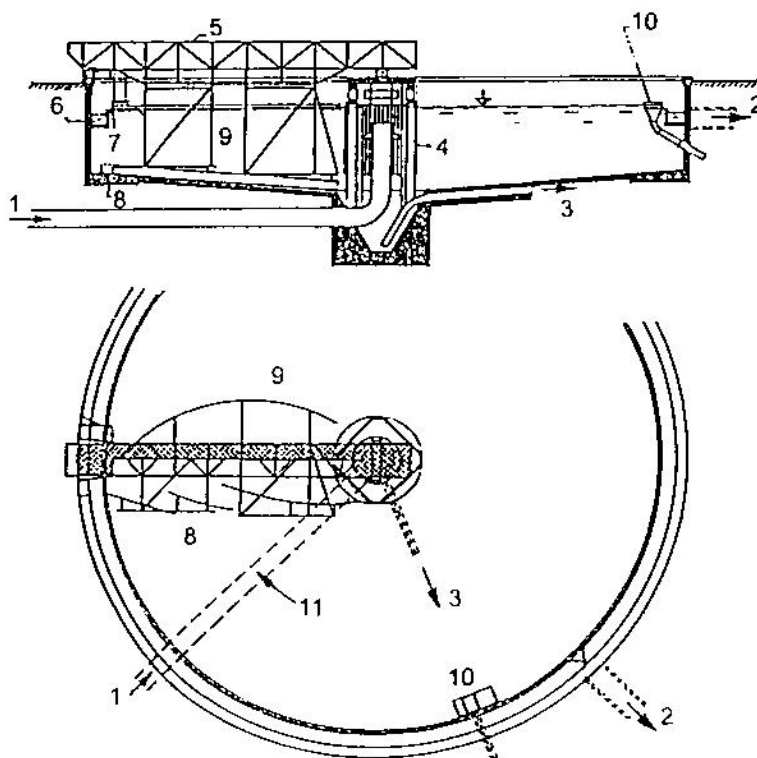
Na filtráciu suspenzií obsahujúcich veľký podiel tuhej fázy (napríklad po kryštalizácii) sa používa *vákuový bubnový filter* (obr. 19). Je to bubon z dierovaného plechu s priemerom až 3,5 m s horizontálne uloženou osou, pokrytý filtračnou plachtickou. Zvnútra je rozdelený na dvadsať sekcií pripojených v strede bubna na tzv. rozvádzaciu hlavu, ktorá jednotlivé sekcie postupne prepája na vákuum a tlakový vzduch a ktorou sa odvádza aj filtrát. Bubon je asi do jednej tretiny ponorený do žľabu naplneného suspenziou. Tie sekcie, ktoré sú ponorené, sú zapojené na vákuum. Odsáva sa cez ne filtrát a na ich povrchu sa zachytáva filtračný koláč. Bubon sa pomaly otáča. Po vynorení zo suspenzie sa filtračný koláč najprv premýva, potom suší prúdom vzduchu, pričom sú príslušné sekcie stále pripojené na vákuum. V poslednej fáze sa zapojí fúkanie tlakového vzduchu a filtračný koláč sa z filtračnej plachticky odfúkne alebo mechanicky zoškriabe.

*Rukávový filter* sa používa na oddeľovanie veľmi jemných tuhých častíc z plynov. Je zhotovený z valca z dierovaného plechu, na ktorom je natiahnutý rukáv z filtračnej tkaniny. Plyn sa privádza z vonkajšej strany a usadený prach sa odstraňuje mechanickým otriasaním. Obvykle ich býva použitých viacero vedľa seba, bývajú pri tom umiestnené v komore so spoločným prívodom a odvodom plynu a odberom prachu.

#### 3.1.4.2 Usadzovanie

Pri usadzovaní (sedimentácii) sú zložky heterogénnej sústavy oddeľované od seba účinkom gravitačnej sily. Zložky heterogénnej zmesi možno usadzovaním rozdeliť vtedy, ak majú dostatočne veľký rozdiel hustôt a majú dostatočnú veľkosť dispergovaných častíc. Veľmi malé častice sa v dôsledku Brownovho pohybu neusadzujú vôbec. Dajú sa tak oddeľovať tuhé častice od kvapaliny i plynu a rozdeľovať aj emulzie. Usadzovanie je pomerne málo účinné. Používa sa väčšinou iba ako prvý stupeň čistenia pred inými, účinnejšími zariadeniami.

*Usadzovače* sa používajú na oddeľovanie tuhých častíc od kvapalín. Sú to jednoduché nádrže s veľkou usadzovacou plochou a pomerne malou výškou. Najznámejším typom, používaným napríklad pri čistení odpadových vôd, je tzv. *Dorrov kruhový usadzovač* (obr. 20). Je to plytká kruhová betónová nádrž s priemerom niekoľko metrov, ktorej dno sa mierne zvažuje do stredu. Do nádrže sa plynulo privádza suspenzia a pomaly sa v nej otáča hrablo (jedna otáčka za niekoľko minút), ktoré zhŕňa usadený kal do stredovej kalovej jamy. Odkalená voda potom prepadá cez okraj usadzovača.



**Obr. 20.** Dorrov kruhový usadzovač

1 prítok znečistenej vody, 2 odtok vyčistenej vody, 3 odťah kalu, 4 hrablice, 5 pohyblivý most, 6 zberný žľab, 7 ponorená stena, 8 zhrabovač kalu, 9 zhrabovač plávajúcich látok, 10 šachta na plávajúce látky, 11 pohyb mosta

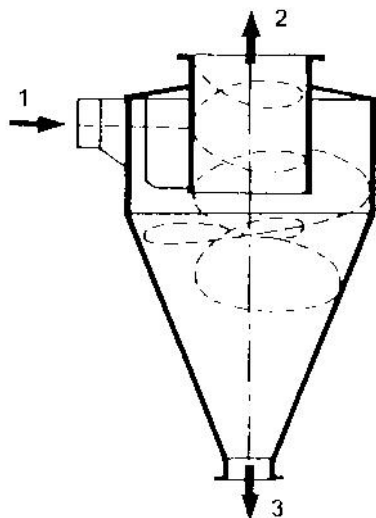
### 3.1.4.3 Odstredovanie

Oddeľovanie účinkom odstredivej sily je podstatne účinnejšie ako oddeľovanie účinkom gravitačnej sily, pretože možno vyvinúť odstredivé zrýchlenie dosahujúce až niekoľkotisícnásobok gravitačného zrýchlenia.

*Cyklóny (aerocyklóny) a hydrocyklóny* (obr. 21) sú zariadenia, ktoré sa používajú na čistenie kvapalín a plynov od tuhých nečistôt. Odstredivé zrýchlenie sa v nich vyvíja tak, že tekutina sa vháňa tangenciálne do hornej časti nepohyblivej valcovitej nádoby, kde na kruhovej stene nadobudne prudkú rotáciu. Na tuhé častice pôsobí odstredivá sila, ktorá ich vrhá na steny nádoby, po ktorých kľžu nadol k otvorenému výpustnému otvoru. Tekutina prúdi bližšie k osi otáčania a nakoniec odchádza nahor rúrou umiestnenou v osi cyklónu. Cyklóny sú schopné odstrániť viac ako 90 % tuhých nečistôt z tekutiny. Na zvýšenie účinnosti sa často spájajú do batérií.

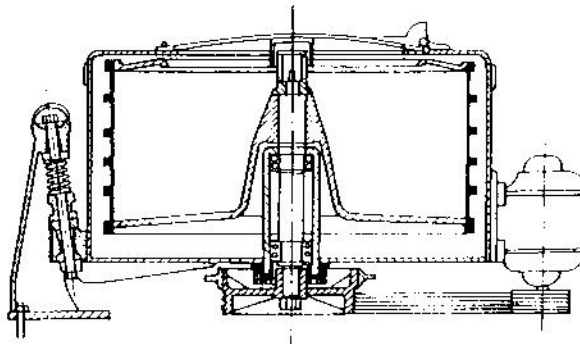
*Odstredivky (centrifúgy)* sa používajú na rozdeľovanie suspenzií aj emulzií. Odstredivé zrýchlenie sa v nich vyvíja rýchlou rotáciou bubna odstredivky, ktorá uvedie do kruživého pohybu aj ich náplň. V priemyselnej praxi sa používa veľký počet rôznych typov odstrediviek. Môžu pracovať kontinuálne aj diskontinuálne, os bubna môže byť horizontálna i vertikálna. Princíp odstredovania je však pri všetkých typoch rovnaký.

*Bubnová filtračná odstredivka* (obr. 22), určená napríklad na oddelenie kryštálov od materského lúhu, má rotujúci bubon z dierovaného plechu potiahnutý zvnútra filtračnou plachtickou. Uložený je do nepohyblivej valcovej skrine. Filtračný koláč ostáva v bubne,

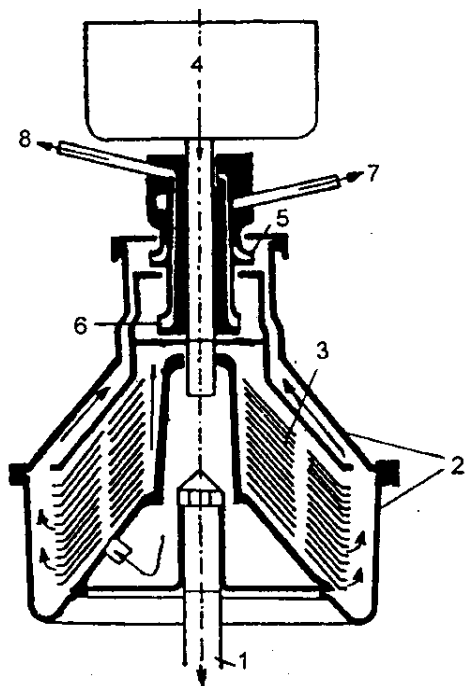


**Obr. 21.** Aerocyklón

1 vstup znečisteného plynu,  
2 výstup vyčisteného plynu,  
3 odpad tuhých nečistôt



**Obr. 22.** Bubnová filtračná odstredivka



**Obr. 23.** Tanierová odstredivka

1 hriadeľ poháňaný vysokootáčkovým motorom,  
2 dvojplášťový bubon v tvare obráteného lievika, 3 taniere, 4 zásobník,  
5 zberací otvor pre kvapalinu s väčšou hustotou,  
6 zberací otvor pre kvapalinu s menšou hustotou,  
7 výtoková rúrka pre kvapalinu s väčšou hustotou,  
8 výtoková rúrka pre kvapalinu s menšou hustotou

filtrát prechádza do plášťa. *Usadzovacia odstredivka* nemá dierkovaný bubon. Vyčírená kvapalina sa sústreďuje v strede bubna, tuhá zložka na jeho stenách.

Na rozdeľovanie jemných suspenzií, resp. emulzií, v ktorých sa hustota dispergovanej fázy len málo odlišuje od hustoty disperznej fázy sa používa *separačná tanierová odstredivka* (obr. 23). Takým prípadom je napríklad mlieko, v ktorom je emulgovaný tuk vo vodnej fáze, alebo jemné suspenzie kvasníc vo vode.

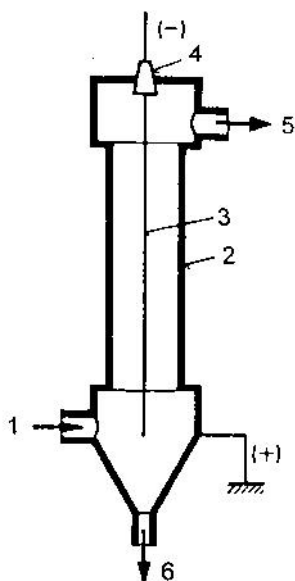
Dvojplášťový bubon 2 v tvare obráteného lievika je pevne spojený s osou 1 poháňanou vysokootáčkovým motorom. Dovnútra bubna, t. j. medzi hornú a dolnú šikmú stenu bubna, sú namontované taniere 3 s takým sklonom k osi zariadenia, ktorý sa zhoduje so sklonom plášťov bubna, t. j. 30 až 40°. Tanierov býva až 100 a sú od seba vzdialené menej ako 1 mm. V polovici polomeru tanierov sú otvory (vo všetkých tanieroch na rovnakom mieste), takže vytvárajú akýsi kanál, ktorým môže prúdiť kvapalina zospodu nahor, a to z jedného taniera na najbližší vyšší tanier. Ďalšie otvory sú v šikmom plášti spodného kužeľa, priamo oproti otvorom v tanieroch. Pri chode odstredivky sa otáča celý dvojkužeľový bubon s vmontovanými taniermi a kužeľový priestor pri konci osi, bez pohybu zostáva iba horná časť (na obrázku vyplnená čiernou farbou) so zberačmi 5 a 6 a zásobník 4. Bubon odstredivky má frekvenciu otáčania 5 000 až 10 000 min<sup>-1</sup>.

Jemná emulzia (napr. mlieko) steká zo zásobníka 4 samospádom do kužeľového priestoru pri konci osi a za plného chodu odstredivky sa stále vytláča tlakom stĺpca kvapaliny zo zásobníka otvormi v šikmej stene do priestoru s taniermi. Otvormi v tanieroch sa vytláča stále nahor, kým priestor s taniermi medzi obidvoma kužeľmi úplne nevyplní. Sklon tanierov 30° smerom nadol spôsobuje, že odstredivá sila sa uplatňuje tak, že pritláča ťažšie častice suspenzie, resp. emulzie ku spodnej strane tanierov a pomaly ju tlačí šikmo nadol k okrajom tanierov. Jemné častice vytvoria na spodnej strane tanierov tenký film s hrúbkou niekoľko desiatín milimetra, ktorý sa pomaly pohybuje k okraju. Z okrajov tanierov sa film odmetáva na kolmú stenu medzi obidvoma kužeľmi.

Princípom rozdelenia je teda to, že iba častice s väčšou hustotou sú ovplyvňované odstredivou silou rotácie, kým zvyšná kvapalina, s menšou hustotou, stúpa bez ohľadu na rotáciu tanierov nahor. Odmetané častice postupujú najprv po kolmej, potom po šikmej stene horného kužeľa nahor, dostanú sa do zberacích otvorov 5 a výtokovou rúrkou 7 opúšťajú priestor odstredivky. Kvapalina s menšou hustotou stúpa ku zberaču 6 a vyteká rúrkou 8. Celý dej v odstredivke prebieha kontinuálne.

#### 3.1.4.4 Oddeľovanie v elektrickom poli

V silnom elektrostatickom poli sa plyn ionizuje a vzniknuté ióny sa pohybujú smerom k opačne nabitkej elektróde. Tento jav sa využíva v *elektrostatickom odlučovači (elektrofiltri)* znázornenom na obr. 24. Plyn prechádza silným elektrostatickým poľom medzi dvoma elektródami, pričom katóda má v porovnaní s anódou veľmi malý povrch. Napätie jednosmerného prúdu medzi elektródami je 25 až 75 kV. V blízkosti katódy, kde je v dôsledku jej malého povrchu elektrostatické pole najsilnejšie, sa plyn ionizuje. Vzniknuté anióny sa pohybujú k anóde, pričom sa zrážajú s čistočkami prachu, ktorým odovzdávajú svoj záporný náboj. K anóde sa potom pohybujú nabité zrnká prachu, na jej povrchu sa vybijú a padajú nadol do výstupného otvoru. V takýchto zariadeniach možno odstraňovať častice menšie ako 1 μm, dajú sa použiť za sucha i na oddeľovanie jemných kvapiek strhnutých plynom a tiež na úpravu horúcich, vlhkých i agresívnych plynov. Ich účinnosť je veľmi vysoká, až 99 %.



**Obr. 24.** Elektrostatický odlučovač

- 1 vstup znečisteného plynu,
- 2 kovový plášť nabitý kladne a uzemnený,
- 3 záporne nabitá elektróda,
- 4 izolátor,
- 5 výstup vyčisteného plynu,
- 6 odpad prachu

### 3.2 Tepelné operácie

Takmer vo všetkých chemických prevádzkach sa v niektorej fáze technologického postupu privádza alebo odvádza teplo. Je to napríklad ohrev surovín pred reakciou, chladenie reakčných produktov, ohrievanie alebo chladenie reaktorov počas reakcie, prívod tepla do odpariek, destilačných zariadení, sušiarňí, či chladenie kryštalizačných zariadení.

Prenos tepla sa môže uskutočňovať *vedením* (kondukciou), *prúdením* (konvekciou) a *sálaním* (radiáciou). Z uvedených spôsobov prenosu tepla je najefektívnejším prúdenie. V praxi sa zvyčajne uplatňujú všetky tri druhy súčasne.

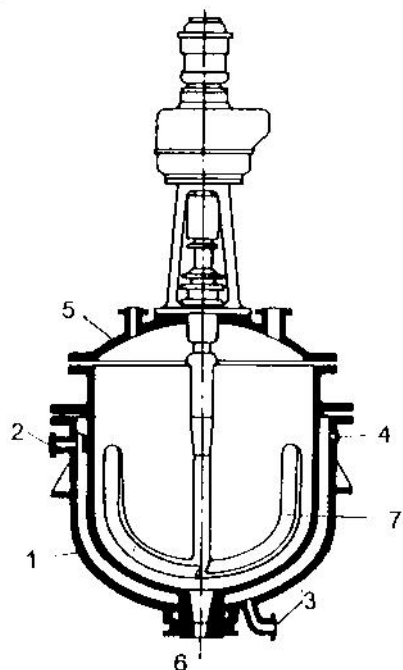
Teplo sa získava predovšetkým z priamych zdrojov spaľovaním kvapalného, tuhého alebo plynného paliva alebo v peciach vyhrievaných elektrickým prúdom. V nich sa na požadovanú teplotu vyhrievajú buď teplonosné médiá (nepriamy ohrev), ktoré v ďalšej časti technologického zariadenia odovzdávajú toto teplo zohrievanej látke alebo sa v nich vyhrievajú priamo reaktanty (priamy ohrev). Ďalším zdrojom je využívanie tepla odchádzajúcich horúcich produktov.

Najpoužívanejším teplonosným médiom v chemickom priemysle je nasýtená vodná para. Využíva sa na ohrev látok do 200 °C. Často sa pri tom využíva len jej kondenzačné teplo. Pri ohrievaní prchavých kvapalín s teplotou varu do 100 °C sa využíva horúca voda, na opatrné ohrievanie na vysoké teploty sa používajú minerálne oleje, prípadne zmes difenyloxydu a difenyly, tzv. dowtherm. V špeciálnych prípadoch sa ako nosiče tepla používajú tavené kovy ako napr. ortuť, sodík, zmes sodíka a draslíka, ktoré sú použiteľné do teploty 500 °C. Na chladenie sa používa vzduch, studená voda, na teplotu nižšiu ako 0 °C sa často používajú roztoky solí (NaCl, CaCl<sub>2</sub>), ktoré tuhnú pri nízkych teplotách.

Pri konštrukcii zariadení používaných na výmenu tepla je dôležité, aby umožnili čo najlepší prestup tepla. Preto je potrebné výmenníky tepla navrhovať tak, aby sa v nich dosiahla veľká styčná plocha medzi teplonosným médiom a vyhrievanou, resp. chladenou

látkou a treba na ich zhotovenie použiť materiál, ktorý má dobrú tepelnú vodivosť. Druhá podmienka sa však nedá vždy dodržať, pretože napríklad pri vysokých pracovných teplotách musí byť zariadenie zhotovené zo žiaruvzdorných materiálov, ktorých tepelná vodivosť je veľmi nízka.

Na využitie tepla horúcich spalných plynov sa používajú zariadenia regeneračného alebo rekuperačného typu. Pri *regeneračnom* procese odovzdávajú horúce spaliny svoje teplo žiaruvzdornej výmurovke a výplni regeneračnej komory. Po jej vyhriatí sa prepne chod spalín do druhej regeneračnej komory a vyhriatou komorou sa nechá prechádzať vzduch alebo plyn vedený do procesu. Vyhriate steny a výplň komory odovzdávajú teraz naakumulované teplo prechádzajúcim plynom. Toto zariadenie sa dá použiť i na využitie chladu produktov s veľmi nízkymi teplotami. Využitie tepla v *rekuperačnom* zariadení sa uskutočňuje cez steny susediacich kanálov, v ktorých súprúdovo alebo protiprúdovo prechádzajú spaliny a privádzaný vzduch alebo plyn. Na rozdiel od regenerátora pracujú teda kontinuálne. Ich tepelná účinnosť je však menšia, pretože sú zhotovené z málo tepelne vodivých žiaruvzdorných materiálov.



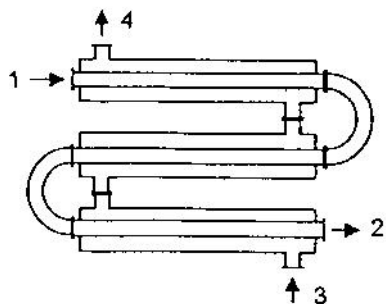
**Obr. 25.** Duplikátor

- 1 dvojité plášť, 2 vstup teplotného média,
- 3 výstup teplotného média,
- 4 odvzdušňovací ventil, 5 veko,
- 6 výpustný otvor kotla, 7 kotvové miešadlo

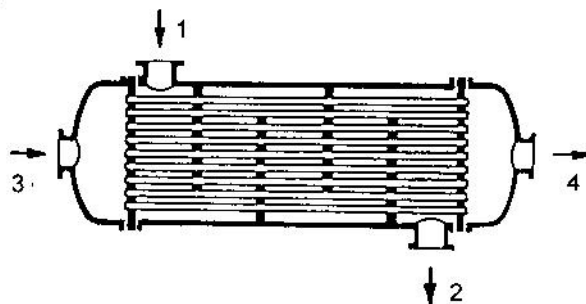
Kvapaliny v nádobách sa zohrievajú alebo chladia pomocou zabudovaných *rúrkových hadov* ponorených do kvapaliny. Ak nemožno obsah nádoby zohrievať alebo chladíť zvnútra, zohrieva sa cez steny nádoby zvonka. Jeden z možných spôsobov konštrukcie je ohrev pomocou dvojitého plášťa, ako napríklad v takzvanom *duplikátore* (obr. 25). Jeho funkcia je univerzálna. Môže slúžiť na prípravu roztokov, ako destilačný kotol, na odparovanie, ako kryštalizátor, umožňuje i vykonávanie mnohých chemických reakcií prebiehajúcich pri normálnej teplote, pri určitej teplote, pri teplote varu rozpúšťadla alebo za studena pri chladení vodou alebo soľankou (nasýtený vodný roztok chloridu sodného) pri teplotách pod bodom mrazu. Odoláva aj slabému pretlaku alebo podtlaku. Duplikátor je oceľový alebo liatinový kotol, podľa potreby smaltovaný alebo z nerezovej ocele. Má guľaté dno

s výpustným otvorom pri dne a veko, ktoré je pevne pripevnené ku kotlu. Teleso kotla má dvojité plášť 2 (odtiaľ pochádza názov duplikátora) s otvormi na prívod a odvod teplotného média. Kvapalné teplotné médium sa privádza do dvojitého plášťa otvorom 1 a odvádza sa rúrkou 3. Stredom veka prechádza os tzv. kotvového miešadla, ktoré svojím tvarom opisuje dno kotla. Miešadlo je poháňané elektromotorom umiestneným v hlave duplikátora. Vo veku kotla sú otvory na pripojenie ďalších prvkov zariadenia: prívod rozpúšťadla, pripojenie spätného chladiča, prívod tuhých látok, snímač teploty, prielez na čistenie kotla a podobne. Používajú sa duplikátory s objemom od 250 do 10 000 dm<sup>3</sup>. Obsah duplikátora sa zohrieva horúcou vodou, vodnou parou, na vyššie teploty napríklad minerálnymi olejmi, chladí sa vodou alebo soľankou.

Medzi najrozšírenejšie výmenníky tepla v chemickom priemysle patria *rúrkové výmenníky* tepla. Skladajú sa z rúrok uložených v plášti, pričom jedna tekutina prúdi v rúrkach a druhá okolo rúrok. Rúrky môžu byť hladké, prípadne rebrované. Najjednoduchšie sú výmenníky typu „rúrka v rúrke“ (obr. 26). Vysoké tepelné výkony sa zabezpečujú v kotlových výmenníkoch tepla, ktoré sa v rôznych modifikáciách môžu využívať na viaceré účely. Na obr. 27 je znázornená modifikácia používaná ako *kondenzátor* pár. Ležatý oceľový valec má dve dná, v ktorých je zavalcované veľké množstvo tenkostenných rúrok. Do rúrok sa privádza studená voda ľavým horizontálnym prívodom a odteká výstupom v protiľahlom dne valca. Para vstupuje horným otvorom vľavo kolmo na rúrky a pomocou zabudovaných priečok sa vedie tak, aby jej dráha medzi chladnými rúrkami bola čo najdlhšia. Spodným otvorom vpravo kondenzát odteká. Princíp takéhoto zariadenia je jednoduchý, jeho výroba je však technicky veľmi náročná, pretože upevnenie rúrok v dnách valca je problematické. Vzhľadom k tepelnej dilatácii rúrok v dôsledku veľkého rozdielu teplôt môže dôjsť v mieste pripojenia rúrok k dnám k porušeniu tesnosti.



**Obr. 26.** Výmenník tepla typu „rúrka v rúrke“  
1 vstup a 2 výstup ohrievanej, resp. chladenej kvapaliny, 3 vstup a 4 výstup teplotného média



**Obr. 27.** Rúrkový kondenzátor  
1 vstup pary,  
2 výstup skondenzovanej kvapaliny,  
3 vstup chladiacej kvapaliny  
4 výstup chladiacej kvapaliny



### 3.3 Difúzne operácie

Difúzia je schopnosť mikročastíc (atómov, iónov, molekúl, miciel, ...) v dôsledku neusporiadaného tepelného pohybu prechádzať samovoľne z miesta s vyššou koncentráciou na miesto s nižšou koncentráciou. Pri styku dvoch fáz môže difúziou látka prechádzať z jednej fázy do druhej. Podmienkou je rozdiel koncentrácií látky v oboch fázach. Prestup látky difúziou môže prebiehať vo všetkých troch skupenstvách, pričom najrýchlejšie prebieha difúzia v plynnom a najpomalšie v tuhom skupenstve. Prestup látky difúziou sa uplatňuje predovšetkým v nepohybujúcich sa fázach. V pohybujuúcich sa fázach sa uplatňuje aj prestup látky konvekciou (prúdením), ktorý je obvykle intenzívnejší.

Medzi difúzne operácie sa zaraďujú rozdeľovacie metódy využívané na rozdeľovanie homogénnych zmesí, ako napríklad destilácia, rektifikácia, absorpcia, adsorpcia, výmena iónov, extrakcia, ale aj vylúhovanie, sušenie, kryštalizácia atď.

#### 3.3.1 Destilácia a rektifikácia

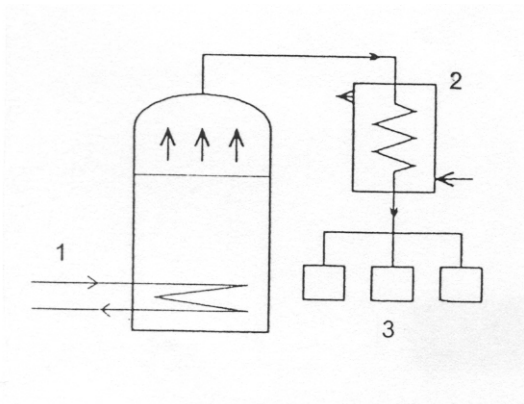
Destilácia a rektifikácia sú difúzne operácie, ktoré sa používajú na rozdelenie kvapalných zmesí látok s rôznou teplotou varu, pričom sa využíva skutočnosť, že pri prechode časti zmesi zo skupenstva kvapalného do skupenstva plynného majú pary iné zloženie ako pôvodná kvapalina, s ktorou sú v rovnováhe. Skvapalnením pár sa získajú zmesi obohatené o prchavejšiu zložku, zostávajúca kvapalná fáza sa o ňu ochudobňuje. Opakovaním tohto postupu možno v niektorých prípadoch získať až čistú zložku. Skvapalnené pary sa nazývajú *destilát* a neodparená kvapalina *destilačný zvyšok*.

*Jednoduchá destilácia* slúži len na hrubé oddelenie dvoch zložiek zo zmesi kvapalín s rôznou prchavosťou. Rozdelenie je tým dokonalejšie, čím väčší je rozdiel v teplotách varu oboch zložiek. Pri tejto destilácii sa vzniknuté pary odvedú a skondenzujú, takže už neprídu do styku s vriacim roztokom. *Rektifikácia* (opakovaná, resp. zložitá destilácia) slúži na dokonalejšie oddelenie zmesí dvoch kvapalín s pomerne blízkymi teplotami varu, prípadne na rozdeľovanie zmesí viacerých kvapalín. Pri rektifikácii sa vždy určitá časť kvapalného destilátu privádza späť ako spätný tok do rektifikačnej kolóny. Tak nastáva nová výmena látky a tepla, čo zvyšuje účinok rozdeľovania.

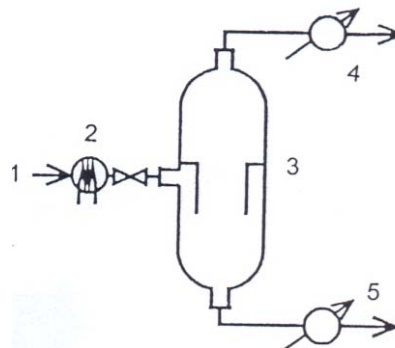
Jednoduchá destilácia realizovaná ako prerušovaný (diskontinuálny) proces sa nazýva *diferenciálna* alebo *frakčná destilácia*. Zariadenie, v ktorom sa uskutočňuje (obr. 28), sa skladá z destilačného kotla (varáka), chladiča destilátu (kondenzátora) a zberných nádrží destilátu. Zmes kvapalín sa vo varáku privedie do varu, pary postupujú do chladiča, kde skondenzujú. Kondenzát sa odvádza postupne do niekoľkých zberačov. Na začiatku destilácie tvorí destilát prevažne prchavejšia zložka a zachytáva sa ako prvá *frakcia*. V ďalšom priebehu destilácie koncentrácia prchavejšej zložky v destiláte, podobne ako v destilačnom zvyšku, klesá. Preto je výhodné odoberať destiláty (frakcie) oddelene, vždy v určitom rozsahu koncentrácií.

Jednoduchá destilácia sa môže realizovať i ako nepretržitý (kontinuálny) proces. Vtedy sa nazýva *rovnovážna destilácia*. Pri nej sa vriaca zmes kvapalín nastrekuje cez redukčný ventil do separátora, v ktorom sa rozdelí na paru a kvapalinu. Para odchádza

vrchom separátora cez odlučovač kvapiek do kondenzátora a ďalej do zásobníka destilátu. Destilačný zvyšok vyteká zo spodnej časti separátora (obr. 29).



**Obr. 28.** Schéma diferenciálnej destilácie  
1 ohrievacia para,  
2 chladič (kondenzátor),  
3 zberače frakcií

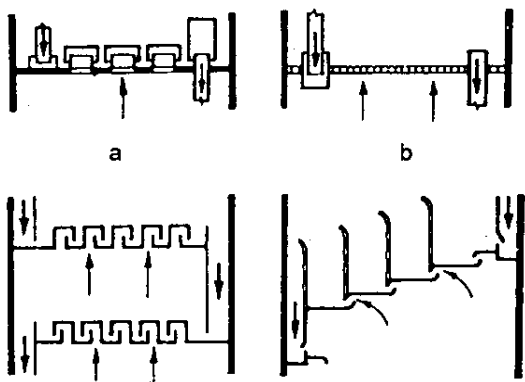


**Obr. 29.** Schéma rovnovážnej destilácie  
1 nástrek, 2 ohrievač, 3 separátor,  
4 chladič destilátu,  
5 chladič destilačného zvyšku

*Rektifikácia* je v podstate viacstupňová rovnovážna destilácia spojená s čiastočnou kondenzáciou pár odchádzajúcich z destilačného zariadenia (tzv. *deflegmáciou*) a uskutočnená bez prerušenia v jednom destilačnom zariadení – *rektifikačnej kolóne*. Kolónu tvorí vertikálny valec na dne pripojený na varný kotol. Hlava kolóny je spojená s kondenzátorom, pri ktorom systém ventilov umožňuje čiastočné vracanie kondenzátu do kolóny ako spätný tok (*reflux*). Zvyšná časť kondenzátu sa po ochladení odvádza ako destilát. Takto usporiadané zariadenie sa používa pre pretržité pracujúce rektifikačné zariadenia. Pri nepretržite pracujúcich kolónach sa rozdeľovaná zmes (*nástrek*) predhriata na teplotu varu privádza priamo do kolóny, približne do jej stredu. Nástrek sa v kolóne rozdelí na paru, ktorá ďalej stúpa k hlave kolóny, pričom sa obohacuje o prchavejšiu zložku zmesi a na kvapalinu, ktorá sa pri stekaní k päte kolóny obohacuje o menej prchavú zložku.

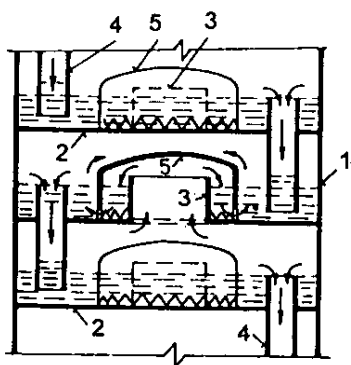
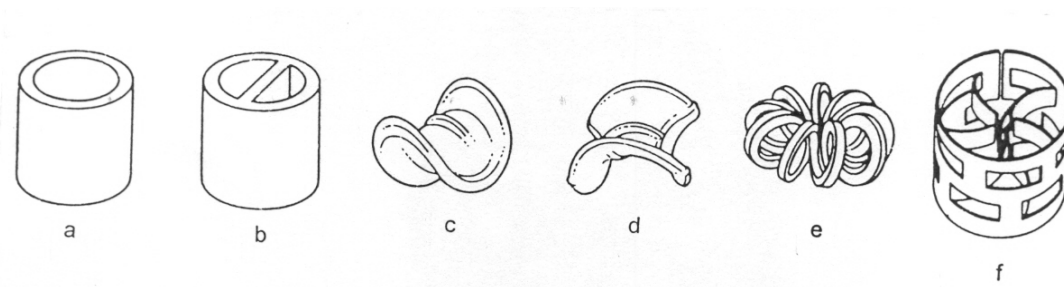
Vnútoraná konštrukcia rektifikačnej kolóny musí zabezpečiť čo najväčšiu styčnú plochu medzi kvapalnou a plynnou fázou. Podľa tejto konštrukcie rozlišujeme kolóny etážové, náplňové a výplňové. Pri *etážových kolónach* sa používajú rôzne konštrukcie etáží, napríklad klobúčikové, sitové, meandrové, kaskádové atď. (obr. 30). Ich úlohou je rozptýliť stúpajúcu paru v kvapaline na množstvo drobných bubliniek, čím sa zväčší styčný povrch medzi parou a kvapalinou, a tým sa zabezpečí dokonalejšie rozdelenie zložiek zmesi. *Náplňové kolóny* obsahujú voľne nasypanú náplň v podobe drobných teliesok, ako sú Rashigove krúžky (a), Lessingove krúžky (b), Berlove sedielka (c), intalox sedielka (d), Pallove krúžky (f) a podobne (obr. 31). *Výplňové kolóny* majú pevne vstavanú výplň. Oba typy umožňujú zväčšenie styčného povrchu oboch fáz tým, že stekajúca kvapalina vytvára na povrchu náplne tenký film, pričom je obklopená stúpajúcou parou.

Detail klobúčikovej etážovej kolóny je na obr. 32. Uprostred etáže 2 je rúrkové hrdlo 3 prikryté klobúčikom 5 so zúbkovaným okrajom. Pri okraji každej etáže, striedavo vpravo a vľavo, sa nachádzajú prepádové rúrky 4 prečnievajúce nad dno etáže a vyúsťujúce pod hladinu kvapaliny na najbližšej nižšej etáži. Časť prepádovej rúrky prečnievajúca nad etážou



**Obr. 30.** Typy etáží rektifikačných kolón  
*a* klobúčiková, *b* sitová,  
*c* meandrová, *d* kaskádová

**Obr. 31.** Telieska pre náplňové kolóny



**Obr. 32.** Úsek klobúčikovej destilačnej kolóny  
*1* stena kolóny, *2* dno etáže,  
*3* rúrkové hrdlo, *4* prepádová rúrka,  
*5* klobúčik

určuje výšku hladiny kvapaliny zadrživanej na jednotlivých etážach. V rektifikačnej kolóne postupuje para z varáka cez nižšie etáže na vyššie rúrkovým hrdlom 3 a prebubláva popod klobúčik vrstvou kvapaliny stekajúcej zhora. Zúbkovaný okraj klobúčika rozptyľuje paru na veľký počet drobných bubliniek. Na každej etáži dochádza k látkovej a tepelnej výmene medzi stúpajúcou parou a stekajúcim spätným tokom kondenzátu, pričom sa para obohacuje o prchavejšiu zložku a spätný tok sa o ňu ochudobňuje.

Moderné vysokovýkonné rektifikačné kolóny využívané najmä v petrochemickom priemysle bývajú niekoľko desiatok metrov vysoké s priemerom niekoľko metrov. Ich konštrukcia je obvykle etážová s veľkým počtom klobúčikov na každej etáži. Pracujú v nepretržitom režime s úplnou automatizáciou prevádzky. Často sa združujú do sústav prepojených

tak, že destilát jednej kolóny je nástrekom ďalšej. Môže v nich prebiehať systematická rektifikácia od hruborozdelených frakcií až po chemicky čisté látky. Môžu pracovať pri normálnom, ale aj pri zvýšenom alebo zníženom tlaku.

### 3.3.2 Sorpčné operácie

Sorpčné operácie sa často používajú pri čistení a spracovaní plynov. *Sorpcia* je dej, pri ktorom sa zachytáva jedna alebo viac zložiek zo zmesi plynov pomocou takzvaného *sorbenta*, ktorý ich zachytáva v závislosti od vlastností sorbenta a zachytávanej látky. Ak je sorbentom kvapalina, molekuly zachytávanej látky vnikajú medzi molekuly sorbenta a obe látky sa spolu miešajú za vzniku roztoku. Táto operácia sa nazýva *absorpcia*. Ak je sorbentom tuhá látka, zachytávaná látka je viazaná na jeho povrchu a operácia sa nazýva *adsorpcia*.

#### 3.3.2.1 Absorpcia

Absorpcia je operácia, pri ktorej sa rozpúšťa plyn alebo i niekoľko plynov zo zmesi plynov v kvapaline. Pri rozpúšťaní plynu môže absorbent pôsobiť iba fyzikálne a absorbovaná látka sa chemicky nezmení. Tento dej býva vratný a zachytený plyn sa môže získať z roztoku späť. Vtedy hovoríme o *exsorpcii*. Pri absorpcii môže medzi absorbentom a rozpusteným plynom prebehnúť chemická reakcia. Tento dej býva obvykle nevratný a nazýva sa *chemisorpcia*.

Absorpcia sa môže používať ako čistiaca alebo výrobná operácia. V prvom prípade odstraňujeme nežiaduci plyn od iného plynu (napr. zachytávanie oxidu uhličitého pri spracovaní odpadových plynov), v druhom prípade je vzniknutý roztok produktom výroby (napr. absorpcia plynného chlorovodíka vo vode za vzniku kyseliny chlorovodíkovej). Rozpúšťanie plynu v kvapaline je tým lepšie, čím je kvapalina chladnejšia a čím má plyn vyšší tlak. Sprevedza ho zvýšenie teploty kvapaliny v dôsledku uvoľňovania rozpúšťacieho, niekedy aj zriedovacieho alebo i reakčného tepla. Opačný dej, *exsorpcia*, je zase podporovaná zahriatím roztoku a znížením tlaku.

Použitie absorpcie v chemickom priemysle je rozsiahle. Používa sa napríklad pri výrobe kyselín. Pri výrobe kyseliny sírovej sa absorbuje oxid sírový v zriedenom roztoku kyseliny sírovej, pričom medzi oxidom sírovým a vodou prebehne nevratný chemický dej za vzniku kyseliny sírovej. Rozpúšťaním chlorovodíka vo vode sa vyrába kyselina chlorovodíková, rozpúšťaním oxidov dusíka kyselina dusičná. Absorpciou v alkalickom roztoku sa izoluje oxid uhličitý zo zmesi plynov, pretože alkalickými absorbentmi sa zachytávajú kyslé plyny, resp. kyslými absorbentmi zásadité plyny, napríklad pri čistení koksárenského plynu od amoniaku zriedeným roztokom kyseliny sírovej.

Absorpcia sa uskutočňuje v absorpčných kolónach, čo sú zariadenia svojou konštrukciou v princípe zhodné s rektifikačnými kolónami, pretože podobne ako pri rektifikácii je dôležité zabezpečiť dostatočne veľký styčný povrch medzi plynnou a kvapalnou fázou. Najčastejšie používaným typom sú náplňové kolóny naplnené Rashigovými krúžkami.

### 3.3.2.2 Adsorpcia

Princípom separačnej operácie adsorpcie je schopnosť niektorých pórovitých tuhých látok – *adsorbentov* – viazať na svojom extrémne veľkom povrchu atómy, molekuly alebo ióny z plynnej alebo kvapalnej fázy. Látky zachytené adsorpciou na adsorbente sa získajú späť operáciou nazvanou *desorpcia*, pričom sa súčasne regeneruje adsorbent pre opätovné použitie. Adsorpcia umožňuje zachytávať a oddeľovať z plyných zmesí látky aj s veľmi malou koncentráciou jednoduchým prechodom čisteného plynu vrstvou adsorbenta. Adsorpcia sa využíva napríklad pri zachytávaní pár alebo hmly rozpúšťadiel z odpadových plynov, pri odstraňovaní agresívnych a nebezpečných zložiek zo zmesí plynov, pri sušení plynov a podobne.

Pri adsorpcii je dôležité, aby mal adsorbent čo najväčší, tzv. *aktívny povrch*, ktorý je vytvorený jeho rozvinutou pórovitou štruktúrou. Jeho veľkosť, tzv. merný povrch, sa vyjadruje v jednotkách plochy ( $\text{m}^2$ ) na jednotku hmotnosti (g, kg). Dobrý adsorbent má merný povrch asi  $1\,000\,000\ \text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ . Adsorbenty sa používajú vo forme guľôčok alebo granúl s rozmermi od 0,1 mm do 6 mm, prípadne vo forme prášku. Uvádžeme niekoľko najznámejších priemyselných adsorbentov.

Jedným z najpoužívanejších adsorbentov je *aktívne uhlie (karborafín)*. Vyrába sa karbonizáciou organických látok rastlinného alebo živočíšneho pôvodu, pričom sa ešte aktivuje zahriatím s prídavkom vhodných látok ako aktivátorov. Používa sa s veľkosťou zrna 1 až 4 mm, jeho merný povrch je asi  $1,2\cdot 10^6\ \text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ . Je vynikajúcim nepolárnym adsorbentom. Využíva sa napríklad na odstraňovanie organických rozpúšťadiel zo vzduchu, ako náplň filtrov plynových masiek, pri adsorpcii organických látok z vody, pri odfarbovaní roztokov atď.

*Silikagél* je čiastočne dehydratovaná forma koloidného polyméru kyseliny kremičitej. Jeho chemické zloženie sa dá približne vyjadriť vzorcom  $\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Obsahuje asi 5 až 7 % vody. Používaná veľkosť zrna je 2 až 8 mm a jeho merný povrch je  $6\cdot 10^5\ \text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ . Silikagél má mimoriadne veľkú schopnosť viazať vodu, a preto sa používa na sušenie plynov.

*Alumína* je oxid hlinitý, ktorý sa používa ako polárny adsorbent napríklad na oddelenie polárnych zložiek od nepolárnych zo zmesí plynov a kvapalín a tiež ako nosič katalyzátorov pri katalytických procesoch. Používa sa s veľkosťou zrna 2 až 8 mm, jej merný povrch je  $3\cdot 10^5\ \text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Veľmi často využívaným typom adsorbentov sú *zeolity* nazývané často i *molekulové sitá*. Môžu to byť prírodné i synteticky pripravené aluminosilikáty kovov chemického zloženia  $x\text{M}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$  (M je oxid kovu, najčastejšie sodíka, draslíka, alebo vápnika). Majú pravidelnú kryštalovú štruktúru, ktorej súčasťou sú dutiny a kanáliky definovaného objemu a tvaru (s rozmermi  $2,4\cdot 10^{-10}$  m až  $9\cdot 10^{-10}$  m), ktoré prepúšťajú molekuly, atómy alebo ióny len s určitou veľkosťou. Všetky ostatné zadržiavajú a pôsobia tak ako veľmi jemné a selektívne sitá. Keďže sú to polárne látky, prednostne zachytávajú polárne molekuly. Používajú sa pri sušení plynov, pri oddeľovaní nižších plyných uhlíkovodíkov od vyšších homológov, pri rozdeľovaní alkánov s rovným reťazcom od izoalkánov (rozvetvenie reťazca bráni molekule v prechode kanálikmi), ako nosiče katalyzátorov. Majú merný povrch podobný ako karborafín  $1\cdot 10^6\ \text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Adsorpcia sa v praxi realizuje jednoduchým spôsobom. Adsorbent sa nachádza uložený vo veži buď na roštoch alebo voľne nasýpaný, pričom plyn alebo kvapalina prúdi vežou. Odchádzajúci produkt sa neustále sleduje. Keď sa v ňom objaví zachytávaná zložka, znamená to, že je adsorbent nasýtený. Vtedy sa adsorbér odstaví a nasýtený adsorbent sa regeneruje. Spracovávaná zmes sa automaticky odvedie do ďalšej adsorpčnej veže. Teda

kontinuálne pracujúca prevádzka musí mať aspoň dva adsorbéry, pričom v jednom prebieha adsorpcia a v druhom *desorpcia*. Pri desorpcii sa využívajú tie podmienky, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú adsorpciu, teda zvýšená teplota, znížený tlak a vytesňovanie lepšie sa adsorbujúcou zložkou.

### 3.3.3 Extrakcia

*Extrakcia* je difúzna separačná operácia, pri ktorej sa z kvapalnej alebo tuhej zmesi oddeľuje požadovaná zložka rozpúšťaním v rozpúšťadle, tzv. *extrahovadle*, ktoré sa s ostatnými zložkami pôvodnej zmesi nemieša. Extrakcia z tuhých látok sa niekedy nazýva aj vylúhovanie.

Pri extrakcii z kvapalnej zmesi pri styku východiskovej suroviny (zmesi oddeľovanej látky a pôvodného rozpúšťadla) s extrahovadlom prechádza extrahovaná látka cez fázové rozhranie, ktoré je vytvorené v dôsledku nemiešateľnosti pôvodného rozpúšťadla a extrahovadla. Produktom sú opäť dve nemiešateľné fázy: *extrakt* – fáza obsahujúca extrahovanú zložku rozpustenú v extrahovadle a *rafinát* – fáza obsahujúca pôvodné rozpúšťadlo a zvyšok extrahovanej zložky. V rafináte zostane rozpustený vždy určitý zvyšok extrahovanej látky, pretože pri jej prechode z pôvodného roztoku do extrahovadla sa ustaluje rovnováha medzi oboma roztokmi, pričom pomer koncentrácií v oboch roztokoch je daný rozdeľovacím koeficientom. Preto treba vybrať také extrahovadlo, v ktorom je rozpustnosť oddeľovanej látky väčšia ako v pôvodnom rozpúšťadle a je vhodné uskutočňovať extrakciu vo viacerých stupňoch. Extrakt a rafinát sa oddelia na základe rôznych hustôt oboch fáz.

Extrahovaná zložka sa z extraktu oddeľuje destiláciou, rektifikáciou, vymrazovaním, prípadne kryštalizáciou a následnou filtráciou. Čisté extrahovadlo sa vracia späť do procesu.

Extrakciu môžeme najjednoduchšie realizovať tak, že do nádoby s miešadlom privedieme surovinu a extrahovadlo. Zmes sa dôkladne premieša a prečerpá sa do usadzovacej nádoby, kde sa rozdelí na základe rôznej hustoty na dve vrstvy – extrakt a rafinát, ktoré sa oddelia.

Extrakcia z tuhej fázy, čiže vylúhovanie, je proces získavania zložky alebo zložiek z tuhej látky použitím kvapalného rozpúšťadla. Využíva sa napríklad v cukrovarníctve, pri izolácii prvkov vzácnych zemín, pri získavaní silíc a alkaloidov z prírodných materiálov a podobne. Pozostáva z troch častí. V prvej dochádza ku kontaktu tuhej fázy s rozpúšťadlom, pričom extrahovaná zložka prechádza do extrahovadla. V druhej časti dochádza k separácii roztoku od tuhej fázy, napríklad filtráciou. Nakoniec sa čistá extrahovaná zložka získa odparením extrahovadla.

### 3.3.4 Sušenie

*Sušenie* je difúzna operácia, ktorou sa odstraňujú relatívne malé množstvá kvapaliny z tuhej látky vyparovaním a odvádzaním pár. Sušiť sa môžu i plyny a kvapaliny, a to špeciálnymi fyzikálnochemickými operáciami, ako napríklad vymrazovaním, rektifikáciou, adsorpciou, absorpciou, kondenzovaním a podobne. Tu sa budeme zaoberať iba najbežnejším prípadom sušenia, a to tepelným sušením tuhých látok.

Pre dokonalé vysušenie tuhej látky je vhodné, aby bol sušený materiál čo najjemnejšie rozomletý, aby bola jeho vrstva tenká a zaberala čo najväčšiu plochu. Spotreba tepla pri sušení je veľmi vysoká. Je to jedna z najmenej hospodárnych operácií. Na odstránenie určitého množstva vody z tuhého materiálu sušením sa spotrebuje asi desaťkrát väčšie množstvo energie ako pri odstránení rovnakého množstva vody odstred'ovaním alebo filtráciou. Preto je potrebné, aby sa pred sušením odstránilo čo najviac kvapaliny iným spôsobom, napríklad odsávaním, odstred'ovaním, lisovaním a podobne.

Teplo sa k sušenému materiálu privádza najčastejšie prúdom horúceho vzduchu, menej často horúcimi spalínami, prípadne inertným plynom (vtedy, keď by mohol sušený materiál reagovať s nosičom tepla). Sušiaci plyn je nielen prenášačom tepla, ale aj odvádza pary, čo je rovnako dôležitá fáza sušenia ako prívod tepla. Sušiaci vzduch má obyčajne teplotu menšiu ako 100 °C, teda nižšiu, ako je teplota varu vody a ohrieva sa väčšinou pomocou parných výmenníkov tepla, tzv. *kaloriferov*. Spaliny majú teplotu oveľa vyššiu a možno ich použiť iba tam, kde nehrozí poškodenie sušeného materiálu pri vysokej teplote. Sušenie sa uskutočňuje obvykle pri atmosferickom tlaku. Možno však sušiť i vo vákuu. Tento postup sa používa vtedy, keď je sušený materiál citlivý na zvýšenú teplotu, pretože vo vákuu stačí na odparenie rovnakého množstva vlhkosti oveľa menej energie.

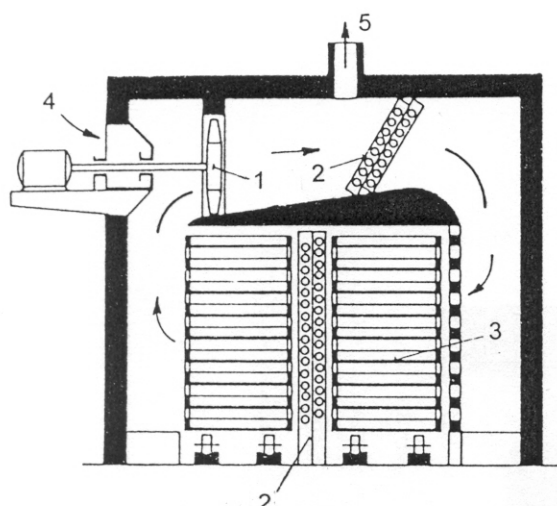
Na sušenie materiálov extrémne citlivých na vyššiu teplotu sa používa špeciálna sušiacia operácia, tzv. *lyofilizácia*. Pri nej sa vlhký materiál zmrazí na veľmi nízku teplotu a voda sa odstraňuje vo veľmi nízkom vákuu sublimáciou ľadu. Využíva sa vo farmaceutickom priemysle na sušenie antibiotík (penicilín sa napríklad lyofilizuje pri teplote -40 °C), včelej materskej kašičky, či pri výrobe rýchlorozpustnej kávy.

V chemických prevádzkach sa používa veľký počet rôznych typov sušiarňí, ktoré pracujú pretržite i kontinuálne. Niekedy sú založené na špeciálnom princípe, ako je napríklad sušenie vo fluidnej vrstve, sušenie rozprašovaného materiálu, či spomínaná lyofilizácia.

Často používanou sušiarňou v stredne veľkých výrobných je *skriňová sušiareň* (obr. 33). Do veľkej plechovej alebo murovanej skrine sa zavádzajú vozíky s roštmi, na ktorých je v tenkej vrstve uložený vlhký materiál. Po uzatvorení skrine sa ventilátorom vháňa dovnútra vzduch prechádzajúci cez kalorifer, v ktorom sa ohrieva. Vzduch prúdi medzi roštmi, vracia sa späť k ventilátoru a odchádza von. Medzi vozíkmi je umiestnený druhý kalorifer, ktorý prechádzajúci vzduch prihrieva. Modifikáciou skriňovej sušiarne je tunelová sušiareň, ktorá pracuje na rovnakom princípe, ale vozíky so sušeným materiálom pomaly prechádzajú dlhým tunelom proti prúdu horúceho vzduchu. Skriňové sušiarne sú málo výkonné, používajú sa preto tam, kde sa suší malé množstvo látok, alebo kde sa vyžaduje dlhé a šetrné sušenie.

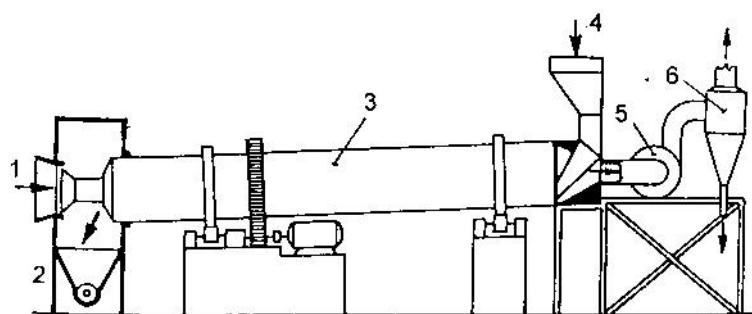
*Bubnová sušiareň* je kontinuálne pracujúca sušiareň na sušenie sypkých materiálov (obr. 34). Je to dlhá mierne naklonená rúra, ktorá sa otáča. Vnútri rúry sú zabudované priečky rôzneho tvaru, ktoré materiál počas otáčania bubna prevracajú, nakyprujú a vynášajú hore, pričom ho rozsypávajú do protiprúdne postupujúceho sušiaceho plynu. Sušiacim médiom bývajú horúce spalné plyny. Pri ich výstupe zo sušiarne prechádzajú cyklónom, aby sa z nich odstránil zachytený prach.

Veľmi výkonnými zariadeniami na sušenie sypkých materiálov sú *prúdové sušiarne* (obr. 35). Do zvislej oceľovej rúry, do ktorej sa vháňa horúci vzduch, sa dávkovacím zariadením privádza vlhký materiál. Ten sa prúdiacim plynom strháva a nadnáša k výstupnému otvoru na hornom konci zariadenia. Tu prechádza cyklónom, v ktorom sa oddeľuje od plynu. Úplné vysušenie trvá len niekoľko sekúnd, takže ani pomerne vysoká teplota plynu nemôže na látku pôsobiť deštruktívne.



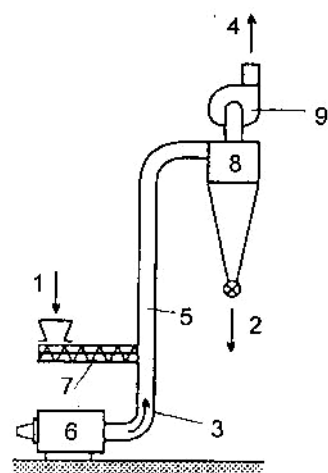
**Obr. 33.** Skríňová sušiareň

1 ventilátor, 2 kalorifer, 3 vozíky s roštmi, 4 vstup sušiaceho plynu, 5 výstup sušiaceho plynu



**Obr. 34.** Bubnová sušiareň

1 vstup sušiaceho plynu,  
2 zberný žľab na vysušený materiál,  
3 teleso sušiarne,  
4 násypka vlhkého materiálu,  
5 ventilátor, 6 aerocyklón



**Obr. 35.** Prúdová sušiareň

1 vstup vlhkého materiálu,  
2 výstup vysušeného materiálu,  
3 sušiaci plyn, 4 výstup sušiaceho plynu,  
5 sušiaci priestor,  
6 spaľovacia komora,  
7 dávkovacie zariadenie,  
8 aerocyklón,  
9 odťahový ventilátor

Na sušenie suspenzií alebo i odparovanie roztokov slúžia *rozprašovacie sušiarne*. Pri ich činnosti sa suspenzia alebo roztok rozpráši na veľmi jemné kvapôčky, ktoré pri styku s horúcim vzduchom strácajú v zlomku sekundy svoju vodu bez toho, aby sa rozpustená alebo suspendovaná látka v kvapôčke zohriala na nebezpečnú teplotu. V hlave sušiarne je umiestnené závitovkové dávkovacie zariadenie tlačiacie materiál do trysky, v ktorej je pomocou prúdu stlačeného vzduchu rozprášený do celého priestoru sušiarne. Do hornej časti je vháňaný horúci sušiaci plyn. Tangenciálne umiestnenie jeho prívodu spôsobuje rotáciu vo vnútri kužeľa. Strháva so sebou sušený materiál a unáša ho k výstupnému otvoru na dne sušiarne, odkiaľ prúdi do cyklónu, v ktorom sa od seba oddelia. Rozprašovacie sušiarne sa používajú veľmi často v potravinárstve, napríklad na výrobu sušeného mlieka, cesta v prášku,



rôznych práškových nápojov, ale aj vo farmaceutickom priemysle na sušenie preparátov citlivých na teplo.

*Fluidné sušiarne* sa využívajú na sušenie sypkých materiálov vo fluidizovanej vrstve. Pretože fluidizovaná vrstva sa sušiacim médiom dobre premiešava, sú v celej vrstve rovnaké podmienky a môže sa realizovať aj sušenie s presným dodržaním teploty. Pre rovnomerné vysušenie materiálu je však potrebné, aby mali jeho častice rovnaké rozmery.

### 3.3.5 Príprava roztokov

Roztok vzniká rozpúšťaním tuhej látky, prípadne kvapaliny alebo plynu v rozpúšťadle. Rozpúšťanie patrí k najbežnejším operáciám v chemickej výrobe. Realizácia chemických reakcií v roztoku je výhodná z viacerých dôvodov. Jedným z nich je možnosť kontinuálneho priebehu deja, čo umožňuje automatizáciu prevádzky. Pri anorganických výrobách je hlavným rozpúšťadlom voda, v organických výrobách sa používajú iné, väčšinou organické rozpúšťadlá. Rýchlosť rozpúšťania závisí od veľkosti čiastočiek rozpúšťanej látky, od teploty rozpúšťadla a od intenzity miešania.

Na prípravu roztoku tuhej látky potrebujeme jednoduché zariadenie – nádobu, ktorá môže byť prípadne vyhrievaná, účinné miešadlo, dávkovacie zariadenie na prísun tuhej látky, prívod rozpúšťadla a prípadne spätný chladič, ktorý vracia skondenzované pary do roztoku. Týmto podmienkam vyhovuje napríklad *duplikátor* (obr. 25). Pri príprave roztokov pri normálnej teplote sa môže tiež použiť duplikátor alebo sa používa jednoduchá otvorená nádoba s vrtuľovým miešadlom.

### 3.3.6 Kryštalizácia

Difúzna operácia *kryštalizácia* je proces, pri ktorom sa z tuhej, kvapalnej alebo plynnej fázy vylučuje tuhá fáza s usporiadanou vnútornou štruktúrou. Kryštalizácia tuhej fázy z roztoku prebieha v dvoch fázach. Najprv sa v roztoku musia vytvoriť kryštalizačné centrá (zárodky kryštálov) a potom na nich začínajú narastať kryštály. Zárodky kryštálov vznikajú v presýtenom roztoku na povrchových nerovnostiach, napríklad na drsných stenách kryštalizačnej nádoby, na ostrých hranách úlomkov skla, mechanických nečistotách a podobne. V praxi sa však najčastejšie používa naočkovanie presýteného roztoku malým množstvom drobných kryštálikov látky, ktorá má vykryštalizovať. Keď prebieha kryštalizácia pomaly a roztokom sa nehýbe, vyvinú sa veľké a pravidelné kryštály (tzv. *voľná kryštalizácia*). Pri rýchlej kryštalizácii, pri ktorej sa roztokom pohybuje, sa vylúči tuhá látka v podobe drobných kryštálikov (*rušená kryštalizácia*). V chemickej výrobe sa dáva obvykle prednosť rušenej kryštalizácii, keď sa kryštály vylučujú vo forme suspenzie v materskom lúhu. Kryštalizácia sa využíva jednak na izolovanie produktov z reakčnej zmesi, jednak ako vysokoúčinná čistiaca operácia, keď sa znečistená tuhá kryštalická látka rozpustí v čistom rozpúšťadle a opätovne nechá vykryštalizovať (tzv. *rekryštalizácia*).

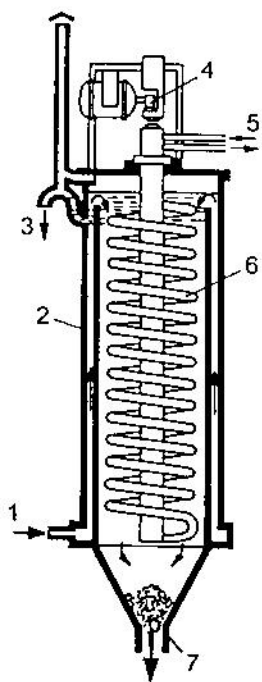
Kryštalizačné zariadenia možno rozdeliť na ochladzovacie, odparovacie a vákuové, resp. na kryštalizátory, v ktorých prebieha chemická reakcia. Všetky typy môžu pracovať kontinuálne i diskontinuálne a pri ich konštrukcii treba brať do úvahy, že sa s roztokom musí pohybovať. Pre všetky spôsoby pracujúce v diskontinuálnom režime možno s úspechom použiť duplikátor.

Pri ochladzovacích zariadeniach sa roztok nasýtený pri vyššej teplote ochladzuje na nižšiu teplotu, pričom vykryštalizuje také množstvo látky, ktoré je úmerné rozdielu rozpustností pri oboch teplotách. Najbežnejšími kryštalizátormi sú veľké žľaby chladené rúrkami, ktorým sa udeľuje kolísavý pohyb alebo nádrže rôznych tvarov so zabudovanými chladiacimi hadmi a transportnými závitovkami, ktoré dopravujú vylúčené kryštály mimo kryštalizátor. Na obr. 36 je znázornený *kontinuálny ochladzovací kryštalizátor*. Je to vertikálna valcovitá nádoba s kužeľovým dnom. Nádoba má dvojité plášť, do ktorého vstupuje horúci nasýtený roztok. Ten cez horný okraj prepadá do vnútorného valca. Vo vnútri valca je umiestnený chladiaci had chladený studenou vodou. V hlave kryštalizátora je umiestnený mechanizmus, ktorý v pravidelných intervaloch poklepkáva na chladiaci had, čím je zabezpečený pohyb roztoku a striasanie kryštálikov vylúčených na chladných stenách hada. Kryštáliky padajú do kužeľového dna, odkiaľ sa suspenzia odvádza na separáciu napríklad filtráciou alebo odstredovaním.

V odparovacích kryštalizátoroch sa presýtenie roztoku vytvára odparovaním rozpúšťadla dodávaným teplom. Takéto zariadenia sa používajú pri kryštalizácii solí, ktorých rozpustnosť sa s teplotou mení iba málo (napr. chlorid sodný, síran amónny) alebo so stúpajúcou teplotou klesá (napr. síran sodný).

Vákuové kryštalizátory využívajú skutočnosť, že pri zníženom tlaku dochádza k intenzívnejšiemu odparovaniu rozpúšťadla i bez zahrievania, pričom výparné teplo sa získava z roztoku, čo spôsobuje jeho ochladzovanie. Presýtenie roztoku vo vákuových kryštalizátoroch teda vzniká v dôsledku odparovania rozpúšťadla a ochladzovania roztoku.

V kryštalizátoroch s chemickou reakciou prebieha medzi privádzanými reaktantmi chemická reakcia. Vznikajúca zlúčenina vytvára presýtenie roztoku, pričom kryštalizuje buď sama alebo spôsobuje kryštalizáciu inej zložky, ktorú z roztoku vytláča.



**Obr. 36.** Kryštalizátor

- 1 vstup horúceho nasýteného roztoku,  
 2 dvojité plášť, 3 poistný prepad, 4 kladívko,  
 5 vstup a výstup chladiacej vody, 6 chladiaci had,  
 7 výstup suspenzie

## 4 Technológia vody

Voda je veľmi dôležitou základnou surovinou používanou v chemickom priemysle na rôzne účely. Rovnako má dôležité použitie i v ďalších odvetviach priemyslu, ako aj pre každodennú potrebu človeka.

V zemskej kôre je obsiahnuté veľké množstvo vody, pretože oceány, jazerá a rieky pokrývajú asi 60 % zemského povrchu. Táto hojnosť vody je však iba zdanlivá, pretože väčšinu tvorí morská voda, ktorá obsahuje veľké množstvo rozpustených anorganických solí, ktorých odstraňovanie je veľmi nákladné. Z tohto obrovského množstva vody sa nachádza na pevninách iba asi 0,3 %, ale i tá je z veľkej časti ťažko dostupná, pretože ju tvoria polárne ľadovce a podzemná voda. Pre naše použitie zostáva len relatívne malé množstvo dostupnej, a teda využiteľnej vody, a to asi 0,03 % z celkového množstva.

Priama fyziologická spotreba človeka nie je príliš vysoká, predstavuje iba niekoľko litrov vody denne, ale v moderných domácnostiach sa spotrebuje pomerne veľké množstvo vody na ich chod. Veľkým odberateľom vody je poľnohospodárstvo, pretože rastliny spotrebujú pri svojom raste obrovské množstvo vody a veľké množstvo vody vyžaduje aj priemyselná činnosť človeka – v chemickom priemysle, v metalurgii, v papierenskom priemysle atď.

### 4.1 Jednotlivé druhy vôd podľa pôvodu a použitia

V prírode je relatívne najčistejšia tzv. *zrážková* voda, pretože ide v podstate o vodu destilovanú. Obsahuje iba nečistoty pohltené zo vzduchu (prach, mikroorganizmy, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, oxidy dusíka a pod.). Časť tejto zrážkovej vody sa opäť odparuje, druhá časť steká po povrchu a dostáva sa do vodných tokov ako tzv. *povrchová (riečna)* voda. Ďalšia časť zrážkovej vody vsakuje do pôdy a stáva sa z nej tzv. voda *podzemná (spodná)*, ktorá môže vytvoriť podzemné nádrže a následne pramene, ktorými sa dostáva zase na povrch. Pri prechode vrstvami pôdy sa zbavuje nečistôt zachytených zo vzduchu, ale zase sa v nej rozpúšťajú minerálne látky a produkty metabolizmu rastlín obsiahnuté vo vrstvách hornín, ktorými prechádza. Z rozpustených minerálnych látok obsahuje podzemná voda kationy Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> a anióny HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Obsah všetkých kationov kovov s oxidačným stupňom vyšším ako 1 vyjadruje tzv. *tvrdosť vody*, ktorá je spravidla vzťahovaná na obsah kationov Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup>. Vyjadruje sa v mmol·dm<sup>-3</sup> alebo v mg·dm<sup>-3</sup>. Dávnejšie používané vyjadrovanie tvrdosti vody v milivaloch oxidu vápenatého na liter, či v tzv. nemeckých stupňoch (1 °N = 10 mg CaO/l) je od roku 1980 neprípustné.

Rozlišujeme karbonátovú (uhličitanovú) a nekarbonátovú tvrdosť vody.

*Karbonátová* tvrdosť (predtým označovaná ako prechodná, čo bolo odvodené z toho, že sa dá odstrániť varom) je tvorená rozpustnými hydrogenuhlíčanmi vápenatými a horečnatými. *Nekarbonátová* tvrdosť (pôvodne označovaná ako stála, pretože sa varom nedá odstrániť) je tvorená chloridmi, síranmi, dusičnanmi a kremičitanmi vápenatými a horečnatými. Súčet karbonátovej a nekarbonátovej tvrdosti je tvrdosť *celková*.

*Pitná voda* musí byť číra, bezfarebná, bez zápachu, s tvrdosťou 1 až 1,5 mmol·dm<sup>-3</sup> a s teplotou 7 až 11 °C, príjemnej chuti a zdravotne neškodná. Zdravotne neškodná je vtedy, ak neobsahuje choroboplodné zárodky a jedovaté látky (soli olova, medi atď.). Hygienickú nezávadnosť určuje obsah baktérie *Escherichia coli*, ktorá môže byť obsiahnutá maximálne jedna v 200 cm<sup>3</sup> vody. Táto baktéria síce nie je choroboplodná (nachádza sa i v ľudskom zažívacom ústrojenstve), ale jej zvýšený obsah spoľahlivo signalizuje závadnosť vody. Ďalším dôležitým parametrom čistoty vody je tzv. *chemická spotreba kyslíka* (CHSK) udávaná v g·cm<sup>-3</sup>, čo je množstvo kyslíka potrebné na oxidáciu organických látok prítomných vo vode pomocou silných oxidačných činidiel (KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Dôležitejšia je však *biologická spotreba kyslíka* (BSK), ktorá udáva množstvo kyslíka vo vode, ktoré spotrebujú mikroorganizmy nachádzajúce sa vo vode na aeróbny rozklad prítomných organických látok za určitý časový interval. Toto množstvo kyslíka je úmerné množstvu prítomných rozložiteľných organických látok, a teda z hodnoty BSK je možné odhadnúť stupeň znečistenia vody. Pri dostatočnom prísune kyslíka sa zvyčajne rozložia všetky organické látky asi do 20 dní. Pre praktické účely sa táto hodnota odčítava po 5 dňoch (tzv. BSK<sub>5</sub>).

Ďalším dôležitým parametrom vody je obsah všetkých anorganických látok rozpustených vo vode. Prítomnosť niektorých látok vo vode je nežiaduca, i keď nie sú zdravotne nevyhovujúce. Napríklad zlúčeniny železa a mangánu tvoria objemné hydroxidy, ktoré môžu zanášať potrubia, podobne ako ióny spôsobujúce tvrdosť vody po ich vyzrážaní vo forme vodného kameňa, železité soli dávajú vode železitú chuť, rozpustený oxid uhličitý je agresívny voči materiálom – kovom i betónu. Pre ľudský i zvierací organizmus je u pitnej vody určitá tvrdosť nevyhnutná kvôli potrebnej hodnote rozdielu osmotického tlaku čistej vody a vody v bunkách organizmu.

*Minerálne vody* predstavuje skupina podzemných vôd, ktoré majú zvýšený obsah rozpustených minerálnych látok (nad 1 000 mg·dm<sup>-3</sup>). Okrem svojich chuťových vlastností majú často i liečivé účinky a používajú sa na pitie i na kúpele. Minerálne vody sa rozdeľujú podľa teploty a podľa prevládajúcej alebo význačnej zložky. Vody s teplotou vyššou ako 24 °C sa nazývajú *teplíce*, teplejšie než 50 °C sú *žriedla*. Podľa zloženia sa zaraďujú do troch tried a do skupiny zvláštnych vôd. Prvú triedu tvoria *alkalické vody*, kam patria vody s prevládajúcim obsahom hydrogenuhličitanu sodného a vody s väčším obsahom hydrogenuhličitanu vápenatého, prípadne horečnatého. Druhá trieda – *síranové*, čiže *horké vody* – má tri skupiny: minerálne vody s prevahou síranu sodného, vody s prevahou síranu vápenatého a rýdzo horké vody s prevahou síranu horečnatého. Do tretej triedy tzv. *muriatických vôd* patria vody so zvýšeným obsahom chloridov, najmä chloridu sodného. *Zvláštne vody* sú sírne, železité, jódbromové, arzénové, rádioaktívne a iné.

*Úžitková voda* je všetka voda používaná na iné účely ako na pitie. Človek v nápojoch a potravinách spotrebuje asi 3 l vody denne, ale obrovské množstvo vody sa spotrebuje na umývanie, kúpanie, pranie, umývanie riadu, polievanie a podobne. Keďže obydľia sú zásobované z jednotnej vodovodnej siete, všetka voda spotrebovaná na uvedené účely je pitnou vodou. V domácnostiach sa teda ako úžitková voda používa voda pitná, ale pre priemyselné účely je to spravidla voda iná, ktorej vlastnosti sú určené jej použitím (voda zúčastňujúca sa priamo na chemickom deji alebo pridávaná do produktu, napr. v potravinárskom, textilnom priemysle a pod., ďalej tzv. napájacia voda, chladiaca voda). Voda pre potravinársky priemysel musí spĺňať nároky kladené na pitnú vodu, ale často musí vyhovovať ešte i niektorým špeciálnym požiadavkám, napr. nesmie byť tvrdá. Napájacia voda pre kotly musí byť číra, bez korozívnych látok, mäkká, aby sa netvoril tzv. kotolný kameň. Nároky na jej kvalitu rastú s rastúcim pracovným tlakom kotlov. Chladiaca voda, v priemysle používaná v obrovských množstvách, často recirkuluje cez chladiace veže, pričom sa jej časť odparí.

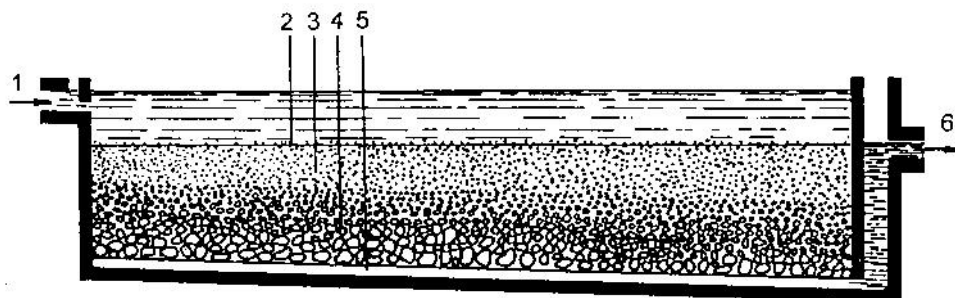
Treba do nej pridávať prostriedky na jej úpravu a inhibítory korózie kovov, ktoré sú ekologicky bezpečné.

## 4.2 Úprava vody

Postupy úpravy vody sa riadia kvalitou vody použitej na úpravu a požiadavkami odberateľa upravenej vody. Pri úprave vody sa vo všeobecnosti používajú tieto operácie: odstraňovanie hrubých nečistôt, odstraňovanie jemne suspendovaných látok a zákalu, zmäkčovanie vody, odstraňovanie zlúčenín železa a mangánu, korozívnych látok a plynov, dezinfekcia a chladenie vody.

Na odstraňovanie hrubých nečistôt sa používajú rôzne lapače, rošty a sitá, ktoré bývajú nainštalované už na začiatku čerpaceho potrubia. Suspendované látky, kaly a časť koloidov sa odstraňujú sedimentáciou v sedimentačných nádržiach. Jedným z používaných zariadení je napríklad *Dorrov kruhový usadzovač* (obr. 20).

Pri úprave povrchovej vody na pitnú sa často používajú pomaly pracujúce *pieskové filtre* (obr. 37). Sú to nádrže s plochou 2 000 až 3 000 m<sup>2</sup>, hlboké 3 m. Nádrž má dierované, tzv. jalové dno, na ktorom je nasýpaná dvojmetrová filtračná vrstva najprv hrubého štrku, ktorý postupne prechádza až na jemný piesok. Nádrž sa naplní vodou, ktorá prechádza cez filtračnú vrstvu. Spočiatku preteká pomerne rýchlo, kým sa na povrchu piesku nevytvorí vrstvička jemného usadeného kalu, ktorá je v skutočnosti vlastnou filtračnou vrstvou. Táto vrstva plní dvojakú funkciu. Jednak zachytáva mechanické nečistoty, ale súčasne plní i funkciu biologického filtra. Plnia ju v nej žijúce mikroorganizmy, ktoré odstraňujú z vody organické látky. Po niekoľkých týždňoch sa filter musí prečistiť, pretože hrubnúca vrstva usadeného kalu značne spomaľuje filtráciu. Preto sa kal odstráni, vrchná vrstva piesku sa preperie a opäť sa musí vytvoriť nová vrstvička usadeného aktívneho kalu. Tieto filtre sú mimoriadne účinné, ale ich nevýhodou je malý výkon a veľká plocha nádrží.

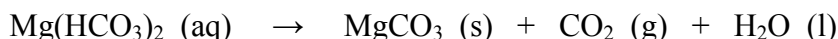
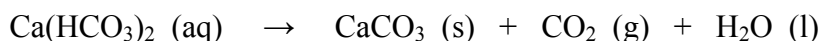


**Obr. 37.** Pieskový filter

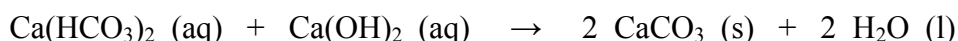
1 prívod vody, 2 vrstvička kalu, 3 piesok, 4 štrk, 5 drenážne rúrky, 6 odtok vyčistenej vody

Oveľa rýchlejšia filtrácia sa dosahuje pomocou tzv. *rýchlofiltr*ov. Sú to nádrže naplnené drveným pieskom s rozrušeným pórovitým povrchom zrníek. Suspendované jemné čiastočky nečistôt sa adsorbujú na povrchu jednotlivých zrníek, čím sa mnohonásobne zväčší filtračný povrch, a teda i rýchlosť filtrácie.

Odstraňovanie vápenatých a horečnatých iónov, čiže iónov, ktoré sú nositeľmi karbonátovej a nekarbonátovej tvrdosti, sa nazýva *zmäkčovanie vody*. Na odstraňovanie karbonátovej tvrdosti, tzv. dekarbonizáciu, sa v menšej miere používa *tepelné zmäkčovanie (varom)*, pri čom po zohriatí na teplotu 105 °C rozpustné hydrogenuhličitaný prejdú na nerozpustné uhličitaný:

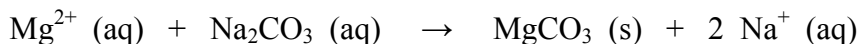
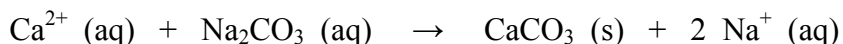


Dekarbonizácia *vápnom* sa robí prídavkom vápenného mlieka:



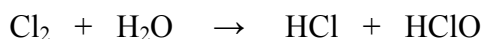
V oboch prípadoch sa vzniknutý uhličitan vápenatý odstráni filtráciou.

Na odstránenie karbonátovej i nekarbonátovej tvrdosti vody sa používa *zmäkčovanie zrážaním*. Ako zrážadlá sa používajú roztoky  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , zmesi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaOH}$  alebo  $\text{NaOH}$ . Vznikajúce nerozpustné uhličitaný alebo hydroxidy vápenaté, resp. horečnaté sa z roztoku vyzrážajú a ostatné ióny už kotolný kameň nevytvárajú:



Najnovšie sa *zmäkčovanie* robí tzv. *výmennou iónov*. Tento spôsob je oveľa účinnejší. Iónomeniče (vymieňače iónov, ionexy) sú tuhé syntetické polyméry, ktoré majú naviazané ióny schopné vymieňať sa za ióny prítomné v roztoku. Ak sa vymieňajú katióny, ide o *katexy*, ak anióny, nazývajú sa *anexy*, pričom do roztoku uvoľňujú katióny  $\text{H}_3\text{O}^+$ , resp. anióny  $\text{OH}^-$ . Ak stačí z vody odstrániť iba katióny spôsobujúce tvrdosť vody, stačí použiť iba *katex*. Ak je potrebné, aby voda neobsahovala žiadne ióny, použije sa i *anex*, čím sa získa tzv. demineralizovaná voda, ktorá má vlastnosti destilovanej vody.

*Dezinfekcia vody* sa uskutočňuje fyzikálnymi aj chemickými metódami, napríklad *varom*, ultrafialovým žiarením, ultrazvukom, chlórovaním, ozonizáciou, oligodynamickým pôsobením ťažkých kovov a podobne. Najčastejšie používaným spôsobom je *chlórovanie* vody. Je to veľmi účinný a pritom lacný spôsob dezinfekcie. Potrebná dávka chlóru (0,1 až 0,5  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) sa pridáva do nádrží vo vodárni v určitom nadbytku, aby nenastala v potrubí druhotná infekcia vody. Účinnou dezinfekčnou látkou je tu jednak samotný chlór, jednak aktívny kyslík, ktorý prudko oxiduje organické látky i mikroorganizmy. Vzniká reakciami:



Pri *ozonizácii* sa na dezinfekciu používa ozonizovaný vzduch (v 1  $\text{m}^3$  je asi 8 mg ozónu), pričom dochádza k uvoľňovaniu aktívneho kyslíka:

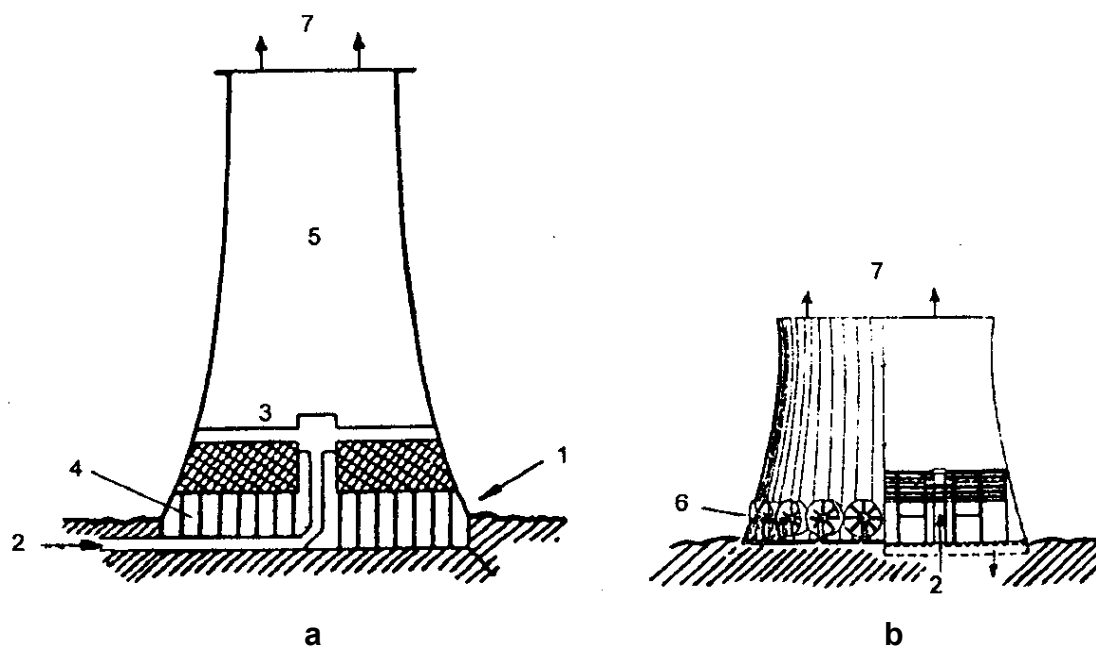


Tento spôsob je mimoriadne účinný, pričom ozón nezanecháva nepríjemný zápach. Je však mimoriadne nákladný a ozón už v potrubí nie je prítomný, keďže sa rýchlo rozloží. Pri dezinfekcii *ultrafialovým žiarením* preteká voda v tenkej vrstve okolo ortuťovej výbojky tak, aby bola ultrafialovému žiareniu vystavená aspoň pol minúty. Je to rýchly, veľmi účinný, ale

tiež nákladný spôsob. Podobne je rýchla a nákladná dezinfekcia *varom*, preto sa používa iba pri úprave malých množstiev vody, napríklad pri táboreni. Pri dezinfekcii *oligodynamickým pôsobením ťažkých kovov* sa využívajú antibakteriálne účinky niektorých kovov (Ag, Cu), pričom ich stačí použiť veľmi malé množstvá (z gréckeho oligos – málo, dynamos – sila, schopnosť)(preložiť na vhodnejšie miesto, hore do prvej vety). Striebro má dlhodobé a pritom selektívne účinky: ničí choroboplodné zárodky, neničí však baktérie potrebné k činnosti tráviacich ústrojov ani kvasinky. Tento spôsob sa využíva najmä na dezinfekciu studní. Na dezinfekciu malých množstiev vody sa používa látka chloramín, ktorá sa dodáva v tabletkách.

*Chladienie vody.* V mnohých častiach chemickej výroby sa spotrebujú veľké množstvá chladiacej vody. Odpadová voda z rôznych chladičov a kondenzátorov často nemá takú vysokú teplotu, aby sa ekonomicky dalo využiť jej teplo, ale samotná voda môže byť vzácna, pretože na chladienie sa jej obvykle používajú veľké množstvá. Vzniká tu teda problém, ako racionálne znížiť teplotu vody, aby sa dala opäť použiť na chladienie.

Na chladienie vody sa môže použiť prúdiaci vzduch, ktorým sa dá voda ochladiť aj na teplotu nižšiu, ako je teplota vzduchu vstupujúceho do chladiaceho zariadenia. Princíp ochladzovania vody pomocou prúdiaceho vzduchu spočíva jednak v priamom ochladzovaní vzduchom, ktorý má nižšiu teplotu ako voda, jednak v odoberaní výparného tepla vody, ktorá sa súčasne odparuje, kým nie je vzduch nasýtený vodnou parou. Celkový ochladzovací efekt chladiaceho zariadenia závisí teda nielen od teploty, ale aj od vlhkosti vstupujúceho čerstvého vzduchu.



**Obr. 38.** Chladiaca veža

*a* – s prirodzeným ťahom vzduchu

*b* – s umelým ťahom vzduchu

1 prívod vzduchu, 2 prívod chladenej vody, 3 rozvod chladenej vody, 4 latová výplň,

5 komín, 6 ventilátory, 7 výstup vlhkého vzduchu

Voda sa ochladzuje v *chladiacich vežiach* (obr. 38). Sú to vlastne komíny širokého prierezu, do ktorých sa odspodu žalúzióvymi otvormi 1 privádza vzduch a asi v polovici ich výšky horúca voda (2, 3). Dolná časť chladiacej veže je vyplnená latovou alebo inou výplňou (4), po ktorej steká voda. To spôsobuje jej veľký styčný povrch, na ktorom sa stretá so vzduchom prúdiacim smerom hore. Horná časť chladiacej veže 5 je prázdna a má funkciu komína, ktorého ťahom sa do veže nasáva vzduch. Komín nad výplňou nemusí byť, ak sa prirodzený ťah komína nahradí umelým pomocou ventilátorov 6. Chladiaca veža s prirodzeným ťahom vzduchu (a) je nákladná stavba. Je to monolitové železobetónové teleso vysoké 30 až 40 m, kým chladiaca veža s umelým ťahom (b) môže byť aj drevená so železobetónovým skeletom, vysoká 10 až 15 m. Náklady na prevádzku chladiacej veže vody s prirodzeným ťahom vzduchu sú však nižšie, lebo odpadá trvalá činnosť ventilátorov zabezpečujúcich prúdenie vzduchu vo veži.

### 4.3 Čistenie odpadových vôd

Odpadovou vodou je každá voda, ktorá po použití v domácnostiach, mestách, v priemysle, poľnohospodárstve odteká viac alebo menej znečistená. Po odstránení nežiaducich prímies sa vypúšťa do prírodného recipientu. Recipient je priestor, do ktorého sa vypúšťajú odpadové vody, ktoré svojím použitím zmenili kvalitu. Najčastejšie sú to vody povrchové – rieky, potoky, jazerá, rybníky, moria, ojedinele aj podzemné vody.

Podľa pôvodu rozdeľujeme odpadové vody na *splaškové* (mestské, fekálne) a *priemyselne*. Priemyselné odpadové vody sa pred vypúšťaním čistia individuálne v závislosti od typu ich znečistenia. Každý priemyselný závod si vyžaduje do určitej miery unikátne riešenie vodného hospodárstva. Toto čistenie je obvykle súčasťou výrobnjej technológie a vyčistená voda sa miesto vypúšťania do recipientu často vracia späť do výroby.

Hlavnými charakteristikami, na základe ktorých sa posudzuje škodlivosť priemyselných odpadových vôd, sú:

- obsah nerozpustných látok,
- biochemická spotreba kyslíka (BSK),
- chemická spotreba kyslíka (CHSK),
- celková sušina,
- teplota.

*Celková sušina*, t. j. súčet všetkých rozpustených aj nerozpustených látok vo vode sa stanovuje odparením vzorky vody a odvážením sušiny. Množstvo rozpustených látok sa stanoví ako sušina filtrátu po oddelení nerozpustných látok vo vzorke vody filtráciou. Nerozpustné látky možno stanoviť z rozdielu celkovej sušiny a sušiny rozpustných látok.

Podľa kvality sa odpadové vody v priemysle delia na:

- stokové vody (dažďové, prívalové, splaškové),
- prietokové chladiace vody (vhodné, podmiennečne vhodné a nevhodné na recirkuláciu),
- technologické vody:
  - mimoriadne škodlivé, znečistené prevažne organickými látkami odbúrateľnými biologickou cestou,
  - znečistené prevažne anorganickými alebo organickými látkami neodbúrateľnými biologickou cestou, iba chemickým čistením,
  - relatívne neškodné.



Odpadové vody potravinárskeho priemyslu tvoria osobitnú skupinu odpadových vôd, ktorým je venovaná pozornosť v časti zaoberajúcej sa potravinárskym priemyslom v kapitole 13.7.

Mestské (splaškové) odpadové vody sa čistia vo veľkých čistiarniach odpadových vôd, ktoré by mali byť vybudované pri každom meste či obci. Procesy úpravy a čistenia týchto odpadových vôd sa rozdeľujú na:

- mechanické,
- fyzikálno-chemické,
- chemické,
- biologické.

K *mechanickým procesom* patria cedenie a mikrocedenie, ktoré sa uskutočňuje na hrabliciach, resp. sitách, ďalej sedimentácia slúžiaca na oddeľovanie štrku a piesku v lapačoch piesku a kalu ako aj v usadzovacích nádržiach na kal, filtrácia na oddeľovanie veľmi jemných tuhých častíc vo filtračných zariadeniach rôznych typov, flotácia na zahusťovanie aktivovaných kalov a oddeľovanie olejov a tukov.

Pri *cedení* sa z odpadových vôd odstraňujú najväčšie plávajúce nečistoty, ktoré sa zachytávajú na sitách alebo roštoch z oceľových prútov – tzv. hrabliciach. Tu sa zachytávajú väčšie plávajúce nečistoty ako fekálie, šupky zo zemiakov a ovocia, listy zo zeleniny a stromov, papier atď. *Mikrocedenie* na jemných sitách je menej rozšírená operácia a používa sa niekedy namiesto sedimentácie, prípadne flotácie. Nečistoty zachytené na sitách, resp. hrabliciach sa kompostujú alebo spaľujú, prípadne sa po rozomletí vracajú späť do splaškov. *Sedimentácia* sa pri čistení odpadových vôd využíva na dva účely. Sedimentačné nádrže na zachytávanie štrku a piesku bývajú umiestnené úplne na začiatku čistiacej stanice. Sú to dlhšie rozmerné nádrže, v ktorých sa pri zníženej prietokovej rýchlosti usadzuje piesok a väčšie nečistoty. Dôležité uplatnenie má sedimentácia pri odstraňovaní jemného kalu. Je to najdôležitejšia fáza mechanického čistenia, pri ktorej sa z odpadových vôd odstraňuje podstatný podiel nerozpustných látok. Príkladom takéhoto sedimentačného zariadenia je Dorrova kruhová usadzovacia nádrž (obr. 20). Zariadenia na *odstraňovanie tukov a olejov* sú nádrže s pomalým povrchovým prúdením vody. Tu sa hromadia na hladine vody, odkiaľ sa odťahujú na likvidáciu napríklad spálením. Ich odstránenie je potrebné najmä preto, že obalujú častice kalu, čím zhoršujú jeho odvodňovanie. *Flotácia* sa používa na zahusťovanie aktivovaných kalov. Nerozpustné látky vytvárajú s drobnými bublinkami vzduchu flotačné komplexy (častočky kalu spojené s bublinkou) a sú vynášané na hladinu, kde vytvárajú penu, ktorá sa zberá a ďalej spracováva. Nerozpustné látky, ktoré sa nepodarilo oddeliť sedimentáciou, sa často oddeľujú ešte *filtráciou*. Filtrom býva vrstva zrnitého pórovitého materiálu.

*Fyzikálno-chemické procesy* slúžia na odstraňovanie rozpustných látok z odpadových vôd a patrí sem koagulácia, adsorpcia, extrakcia, výmena iónov, membránové procesy, radiačno-chemické procesy, odplynovanie a destilácia.

Na odstránenie jemne dispergovaných a koloidných častíc, ktoré spôsobujú zákal vody, čiže na čírenie, sa používa *koagulácia*. Je to zhlukovanie dispergovaných častíc do väčších celkov, čím vznikne hrubozrnná disperzia, ktorá dobre sedimentuje. Dosiahne sa to pridávaním tzv. koagulačných činidiel, napríklad chloridu železitého alebo síranu hlinitého. Koagulácia sa používa aj pri dočisťovaní biologicky vyčistených odpadových vôd. *Adsorpciou* sa odstraňujú biologicky nerozložiteľné alebo toxické látky. Ako adsorbent sa používa aktívne uhlie, kremičitanové hlinky, rašelina a iné. Na zachytenie predovšetkým anorganických, ale i niektorých organických látok možno použiť *iónomeniče*, ktoré majú vysoký čistiaci účinok. Medzi fyzikálno-chemické procesy patria i *membránové separačné*

*procesy*. Patria do skupiny difúzných operácií, kde sa oddeľovanie zložiek uskutočňuje na základe selektívnej priepustnosti membrány. Používajú sa napríklad na odstraňovanie niektorých anorganických solí, katalyzátorov, bielkovín a podobne. Z rôznych membránových procesov sa v technológii úpravy a čistenia vody uplatňuje elektrodialýza, ultrafiltrácia a tzv. obrátená osmóza.

Z *chemických procesov* sa pri čistení odpadových vôd využíva zrážanie, oxidácia, redukcia a spaľovanie. Ich výhodou je okamžitá účinnosť a možnosť uplatnenia aj pri zneškodňovaní toxických a biologicky ťažko odbúrateľných látok. Nevýhodou je ich pomerne vysoká cena vzhľadom na potrebu použitia chemikálií a často i spracovania produktov reakcie.

*Neutralizácia* sa uskutočňuje zmiešavaním rozličných druhov odpadových vôd, dávkovaním neutralizačných činidiel alebo filtráciou kyslých odpadových vôd cez vhodný materiál, napríklad vápenec, mramor, dolomit a podobne. Neutralizáciu často sprevádza *zrážanie*, ktorým sa zlúčeniny rozpustené vo vode premenia na málorozpustné – zrazeniny. Tie sa môžu odstrániť napríklad filtráciou, usadzovaním, flotáciou. Niektoré znečisťujúce anorganické a organické látky, často toxické a biologicky nerozložiteľné, možno zneškodniť chemickou *oxidáciou* alebo *redukciou*. Ako oxidačné činidlo sa používa chlór a jeho zlúčeniny, kyslík, ozón, peroxid vodíka a manganistan draselný. Ako redukčné činidlá sa používajú napríklad síran železnatý, siričitan sodný a podobne.

Najvýznamnejším spôsobom čistenia nielen mestských, ale aj priemyselných odpadových vôd sú *biologické procesy*. Umožňujú totiž s vysokou účinnosťou odstrániť rozpustené organické látky. Predpokladom úspešného biologického čistenia je čo najdokonalejšie predčistenie odpadovej vody mechanicky, prípadne chemicky.

Biologické čistenie odpadových vôd sa uskutočňuje pôsobením rôznych mikroorganizmov, ktorých činnosťou prebehne množstvo chemických a biochemických zmien. Tieto procesy v podstate napodobňujú procesy prebiehajúce v prírode pri samočistení vôd. Realizujú sa aeróbne i anaeróbne procesy. Rozdiel medzi oboma typmi procesov je jednak v mikroorganizmoch, ktoré ich uskutočňujú, jednak v produktoch procesov. Pri aeróbných procesoch sú nimi oxid uhličitý, voda, dusičnany a podobne, čiže prebehne úplná mineralizácia. Pri anaeróbných podmienkach vznikajú organické metabolity, ktoré sa ďalej nedegradujú, ako napríklad metán, organické kyseliny. Pri čistení odpadových vôd sa častejšie používajú aeróbne biologické procesy.

Po usadení kalov sa voda ďalej dočisťuje buď v biologických filtroch alebo pomocou aktivovaného kalu. V oboch prípadoch ide o intenzívne biologické odbúravanie zvyškov organických látok účinkom aeróbných mikroorganizmov. V biologických filtroch mikroorganizmy lipnú na povrchu výplne, v aktivačných nádržiach sa vznášajú vo vode vo forme vločiek.

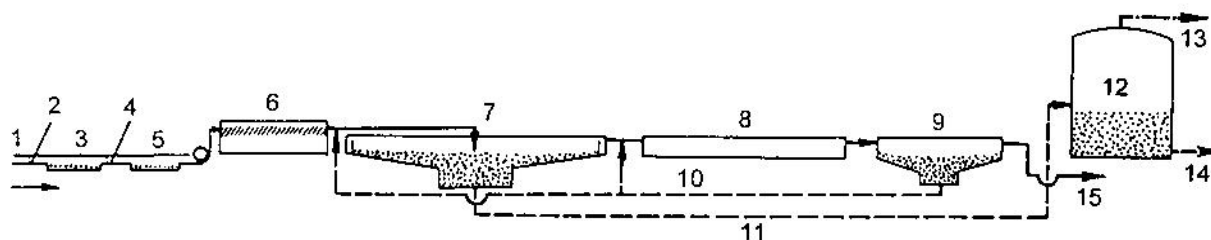
*Biologický filter* je zvyčajne kruhová nádrž s nepravým dnom, na ktorom je 2 až 3 m hrubá vrstva výplne. Tvorí ju kompaktné nedrobivé kamenivo s rovnomerne veľkými zrnami 5 až 7 cm. Ako bolo uvedené, na povrchu jednotlivých zrn výplne je prilipnutá vrstvička kalu, v ktorom žije veľké množstvo aeróbných mikroorganizmov rozkladajúcich organické látky prítomné vo vode. Výplň nádrže sa rovnomerne kropí dočisťovanou vodou tak, aby medzi jej zrnami bol vždy dostatok vzduchu, pretože biologický filter pracuje iba pri dostatočnom nadbytku kyslíka. Vzduch sa nasáva do nádrže otvormi po obvode valca účinkom prúdenia, ktoré vzniká v dôsledku rôznej teploty vo vnútri nádrže a v okolitom prostredí. Čistiaci účinok tohto spôsobu je veľmi vysoký, až 95 % BSK<sub>5</sub>, vyžaduje si však veľmi veľké plochy.

Dočisťovanie vody takzvaným *aktivovaným kalom* sa uskutočňuje v aktivačných nádržiach. Aktivovaný kal tvorí vločky obohatené aeróbnymi mikroorganizmami. Do dočisťovanej vody sa pridáva asi 15 obj. % aktívneho kalu a udržuje sa v aktivačnej nádrži dotedy, kým sa neodbúra asi 95 % organických látok. Tento spôsob dočisťovania vody má takú účinnosť rozkladu organických látok, že za niekoľko hodín dokáže dočistiť vodu, ktorá by sa pri obyčajnom prevzdušňovaní dočisťovala aj niekoľko týždňov. Voda po tomto čistiacom procese obsahuje vločky mikroorganizmov, ktoré sa odlučujú v tzv. dosadzovacích nádržiach. Časť získaného kalu sa upravuje prevzdušňovaním (aktiváciou) a vracia sa do aktivačnej nádrže. Zvyšok kalu sa obvykle pridáva do usadzovacieho zariadenia.

Anaeróbne procesy sa uplatňujú pri likvidácii kalov a pri čistení niektorých typov odpadových vôd. Uplatňuje sa pri nich predovšetkým kyslé a metánové kvasenie, čiže vyhnívanie. Sedimentovaný kal sa odvádza do *vyhnívacích kalových komôr*. Sú to valcovité vertikálne uložené veže. Kal je v nich predhrievaný na teplotu 32 až 55 °C, teda na teplotu optimálnu pre život mikroorganizmov prítomných v kale. Počas vyhnívania vzniká veľké množstvo plynu, tzv. bioplyn, ktorý je z dvoch tretín tvorený metánom. Okrem toho obsahuje aj väčšie množstvo oxidu uhličitého a malé množstvá vodíka, dusíka, kyslíka a sulfánu. Je to teda veľmi výhrevný plyn a využíva sa priamo v čistiarni napríklad na vyhrievanie vyhnívacích komôr. Vyhnité kaly sa využívajú v poľnohospodárstve na hnojenie.

Okrem uvedených procesov sa často využívajú aj ich vhodné kombinácie.

Schéma mestskej čistiarny odpadových vôd je uvedená na obr. 39. Odpadové vody sa vedú do čistiarní mestskou stokou 1. Pred vstupom do čistiarny sú umiestnené lapače štrku a piesku, za ktorými sú zaradené hrablice zachytávajúce väčšie plávajúce nečistoty a sitá na zachytávanie menších nečistôt. Z vôd s vyšším obsahom masntô sa potom odlučuje tuk (6). Ďalším stupňom čistenia je sedimentácia jemne suspendovaných organických látok. Tá prebieha v pomaly tečúcej vode, napríklad v Dorrovom kruhovom usadzovači 7. Sedimentovaný kal sa odtiaľ odvádza do vyhnívacích kalových komôr 12. Po usadení kalov sa voda ďalej dočisťuje buď v biologických filtroch alebo pomocou aktivovaného kalu (8). Po odlúčení vločiek mikroorganizmov od dočistenej vody v dosadzovacích nádržiach 9 sa časť získaného kalu upravuje prevzdušňovaním (aktiváciou) a vracia sa do aktivačnej nádrže (10). Zvyšok kalu sa obvykle pridáva do usadzovacieho zariadenia 7.



**Obr. 39.** Schéma mestskej čistiarny odpadových vôd

- 1 prívod vody mestskou stokou, 2 hrubé mechanické sito, 3 lapač štrku,
- 4 jemné mechanické sito, 5 lapač piesku, 6 lapač tukov, 7 Dorrova usadzovacia nádrž,
- 8 aktivačná nádrž, 9 dosadzovacia nádrž, 10 spätný prívod aktivovaného kalu,
- 11 odťah kalu do vyhnívacej nádrže, 12 vyhnívacia nádrž, 13 odťah plynu,
- 14 odvod vyhnitého kalu, 15 odtok vyčistenej vody do rieky

Opísaná mestská čistiareň odpadových vôd má čistiaci efekt až 95 %. Takto vyčistená voda sa môže vypúšťať do riek, kde sa zvyšky nečistôt odbúrajú pôsobením samočistiaceho efektu.

*Vodné toky a nádrže* sú v priaznivých podmienkach schopné odstraňovať z vody látky vznikajúce životom vo vode, ale aj odpady z okolitého prostredia. Táto schopnosť sa volá *samočistenie vody*. Pri samočistení vôd sa prejaví zriedňovanie škodlivých látok väčším množstvom vody, ich sedimentácia, vyzrážanie a podobne. Hlavnú úlohu pri samočistení vôd však majú biochemické deje, ktoré prebiehajú v organizmoch žijúcich vo vode. Jedna skupina organizmov, do ktorej patria najmä baktérie, ale aj kvasinky a plesne, rozkladá odumreté látky organického pôvodu a pri dostatočnom prístupe kyslíka ich napokon mineralizuje. Produkty rozkladu využíva ďalšia skupina organizmov, najmä riasy, ale aj vyššie rastliny, ktoré fotosyntetickou asimiláciou tvoria novú rastlinnú hmotu. Tieto rastliny sú potravou pre tretiu skupinu organizmov, ktorými sú živočíchovia od najmenších prvokov až po ryby. Živočíchovia sa požívajú tiež navzájom a po ich zániku sa celý cyklus opakuje.

Samočistenie prebieha dovedy, kým prívod organických látok neprekročí určitú hranicu, asi 5 až 10 mg na liter vody za 24 hodín. V opačnom prípade sa prejaví nedostatok kyslíka a dovedy prebiehajúce oxidačné deje sa zmenia na redukčné, čiže hnilobné, ktoré sprevádza vznik amoniaku, sulfanu a fosfánu.

## 5 Základné suroviny chemického priemyslu

Základom každej chemickej výroby sú suroviny, energia a voda. Suroviny sú rozmanitého druhu a pôvodu a možno ich deliť podľa rôznych kritérií. Klasifikáciu podľa niektorých kritérií uvádza nasledujúca schéma.

Klasifikácia podľa prírodného pôvodu:

- minerálne – rudné (rudy pre výrobu kovov),
  - nerudné (štrk, hlina, síra, azbest, kamenná soľ, ...),
  - spáliteľné (fosílna a recentná palivá),
- rastlinné (olejnaté plodiny, bavlna, drevo, ...),
- živočíšne (živočíšne tuky, koža, vlna, ...).

Klasifikácia podľa zdroja získavania:

- nerastné (horniny alebo nerasty, ktoré možno buď priamo alebo po úprave jednoduchou operáciou použiť vo výrobe),
- priemyselné
  - upravené nerastné (so zvýšeným obsahom žiadanej zložky, po odstránení nežiaducich prímiesí),
  - polotovary, produkty, resp. odpady z iných výrob.

Klasifikácia podľa skupenstva:

- tuhé (rudy, uhlie, hlina, štrk, ...),
- kvapalné (voda, ropa, soľanka),
- plynné (vzduch, zemný plyn).

Pri výbere suroviny pre určitú výrobu treba vždy zvážiť viacero hľadísk. Vo všeobecnosti platí, že surovina musí byť k dispozícii v dostatočnom množstve, musí mať nízku cenu a výrobné náklady na jej spracovanie musia byť čo najnižšie. V neposlednom rade treba prihliadať i na vznikajúce vedľajšie produkty a odpady a na potrebu ich likvidácie, prípadne využitie.

Slovensko nepatrí ku krajinám bohatým na suroviny a prevažná väčšina surovín sa musí dovážať. Je to spôsobené jednak geologickými podmienkami, ale i tým, že nerastné zdroje na našom území boli využívané pomerne dlhú dobu a boli postupne vyčerpané (napr. kedysi výdatné ložiská striebra i zlata). V dostatočnom množstve sa u nás nachádza iba kvalitný vápenec, grafit, kamenná soľ a suroviny pre chémiu horčíka.

## 6 Anorganická technológia

### 6.1 Výroba technických plynov

Technické plyny možno definovať ako plyny, ktoré sa svojím širokým a rozmanitým použitím stali tovarom a sú predmetom obchodu. Nepatria k nim teda plyny, ktoré sú výlučne medziproduktom pri niektorej výrobe a bezprostredne sa ďalej spracovávajú. Technické plyny sa používajú nielen v chemickom priemysle, ale mnohé z nich majú uplatnenie napríklad v hutníckom, strojárskom, elektrotechnickom, potravinárskom priemysle, ale i v zdravotníctve a v ďalších odvetviach. Ich výroba je teda dôležitým odvetvím chemického priemyslu. Medzi technické plyny patrí napríklad oxid uhličitý, kyslík, dusík, vodík, zmesi vodíka a dusíka, vzácne plyny (argón, kryptón, hélium), oxid dusný, amoniak, oxid siričitý a acetylén.

Technické plyny sa vyrábajú rôznymi spôsobmi. Závisí to od ich chemických a fyzikálnych vlastností, od požiadaviek spotrebiteľa a od surovín, z ktorých sa vychádza. Do distribučnej siete sa dostávajú ako stlačené alebo skvapané. Iba acetylén sa prepravuje rozpustený vo vhodnom rozpúšťadle. Prepravujú sa v tlakových fľašiach obvykle pri tlaku 15 MPa. Z bezpečnostných dôvodov musia byť konštruované na vyšší tlak, než na ktorý sú určené a pri preprave i skladovaní musia byť zabezpečené proti nárazu. Aby nedošlo k zámene, fľaše s jednotlivými plynmi sú na hornom konci označené príslušným farebným pásom.

#### 6.1.1 Kyslík a dusík

Kyslík a dusík (tiež argón, prípadne hélium a neón) sa získavajú destiláciou skvapaného vzduchu. Zloženie vzduchu je uvedené v tabuľke 2.

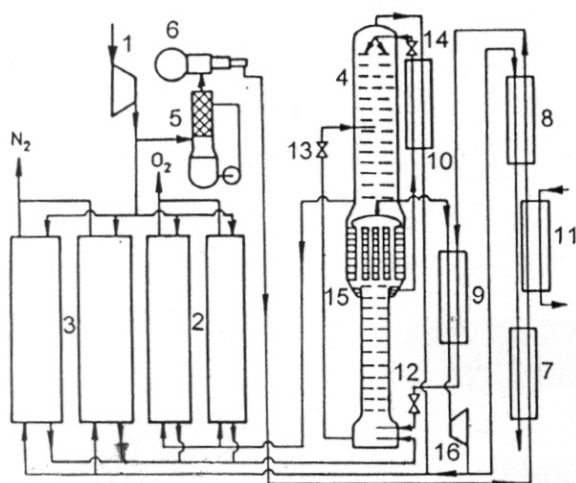
Okrem uvedených zložiek sa vo vzduchu nachádza vodná para a iné prímеси, ako  $\text{SO}_2$ , oxidy dusíka, uhlíkovodíky, prach atď. Ich množstvo je ovplyvnené miestnymi podmienkami (hustotou osídlenia, priemyselnými závodmi a pod.).

Čisté plyny alebo plynné zmesi sa skvapalňujú tak, že sa vhodnou kombináciou nízkej teploty a zvýšeného tlaku privedú do stavu nasýtených pár a v tomto stave sa im odoberá teplo (tzv. kondenzačné). Najvyššia teplota, pri ktorej môže dôjsť ku skvapalneniu, sa nazýva kritická teplota a tlak, ktorý treba pri nej použiť, kritický tlak. Čím viac sa plyn ochladí pod kritickú teplotu, tým menší tlak stačí na jeho skvapalnenie. Kritické teploty niektorých technických plynov sú veľmi nízke, napríklad kyslíka  $-118,8\text{ }^\circ\text{C}$ , dusíka  $-147,1\text{ }^\circ\text{C}$ , vodíka  $-239,9\text{ }^\circ\text{C}$ , vzduchu  $-140,7\text{ }^\circ\text{C}$ .

V technickej praxi sa používa na ochladenie plynu na nízke teploty *adiabatická expanzia* plynu, čiže prudké rozpínanie plynu v tepelne izolovanej nádobe. Pri takomto deji dochádza k intenzívnemu ochladeniu expandovaného plynu. Keďže na skvapalnenie plynu (napríklad vzduchu) je niekedy potrebné dosiahnuť veľmi nízke teploty, je vhodné stláčaný plyn čo najviac predchladíť, na čo sa využíva chlad odchádzajúcich skvapaných plynov. Okrem toho musí byť celé zariadenie tepelne dokonale izolované od okolia.

Tabuľka 2. Zloženie vzduchu

Plyn	Obsah plynu vo vzduchu	
	obj. %	hmot. %
N <sub>2</sub>	78,03	75,47
O <sub>2</sub>	20,99	23,20
Ar	0,933	1,280
CO <sub>2</sub>	0,030	0,046
H <sub>2</sub>	0,010	0,001
Ne	0,001 8	0,001 2
He	0,000 5	0,000 07
Kr	0,000 1	0,000 3
Xe	0,000 009	0,000 04



**Obr. 40.** Schéma nízkoteplotného delenia vzduchu  
 1 turbokompresor,  
 2, 3 regeneračné výmenníky tepla,  
 4 rektifikačná kolóna,  
 5 lúhová práčka,  
 6 piestový kompresor,  
 7, 8, 9, 10, 11 výmenníky tepla,  
 12, 13, 14 expanzné ventily,  
 15 výmenník tepla – kondenzátor,  
 16 turbína

Skvapalnenú zmes plynu možno rozdeliť v rektifikačnej kolóne. Schéma zariadenia na skvapalňovanie a následnú destiláciu vzduchu je znázornená na obr. 40. Vzduch postupujúci na rozdelenie sa po prefiltrovaní stláča na tlak 0,5 až 0,6 MPa a potom sa rozdelí na dve časti. Hlavná časť vzduchu, asi 95 %, prechádza výmenníkmi tepla regeneračného typu 2 a 3. Sú to veže vyplnené kotúčikmi zo zvlhneného plechu alebo čadičovými kamienkami, ktorými striedavo prúdi vzduch postupujúci na rozdelenie a kyslík, resp. dusík odvádzaný z rektifikačnej kolóny. Týmto spôsobom sa stlačený vzduch nielen ochladzuje, ale tiež zbavuje vodnej pary a oxidu uhličitého, ktoré pri prechode vzduchu kondenzujú na povrchu výplne regenerátora. Vzduch ochladený na  $-160$  až  $-170$  °C sa potom privádza do spodnej časti rektifi-

kačnej kolóny 4. Zvyšná časť vzduchu sa očistí v práčke 5 od oxidu uhličitého hydroxidom sodným a stláča sa na tlak 12,5 až 20 MPa v kompresore 6. Po ochladení odchádzajúcimi rozdelenými plynmi vo výmenníkoch tepla 7, 8, 9 a 11 napokon expanduje po prechode ventilom 12 na 0,5 až 0,6 MPa. Tým sa táto časť vzduchu ochladí tak, že čiastočne skvapalnie a vstupuje tiež do spodnej časti rektifikačnej kolóny. Touto expanziou sa kryjú straty chladu, ktoré vznikajú pri procese.

Rektifikačná kolóna má sitové etáže. Je rozdelená na dve časti, ktoré sú spojené výmenníkom tepla 15. Horná časť kolóny pracuje takmer pri normálnom tlaku. Výmenník tvorí jej dno a má funkciu výparníka, v ktorom vrije kyslík (teplota varu pri 0,1 MPa je  $-183,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Spodná časť kolóny pracuje pri tlaku 0,5 až 0,6 MPa. Výmenník tvorí jej hlavu a má funkciu kondenzátora. V ňom skvapalnie dusík, pretože má vyšší tlak ako kyslík vriaci vo výparníku. Takéto usporiadanie zabezpečuje, že v spodnej časti kolóny dôjde po skvapalnení vzduchu k jeho predbežnému rozdeleniu na prakticky čistý dusík a vzduch obohatený kyslíkom (40 %  $\text{O}_2$ ). Obe medziprodukty sú v kvapalnom stave a po expanzii sa privádzajú do hornej časti kolóny na konečné rozdelenie. Dusík sa privádza na vrchol kolóny, vzduch obohatený kyslíkom do jej stredu. Bez predbežného rozdelenia vzduchu by odchádzal z hornej časti kolóny dusík s vysokým obsahom kyslíka a výťažky čistého kyslíka by boli nízke. Kyslík sa odoberá pri dne hornej časti kolóny. Pretože na dne kolóny vrije kvapalný kyslík, možno ho čiastočne odoberať v kvapalnej forme.

Najviac kyslíka sa spotrebuje na oxidáciu pri horení – pri tlakovom splynovaní uhlia, na urýchlenie hutníckych procesov, pri autogénnom zváraní a rezaní kovov, do dýchacích prístrojov a na mnohé práce v laboratóriách. Dusík sa používa pri syntéze amoniaku, pri výrobe dusíkatého vápna, na zmrazovanie potravín, na vytváranie inertnej atmosféry, na plnenie žiaroviek.

Na dopravu sa kyslík a dusík plnia do oceľových fliaš pri tlaku 14,7 MPa. Dusíkové fláše sú označené zeleným pásom. Kyslíkové fláše sú označené modrým pásom a platia pre ne osobitné bezpečnostné predpisy: uzáver má opačný (ľavotočivý) závit a nesmie sa ničím mazať.

### 6.1.2 Argón, hélium, neón

Pri nízkoteplotnom delení vzduchu sa môžu získať i iné plyny, a to argón, hélium a neón. Teplota varu argónu je  $-185,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  a je bližšia k teplote varu kyslíka ( $-183,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ako dusíka ( $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Hromadí sa preto v hornej časti rektifikačnej kolóny, odkiaľ možno odoberať frakciu obsahujúcu 3 až 4 % argónu. Jej rektifikáciou v prídavnej kolóne sa získa argón s 8 až 14 % dusíka, vhodný na plnenie žiaroviek. Opakovanou rektifikáciou sa môže získať veľmi čistý argón, 99,70 % až 99,99 %, potrebný ako ochranný plyn pri zváraní hliníka, titánu a ľahkých zliatin. Prípadné zvyšky kyslíka, ktoré sú v ňom neprípustné, sa odstránia spálením s vodíkom na paládiovom katalyzátore. Argón sa získava aj z plynov odvádzaných zo syntézneho okruhu pri výrobe amoniaku. Pochádza tiež zo vzduchu a dostáva sa do syntézneho plynu pri jeho príprave.

Hélium a neón sa pri rektifikácii vzduchu hromadia spolu s vodíkom v kondenzátore tlakovej časti kolóny, odkiaľ sa musia odvádzať, aby nenarušili kondenzáciu dusíka. V malej prídavnej rektifikačnej kolóne sa zo zmesi plynu oddelí časť dusíka a ďalším zvýšením tlaku a ochladením na teplotu asi  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  sa získa neónovohéliová zmes s asi 25 % hélia. Konečné



rozdelenie obidvoch plynov možno uskutočniť adsorpciou na aktívnom uhlí pri teplote varu dusíka. Hélium sa pri týchto podmienkach neadsorbuje.

Hlavným zdrojom hélia je však zemný plyn, predovšetkým z amerických ložísk, ktoré popri dusíku a metáne obsahujú 1 až 2 %, výnimočne aj 8 % hélia. Hélium sa zo zemného plynu získava zvyšovaním tlaku a ochladzovaním, pričom postupne skvapalnia všetky ostatné prítomné plyny zo zmesi. Napokon zostane neskvapalnené hélium, ktoré má najnižšiu teplotu varu  $-268,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

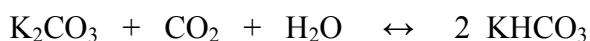
Hélium sa používa najmä na plnenie balónov, pretože má malú hustotu a na rozdiel od vodíka je nehorľavé. V zmesi s neónom sa ním plnia výbojkové trubice na reklamné účely a dôležité je i jeho použitie na získavanie veľmi nízkych teplôt.

Vzácne plyny sa prepravujú v oceľových fľašiach pod tlakom 15 MPa.

### 6.1.3 Oxid uhličitý

Oxid uhličitý patrí v technickej praxi k najrozšírenejším plynom. Získava sa zo spalných plynov, ako vedľajší produkt pri pálení vápenca a pri výrobe vodíka. Zdrojom oxidu uhličitého sú aj kvasné procesy (kvasenie vína, piva, výroba etanolu).

Spaliny sa čistia od prachu, oxidu siričitého a sulfánu prepieraním vodou. Ochladené na  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  postupujú cez 20 až 25 % roztok uhličitanu draselného, v ktorom sa oxid uhličitý absorbuje, pričom prebehne chemická reakcia:



Absorbát sa regeneruje zohriatím na teplotu asi  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Oxid uhličitý odchádzajúci z regeneračnej veže sa ochladzuje na  $15\text{ až }20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a odvádza sa do plynojemu.

Do distribučnej siete prichádza oxid uhličitý v kvapalnej forme alebo ako tzv. suchý ľad. Skvapalňuje sa stlačením na 9,8 MPa a ochladením pod kritickú teplotu, ktorá je  $31,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kvapalný oxid uhličitý sa dopravuje v bezšvových oceľových fľašiach označených čiernym pásom. Na získanie tuhého oxidu uhličitého treba kvapalný oxid uhličitý ochladiť a odvieť z neho skupenské teplo tuhnutia, čo sa uskutočňuje odparovaním kvapalného  $\text{CO}_2$  tak, že sa nad ním postupne znižuje tlak. Tuhý oxid uhličitý sa prepravuje v tepelne izolovaných kontajneroch alebo v balíkoch izolovaných vlnenou plst'ou. Pri normálnom tlaku sa samovoľne udržiava teplota suchého ľadu na  $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  jeho pozvoľnou sublimáciou.

Najväčším spotrebiteľom oxidu uhličitého je potravinársky priemysel, kde sa používa najmä na prípravu osviežujúcich nápojov. Používa sa i ako náplň hasiacich prístrojov, a to aj na hasenie rozvodov elektrického prúdu, pretože nie je vodivý. Môže sa použiť i na vytvorenie inertnej atmosféry pri prečerpávaní, doprave a skladovaní horľavých látok.

### 6.1.4 Vodík

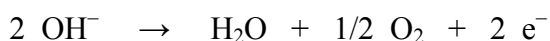
Vodík patrí medzi najdôležitejšie technické plyny. Vyrába sa viacerými spôsobmi, pričom sa dá získať vodík s rôznym stupňom čistoty. Veľmi čistý vodík spolu s kyslíkom sa dá získať elektrolýzou vody, pomerne čistý sa získa termickým rozkladom metánu. Často sa však nevyrába čistý, ale v zmesi s inými plynmi ako súčasť syntéznych plynov pre výrobu

rôznych produktov, napríklad syntézny plyn na výrobu amoniaku alebo metanolu. Okrem toho vodík často vzniká ako vedľajší produkt iných výrob, ako napríklad pri krakovaní ropy, či pri výrobe koksu.

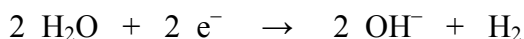
Pri *elektrolýze vody* sa pre zvýšenie vodivosti môže do vody pridať kyselina, alkalický hydroxid alebo soľ. Najčastejšie sa ako elektrolyt používa asi 20 % roztok hydroxidu sodného alebo draselného. Alkalické elektrolyty sú výhodnejšie ako kyslé, pretože kyslé roztoky sú silne korozívne. Výsledný proces možno vyjadriť rovnicou:



V alkalickom roztoku prináša prúd na anódu hydroxidové anióny, ktoré sa na nej vybijajú za vzniku kyslíka:

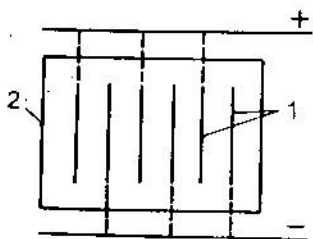


Ku katóde postupujú sodíkové kationy, ale v dôsledku nižšej hodnoty rozkladného napätia na nej reagujú molekuly vody:

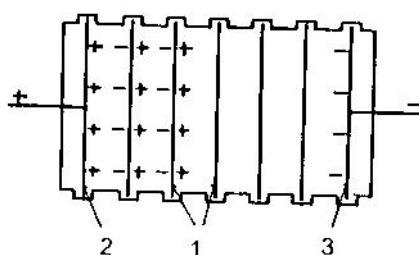


Elektrolýza sa uskutočňuje buď v monopolárnych alebo bipolárnych elektrolyzéroch. *Monopolárne elektrolyzéry* (obr. 41) majú každú elektródu zapojenú buď na kladný alebo záporný pól zdroja. Každá elektróda má iba jednu polaritu, je teda iba katódou alebo anódou.

Vo väčších výrobách sa uprednostňujú *bipolárne elektrolyzéry*. U týchto zariadení (obr. 42) sa elektrický prúd privádza len ku krajným elektródam. Prúd prechádza elektrolytom k najbližšej elektróde, ktorej povrch sa na jednej strane nabíja kladne a na druhej záporne. Krajné elektródy sú monopolárne a všetky vnútorné elektródy sú bipolárne, čiže na jednej strane sú anódami a na druhej katódami. Priestor medzi elektródami je rozdelený diafragmou na anódový a katódový priestor, aby sa zamedzilo zmiešaniu oboch produktov, pretože tvoria výbušnú zmes. Elektródy bývajú zhotovené zo železa, niklu alebo kobaltu, používa sa jednosmerný prúd s napätím 2 až 3 V pri teplote elektrolytu asi 60 až 70 °C. Do elektrolyzéra treba nepretržite pridávať destilovanú vodu, aby hladina elektrolytu bola konštantná.



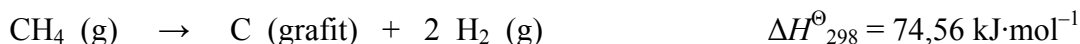
**Obr. 41.** Monopolárny elektrolyzér  
1 elektródy, 2 vaňa elektrolyzéra



**Obr. 42.** Bipolárny elektrolyzér  
1 bipolárne elektródy, 2 anóda, 3 katóda

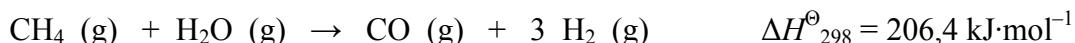
Takto vyrobený vodík má vysokú čistotu, 99,8 až 99,9 %. Nevýhodou tohto postupu sú však vysoké náklady vzhľadom na veľkú spotrebu elektrickej energie, preto sa používa iba vtedy, ak je potrebný vodík s vysokým stupňom čistoty. Používa sa vo farmaceutickom priemysle na výrobu liečiv a v potravinárskom priemysle na stužovanie tukov.

V súčasnosti najpoužívanejším zdrojom vodíka je zemný plyn, čiže metán. Pri výrobe vodíka *termickým rozkladom metánu* sa metán pri teplote 1 200 °C rozkladá na uhlík a vodík:

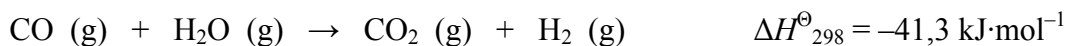


Je to vlastne tepelné krakovanie metánu, pri ktorom vzniká vodík a uhlík vo forme sadzí, ktoré sa používajú pri výrobe gummy. Pri výrobe sa rúrkové reaktory vyplnené keramickým materiálom vyhrievajú na pracovnú teplotu spaľovaním metánu so vzduchom. Po dosiahnutí potrebnej teploty sa prívod vzduchu zastaví a do reaktora sa vháňa iba metán, ktorý sa na rozpálenej keramickej výplni rozkladá na uhlík a vodík. Teplota pritom klesá. Pri 900 °C sa začne opäť spaľovať metán so vzduchom a proces sa opakuje.

Ďalším používaným spôsobom je *parné reformovanie uhl'ovodíkov*, predovšetkým metánu. V prvej časti zariadenia, ktorým je rúrkový reaktor, sa najprv metán alebo ľahké uhl'ovodíky parciálne oxidujú vodnou parou:

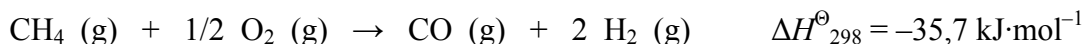


Vo vnútri rúrok je uložený katalyzátor, ktorým je nikel nanosený na alumíne (jemne práškový oxid hlinitý), pričom je zabezpečený vonkajší ohrev rúrok. Pracuje sa pri teplote 800 až 900 °C pri tlaku 3 až 4 MPa s nadbytkom vodnej pary. V druhej časti zariadenia sa vznikajúci oxid uhoľnatý prevádza na vodík konverziou s vodnou parou:



Ako katalyzátor sa používa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a pracuje sa pri teplote 350 °C. Po konverzii CO treba z reakčnej zmesi odstrániť oxid uhličitý. Robí sa to napríklad chemisorpciou, keď sa zmes plynov prepiera cez roztok uhličitanu draselného, pričom vzniká hydrogenuhličitan draselný alebo sa použijú molekulové sitá, v otvorčekoch a kanálikoch ktorých sa zachytávajú molekuly  $\text{CO}_2$ . Molekulové sitá sa potom regenerujú prúdom vodíka.

Režim v prvej časti zariadenia možno modifikovať tak, že sa časť metánu nechá nezreagovaná a tá sa potom oxiduje vzduchom:



Proces je exotermický a uskutočňuje sa na tom istom katalyzátore ako parné reformovanie. Tým sa do plynu dostáva dusík. Takýmto spôsobom sa pripravuje syntézny plyn pre výrobu amoniaku.

### 6.1.5 Acetylén

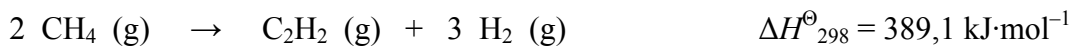
Priemyselne sa acetylén v súčasnosti vyrába dvoma spôsobmi, a to rozkladom karbidu vápenatého vodou a termickým rozkladom metánu.

Reakcia karbidu vápenatého s vodou prebieha nasledovne:



V praxi sa na rozklad používa buď nadbytok vody, vtedy vznikne zriedené vápenné mlieko, alebo proces prebieha s takmer stechiometrickým množstvom vody, pričom vznikne suché hasené vápno. Keďže výroba karbidu vápenatého je nákladná, tento spôsob sa už požíva v menšej miere.

Pri výrobe acetylénu z metánu (zemného plynu) sa uskutočňuje silno endotermická reakcia:

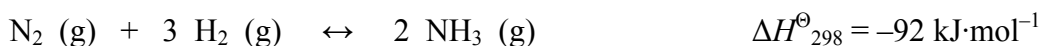


pri teplotách nad 1 300 °C. Na to sa využíva teplo vznikajúce spálením časti metánu čistým kyslíkom na oxid uhoľnatý a vodnú paru. Takto sa môže v reaktore dosiahnuť teplota až 1 500 °C. Plyn pri nej však môže zostať iba zlomok sekundy, pretože by sa vzniknutý acetylén rozložil. Preto sa prudko ochladzuje nástrekom vody. Reakčný plyn sa potom stláča a acetylén sa z neho získava absorpciou vo vhodnom rozpúšťadle.

Kvapalný acetylén je explozívny už pri bežných teplotách, preto sa prepravuje v oceľových tlakových fľašiach naplnených pórovitou látkou, ktorá je nasiaknutá roztokom acetylénu v acetóne. Pri teplote 15 °C a tlaku 1,5 MPa sa v 1 dm<sup>3</sup> acetónu rozpustí 300 dm<sup>3</sup> plynu. Takto upravený acetylén má obchodný názov „acetylén dissousplyn“. Tlakové fľaše s acetylénom sú označené bielym pásom. Acetylén sa používa najmä na autogénne zvarovanie a rezanie kovov a široké uplatnenie má v organickej chémii.

### 6.1.6 Amoniak

Výroba amoniaku je jediný ekonomicky prijateľný spôsob chemického viazania dusíka zo vzduchu. Priebeh reakcie opisuje rovnica:

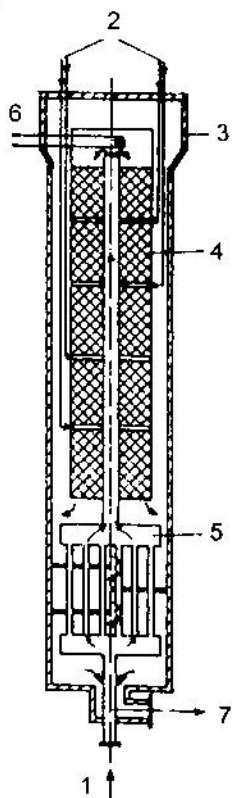


Ako vidno, ide o vratnú exotermickú reakciu, pri priebehu ktorej klesá objem reagujúcich látok. Posun rovnováhy v smere vzniku produktov teda podporuje zvyšovanie tlaku a chladenie. Práca pri zvýšenom tlaku nie je prekážkou, ale pri nízkych teplotách je priebeh pomalý a okrem toho pracovná teplota použitého katalyzátora začína pri 350 °C. Pri takýchto podmienkach nemožno pri jednom prechode syntézneho plynu katalyzátorom dosiahnuť uspokojivý stupeň premeny reakčnej zmesi. Proces sa preto realizuje tak, že po prechode syntézneho plynu reaktorom sa z neho odstráni vzniknutý amoniak, do nezreagovaného zvyšku sa pridá čerstvý syntézny plyn a zmes sa opäť vráti do procesu, takže celý systém tvorí tzv. syntézny okruh.

Zariadenie na výrobu amoniaku sa skladá z troch stupňov:

- výroba syntézneho plynu parným reformovaním metánu, pričom vznikne zmes oxidu uhoľnatého a vodíka,
- odstraňovanie oxidu uhoľnatého a príprava syntézneho plynu – zmesi dusíka a vodíka v stechiometrickom pomere,
- syntéza amoniaku.

Prvé dve fázy sú opísané v kapitole 6.1.4. venovanej výrobe vodíka. Na tretiu fázu, vlastnú syntézu amoniaku, sa používa tzv. Haberov proces. Zariadenia, v ktorých sa realizuje vlastná syntéza, pracujú pri vysokých tlakoch až do 100 MPa. Pracovný teplotný interval leží medzi 400 až 650 °C. Zväčša sa pracuje najprv v hornej časti teplotného intervalu, kedy reakcia beží rýchlejšie, ale s nižším výťažkom a potom sa teplota zníži na spodnú hranicu, aby sa celkový výťažok zvýšil. Katalyzátorom je elementárne železo aktivované Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O a ďalšími látkami, uložené na dvoch až štyroch etážach vo forme granulí s priemerom 2 až 8 mm. Reaktor (obr. 43) sa skladá z vysokotlakového telesa a vnútornej etážovej vstavby, v ktorej je umiestnený katalyzátor a výmenník tepla na zohrievanie vstupujúceho a ochladzovanie vystupujúceho reakčného plynu. Reakčná zmes sa ešte chladí medzi jednotlivými etážami pripúšťaním studeného syntézneho plynu.

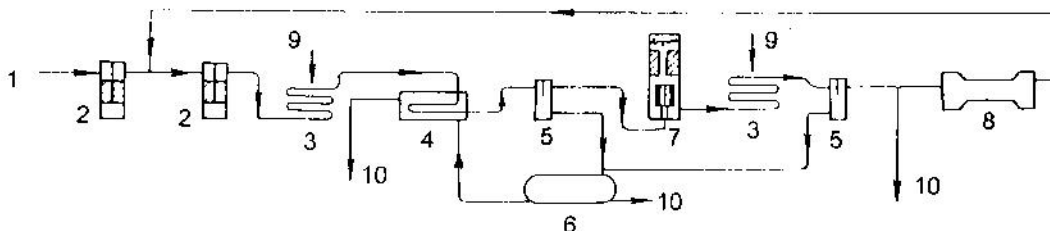


**Obr. 43.** Etážový reaktor pre syntézu amoniaku

1 vstup syntézneho plynu, 2 chladiaci plyn,  
3 vysokotlakové teleso, 4 katalyzátorový kôš,  
5 výmenník tepla, 6 elektrický ohrievač,  
7 výstup reakčnej zmesi

**Obr. 44.** Schéma syntézneho okruhu výroby amoniaku

1 vstup čerstvého syntézneho plynu, 2 filter,  
3 vodný chladič, 4 amoniakový chladič,  
5 odlučovač kvapiek, 6 zásobník amoniaku, 7 reaktor,  
8 kompresor, 9 chladiaca voda, 10 kvapalný amoniak



Reaktor je súčasťou spomínaného syntézneho okruhu (obr. 44), v ktorom pomocou kompresora syntézny plyn cirkuluje. Súčasťou syntézneho okruhu sú okrem reaktora 7 a kompresora 8 aj filtre 2, chladiče reakčnej zmesi 3, 4 a odlučovače kvapiek 5. Syntéza zmes obsahuje po prechode reaktorom asi 18 obj. %  $\text{NH}_3$ . Postupne sa ochladzuje vo vodnom a potom v amoniakovom chladiči na teplotu asi  $3^\circ\text{C}$ . Kondenzáciou amoniaku, ktorý sa oddeľuje v separátore, sa jeho obsah v plynnej fáze zníži asi na 3,5 obj. %. Vznikom amoniaku dochádza k úbytku dusíkovo-vodíkovej zmesi, ktorý sa kryje ekvivalentným množstvom čerstvej zmesi.

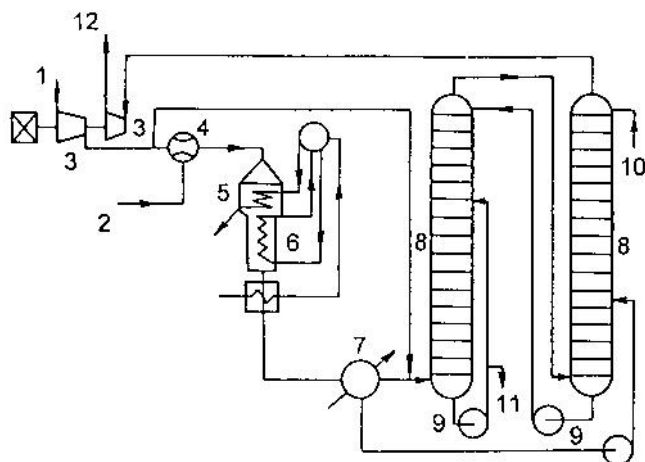
Amoniak patrí k základným produktom chemického priemyslu. Je to východisková surovina na výrobu kyseliny dusičnej a všetkých ostatných dusíkatých zlúčenín, medzi ktorými majú popredné miesto priemyselné hnojivá. Na ich výrobu sa spotrebuje 85 % svetovej produkcie amoniaku. Dusík pochádzajúci z takto syntetizovaného amoniaku sa nachádza aj v syntetických vláknoch, plastoch, v náterových látkach, v liečivách atď. Svetová ročná produkcia amoniaku dosahuje asi 140 miliónov ton.

Amoniak sa skladuje a prepravuje v kvapalnom stave. Pri teplote  $20^\circ\text{C}$  majú pary  $\text{NH}_3$  tlak 0,8572 MPa. Nádoby s amoniakom sú označené žltým pásom.

## 6.2 Výroba vybraných anorganických látok

### 6.2.1 Kyselina dusičná

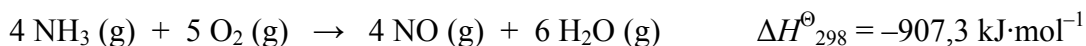
Východiskovou surovinou na výrobu kyseliny dusičnej je amoniak. Princíp výroby spočíva v spaľovaní amoniaku so vzduchom za vzniku oxidu dusnatého, ktorý sa po ochladiení samovoľne oxiduje na oxid dusičitý a ten absorpciou vo vode dáva kyselinu dusičnú. Schéma výrobného zariadenia je znázornená na obr. 45.



**Obr. 45.** Schéma výroby kyseliny dusičnej

1 vstup vzduchu, 2 vstup amoniaku, 3 kompresory, 4 zmiešavač, 5 horák, 6 parný kotol, 7 kompresor, 8 oxidačno-absorpčné veže, 9 čerpadlá, 10 vstup absorpčnej vody, 11 výstup roztoku kyseliny dusičnej, 12 výstup koncových plynov do komína

V prvej fáze výroby teda prebieha chemická reakcia:



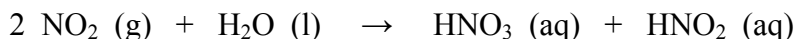
Spaľovanie amoniaku sa uskutočňuje v reaktore (kontaktnom telese) 5 na platinovom katalyzátore, ktorý je vo forme veľmi jemnej sieťky (1 024 ôk na 1 cm<sup>2</sup>) z drôtikov o priemere 0,06 až 0,09 mm. Platina obsahuje 10 % ródia, ktoré zlepšuje jej účinnosť, mechanické vlastnosti a životnosť. Ak sa oxidácia uskutočňuje za normálneho tlaku, používajú sa 3 sítá a reakčná teplota 800 až 850 °C. Môže sa pritom dosiahnuť stupeň premeny amoniaku na oxid dusnatý 98 až 98,5 %. Pri zvýšenom tlaku 0,4 až 0,8 MPa sú prevádzkové teploty vyššie, 870 až 900 °C a používa sa 6 až 25 sít. Stupeň premeny sa pohybuje okolo 95 až 96 %.

Kontaktné teleso (reaktor) na spaľovanie amoniaku má tvar zrezaného kužeľa. Zmes amoniaku a vzduchu prechádza cez vrstvu keramických Rashigových krúžkov, ktoré spôsobujú jeho rovnomerné rozptýlenie po celej ploche sít. Spalné plyny potom prechádzajú cez parný kotol, ktorý býva zabudovaný priamo v spodnej časti kontaktného telesa a slúži na ochladenie reakčnej zmesi až na 150 °C.

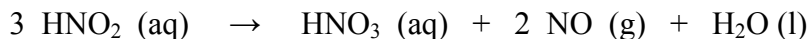
Z kontaktného telesa postupujú nitrózne plyny do tzv. oxidačno-absorpčných veží, v ktorých prebiehajú ďalšie dve fázy výroby. V priestore medzi dvoma etážami sa oxiduje oxid dusnatý na oxid dusičitý:



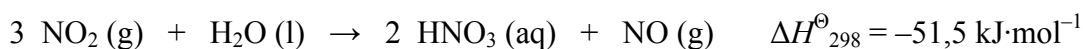
a na etážach sa potom pri styku plynnej fázy s vodou absorbuje za vzniku kyseliny dusičnej a dusitej:



Kyselina dusitá však nie je v kyslom prostredí stála a rozkladá sa na kyselinu dusičnú a oxid dusnatý:



Priebeh oboch dejov možno teda zapísať sumárnou rovnicou:



Ako z tejto sumárnej rovnice vyplýva, iba dve tretiny absorbovaného oxidu dusičitého sa premenia na kyselinu dusičnú, kým zostávajúca jedna tretina prechádza opäť na oxid dusnatý. Tento oxid dusnatý sa môže na ďalšej etáži po oxidácii na oxid dusičitý premeniť na kyselinu dusičnú opäť len z dvoch tretín. Preto aby sa dosiahol prijateľný stupeň premeny nitróznych plynov na kyselinu dusičnú, musí sa uvedený cyklus vo vežiach viackrát opakovať. Pre režim v oxidačno-absorpčných vežiach je dôležitá skutočnosť, že priebeh oboch častí deja priaznivo ovplyvňuje zvýšený tlak a nízka teplota. Preto po výstupe z kontaktného telesa prechádzajú nitrózne plyny cez chladiace zariadenie, v ktorom sa ochladia na teplotu pod 40 °C a po zmiešaní so vzduchom sa zmes stlačí na 0,7 až 1,2 MPa.

Oxidačno-absorpčné veže 8 sú valcové štíhle, niekoľko metrov vysoké telesá z nerezovej ocele. Ich vnútorný priestor je rozčlenený do klobúčikových etáží so zabudovanými chladiacimi hadmi. Celá absorpčná sústava obvykle pozostáva zo šiestich veží, v ktorých absorpčný roztok a absorbovaný plyn postupujú protiprúdne. Keďže absorpcia nitróznych plynov nie je úplná, odpadové plyny obsahujúce asi 0,5 % oxidu dusnatého a oxidu dusičitého sa vedú do dvojice tzv. denitrifikačných kolón skrápaných 20 % roztokom sódy. Vzniká pri tom dusitan a dusičnan sodný. Pri inom spôsobe čistenia koncových plynov sa oxidy dusíka odstraňujú premenou na elementárny dusík katalytickou redukciou.

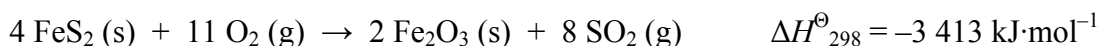
Takýmto postupom sa dá získať kyselina dusičná s koncentráciou približne 65 % a v takejto koncentrácii sa aj bežne distribuuje (azeotropická zmes, ktorá vrije pri 121,9 °C, má zloženie 63,8 % HNO<sub>3</sub>).

Hlavní spotrebitelia kyseliny dusičnej sú výrobcovia priemyselných hnojív, syntetických farbív a výbušných látok. Keďže zriedená kyselina dusičná je veľmi korozívna, celé výrobné zariadenia, zásobníky i prepravné cisterny sú vyrobené z nehrdzavejúcej chrómniklovej ocele. Materiál, ktorý odoláva 96 až 98 % kyseline dusičnej, je hliník.

## 6.2.2 Kyselina sírová

Proces výroby kyseliny sírovej možno rozdeliť do troch častí. Prvou je výroba oxidu siričitého, druhou jeho premena na oxid sírový a poslednou fázou je absorpcia získaného oxidu sírového vo vode za vzniku konečného produktu kyseliny sírovej.

Zdrojom síry na výrobu oxidu siričitého je v posledných rokoch predovšetkým elementárna síra. Okrem tejto východiskovej látky sa v minulosti používal predovšetkým pyrit FeS<sub>2</sub>, ktorého pražením v prúde vzduchu vzniká oxid siričitý a oxid železitý:

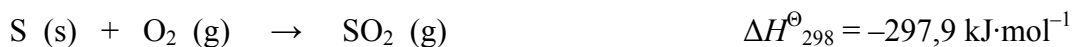


Pyrit je síce pomerne lacná surovina, ktorej ložiská sa nachádzali i na našom území, ale takto získaný oxid siričitý je značne znečistený a jeho čistenie je dosť nákladné. Okrem toho výpražky zložené predovšetkým z oxidu železitého sa príliš nehodia na ďalšie spracovanie pri výrobe železa a skladovali by sa ako nevyužitelný odpad na haldách.

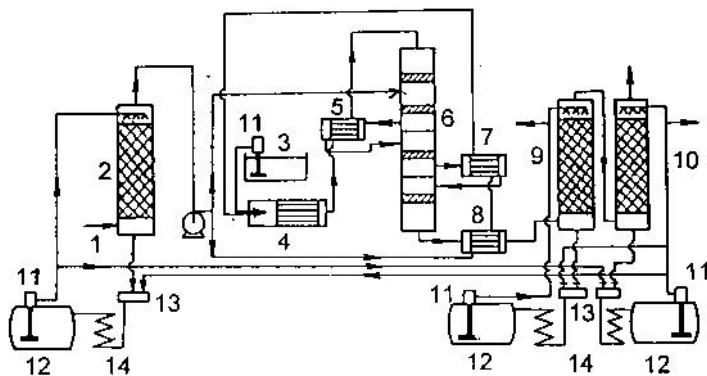
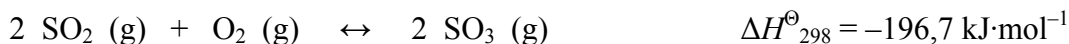
Ďalšie zdroje síry na výrobu oxidu siričitého nie sú síce veľmi významné z hľadiska množstva a spôsobu spracovania, nakoľko je veľmi prácny, ale sú dôležité z hľadiska likvidácie odpadov a ochrany životného prostredia. Pomerne vysoké percento síry sa nachádza v zemnom plyne a v rope v podobe sulfánu, ktorý treba odstrániť ešte pred ich spracovaním, či už na palivá alebo ako chemické suroviny. Ďalším zdrojom oxidu siričitého sú výroby niektorých kovov ako je olovo, meď a zinok, keďže ich rudy sú väčšinou sulfidy, pri spracovaní ktorých je prvým krokom praženie za vzniku oxidu siričitého a oxidu príslušného kovu. V konečnom dôsledku sa na kyselinu sírovú spracuje i oxid siričitý zo spalných plynov, predovšetkým zo spaľovania hnedého uhlia, ktorý je zachytávaný pred ich vypúšťaním komínmi do atmosféry.

Viac ako 90 % všetkej kyseliny sírovej vo svete sa vyrába z elementárnej síry. Síra sa ťaží z hlbinných baní tak, že sa k ložisku síry pod tlakom vháňa horúca voda, jej účinkom sa síra roztaví a potrubím sa dostáva na povrch. Po filtrácii a ďalších rafinačných úpravách sa získa prakticky čistá síra s obsahom 99,6 %. Oxid siričitý získaný spaľovaním takejto síry je tiež čistý a možno ho odvádzať na ďalšie spracovanie bez akejkoľvek úpravy.

Schéma výroby kyseliny sírovej je na obr. 46. Vzduch potrebný na spaľovanie sa suší v sušiackej veži 2 koncentrovanou kyselinou sírovou privádzanou z absorpčného oddelenia. Po zohriatí vo výmenníkoch tepla 8 a 7 postupuje spolu so sírou do spaľovacej pece 4. Síra horí charakteristickým modrým, veľmi výhrevným plameňom:



Najrozšírenejšími zariadeniami na spaľovanie síry sú tzv. horákové pece, do ktorých sa roztavená síra pomocou dýzy rozstrekuje prúdom stlačeného horúceho vzduchu. Keďže ide o reakciu silne exotermickú, je potrebné vznikajúci plyn intenzívne chladiť. Preto priamo do pece je zabudovaný parný kotol, pomocou ktorého sa vznikajúce spalné plyny ochladia z pôvodných 900 na 400 °C. Pri spaľovaní sa používa nadbytok vzduchu, a to taký, aby siričitý plyn obsahoval asi 10 obj. % SO<sub>2</sub> a 11 obj. % O<sub>2</sub>. Kyslík je v zmesi potrebný pre ďalšiu fázu výroby – premenu oxidu siričitého na oxid sírový:

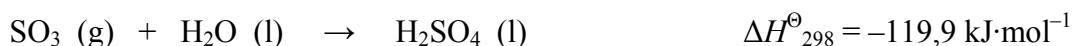


**Obr. 46.** Schéma výroby kyseliny sírovej zo síry  
1 vstup vzduchu, 2 sušiacca veža, 3 zásobník rozta-venej síry, 4 spaľovacia pec s parným kotlom, 5, 7, 8 výmenníky tepla, 6 kontaktné teleso, 9 olejový absorbér, 10 kyselinový absorbér, 11 čerpadlá, 12 zásobníky cirkulačnej kyseliny, 13 zmiešavače, 14 sprchové chladiče



Ako z uvedenej rovnice vidno, posun rovnováhy doprava bude podporovať znižovanie teploty a zvýšený tlak. Z uvedených dvoch spôsobov sa používa iba chladenie. Rýchlosť tejto konverzie je kvôli vysokej aktivačnej energii veľmi malá a je potrebné použiť katalyzátor. Ako katalyzátor sa používa oxid vanadičný aktivovaný malým množstvom oxidu draselného, prípadne sodného, nanesený na kremeline, ktorý je aktívny od 420 °C a stály do 600 °C. Katalyzátor je uložený na štyroch etážach v reaktore 6. Vzhľadom na vlastnosti katalyzátora je plyn na vstupe do reaktora vyhriaty na vyššiu teplotu a postupne sa medzi jednotlivými etážami ochladzuje. Za prvou etážou sa chladí pridávaním studeného vzduchu, za ostatnými etážami vo výmenníkoch tepla 5 a 7. V takomto zariadení sa dosiahne stupeň konverzie SO<sub>2</sub> na SO<sub>3</sub> 97 až 98 %.

Konverzný plyn sa z kontaktného oddelenia vedie do tretej časti výrobného zariadenia – do absorpčného oddelenia, v ktorom prebieha reakcia oxidu sírového s vodou:



K absorpcii SO<sub>3</sub> dochádza v náplňových vežiach 9 a 10 skrápaných koncentrovanou kyselinou sírovou (98 %) alebo aj oleom. (Óleum je roztok oxidu sírového v bezvodnej kyseline sírovej.) Najbežnejšie vyrábané oleum obsahuje 20 hmot. % SO<sub>3</sub>, ale dá sa vyrobiť až s obsahom 60 hmot. % SO<sub>3</sub>. Na absorpciu nie je vhodné používať čistú vodu, pretože oxid sírový sa v nej zachytáva iba veľmi ťažko a okrem toho by dochádzalo k veľkému vzrastu teploty. Takto vznikajúce oleum sa následne riedi vodou na roztok zloženia 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Jeden absorbér býva zaradený medzi treťou a štvrtou etážou (na obrázku nie je znázornený), ďalšie dva po prechode výmenníkom tepla 8 za poslednou etážou. Zaradením absorbéra za treťou etážou sa dosiahne hlbšie zreagovanie zvyšného oxidu siričitého, ako keby plyn postúpil priamo na štvrtú etáž, a to až na 99,5 % i viac. Koncové plyny obsahujú okolo 95 % dusíka, 5 % kyslíka a stopy oxidu siričitého. Oxid sírový sa absorbuje prakticky úplne. Po odfiltrovaní hmly kyseliny sírovej sa koncové plyny vypúšťajú komínmi do atmosféry.

Kyselina sírová je jedným zo základných produktov chemického priemyslu. Jej najväčšími spotrebiteľmi sú výrobcovia priemyselných hnojív, ktorí spotrebujú až polovicu celkovej produkcie. Ďalej sa jej veľké množstvo spotrebuje pri výrobe titánovej bieloby, viskózových vlákien, v hutníckom priemysle, na morenie plechov a podobne.

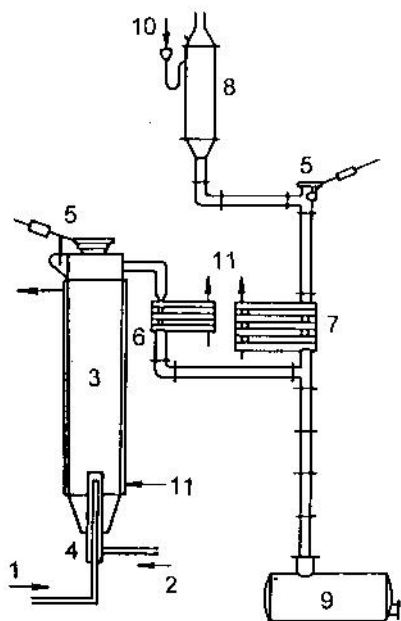
### 6.2.3 Chlorovodík a kyselina chlorovodíková

Chlorovodík je bezfarebný jedovatý plyn s ostro štipľavým zápachom. Vo vode sa rozpúšťa za vývoja tepla a vzniká kyselina chlorovodíková. Na rozdiel od vlhkého plynu alebo kyseliny chlorovodíkovej nepôsobí suchý alebo kvapalný chlorovodík pri normálnej teplote na obvykle používané technické kovy korozívne. Chlór a vodík potrebný na syntézu sa získavajú elektrolýzou vodných roztokov alkalických chloridov, preto sa prevádzky na výrobu kyseliny chlorovodíkovej nachádzajú obvykle v blízkosti tejto elektrolýzy. Zmes chlóru a vodíka je po osvetlení explozívna už pri nízkych teplotách, preto sa pri spaľovaní musia dodržiavať prísne bezpečnostné opatrenia.

Syntéza chlóru a vodíka je silno exotermická reakcia:



Vyrobený chlorovodík sa používa predovšetkým na výrobu kyseliny chlorovodíkovej, ktorá sa z neho získa absorpciou vo vode.



**Obr. 47.** Schéma výroby kyseliny chlorovodíkovej  
 1 vstup chlóru, 2 vstup vodíka, 3 oceľová pec s vodným plášťom, 4 kremenný horák, 5 poistné ventily, 6 chladič, 7 absorbér, 8 vypieracia veža, 9 zásobník kyseliny chlorovodíkovej, 10 voda na absorpciu chlorovodíka, 11 chladiaca voda

Schéma výroby kyseliny chlorovodíkovej je uvedená na obr. 47. Dôležitou časťou zariadenia je horák 4, v ktorom dochádza k reakcii vodíka s chlór. Skladá sa z dvoch sústredných kremenných rúrok zasunutých do vonkajšieho oceľového puzdra. Chlór sa privádza vnútornou rúrkou, vodík vonkajšou. Používa sa asi 2 až 5 % nadbytok vodíka, aby vyrobený chlorovodík neobsahoval chlór. Pec je tvorená zvisle postaveným oceľovým valcom 3 s vodným chladiacim plášťom, ktorý má grafitovú výmurovku. Hore sa nachádza poistná klapka 5 pre prípad explózie. Teplota plameňa dosahuje asi 2 000 °C, plyn odchádzajúci z pece má teplotu vyše 800 °C a pred vstupom do absorbéra prechádza ešte vodným chladičom 6. Absorbér 7 je oceľový, vyložený gumou, prípadne je zhotovený z grafitových impregnovaných platní. Vznikajúca kyselina sa dá pri normálnej teplote získať maximálne 35 až 37 % a s takýmto zložením sa aj distribuuje.

Plynný chlorovodík sa používa na výrobu medziproduktov na výrobu plastov, z kyseliny chlorovodíkovej sa vyrábajú anorganické soli, mnohé organické látky, používa sa i pri morení oceľových plechov.

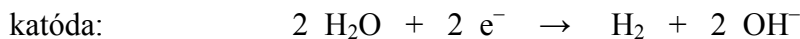
#### 6.2.4 Hydroxid sodný a chlór

Elektrolýzou vodného roztoku chloridu sodného sa získavajú dva veľmi významné produkty anorganického chemického priemyslu – hydroxid sodný a chlór. Okrem toho vzniká ďalší dôležitý produkt vodík. V súčasnosti sa používajú tri spôsoby elektrolýzy: diafragmový, ortuťový (amalgámový) a membránový. Uvedené postupy sa odlišujú predovšetkým elektrochemickými dejmi, ktoré prebiehajú na katóde. Pre všetky je spoločný dej na anóde, kde sa vylučuje chlór.

Východiskovou surovinou je prírodný chlorid sodný, ktorý je dostupný v podzemných ložiskách vo forme kamennej soli. Na elektrolýzu sa používa jeho prakticky nasýtený roztok zloženia 310 až 315 g·dm<sup>-3</sup>, ktorý sa prípadne ešte prečisťuje filtráciou od mechanických nečistôt a zbavuje sa možných prímiesí iných iónov (vápenatých, horečnatých, síranových).

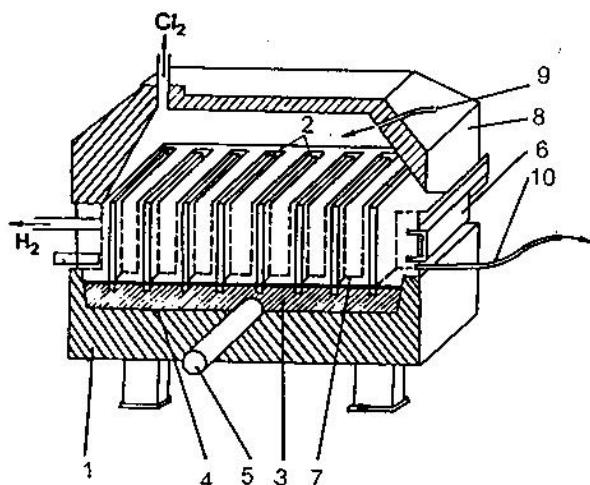
### Diafragmová elektrolyza

Pri tomto spôsobe elektrolyzy alkalických chloridov v elektrolyzéroch so železnou katódou prebiehajú nasledujúce elektródové deje:



Na anóde sa teda vylučuje chlór, na katóde vodík a v katódovom priestore vzniká hydroxid sodný. Vzhľadom na nízke vylučovacie napätie vodíka na železných elektródach a vysoké vylučovacie napätie sodíka sa prednostne vylučuje vodík a nie sodík.

Názov diafragmová elektrolyza pochádza z toho, že katódový a anódový priestor sú od seba oddelené azbestovou diafragmou, ktorá dovoľuje pretekanie soľanky od katódy k anóde, ale oddeľuje od seba plynné produkty chlór a vodík a zabraňuje migrácii hydroxidových aniónov od katódy k anóde. Pri tomto spôsobe elektrolyzy sa používa tzv. *Hookerov elektrolyzér* (obr. 48), ktorý obsahuje väčší počet monopolárne zapojených elektród. Používa sa pracovné napätie 3,5 až 3,9 V. Katódy sú železné, nakoľko tento materiál dobre odoláva alkalickému prostrediu. Skonstruované sú z ocele a vytvárajú koše zachytené na ocelej kostre. Na vonkajšie steny košov je pripevnená azbestová diafragma, takže jeho vnútro je vlastne katódovým priestorom, do ktorého je privádzaný elektrolyt. Vodík sa z elektrolytu vylučuje a vystupuje k veku elektrolyzéra. Elektrolyt preteká cez diafragmu do anódového priestoru, kde sa zhromažďujú chloridové anióny a vznikajúce hydroxidové anióny. Anódy sú tvorené grafitovými platňami, na ktorých sa prednostne vylučuje chlór. V roztoku zostávajú sodné kationy a hromadia sa hydroxidové anióny, ktoré spolu so sodíkovými kationmi z katódového priestoru tvoria roztok hydroxidu sodného s prímiesou chloridu sodného. Roztok sa následne zahusťuje, pričom kryštalizuje chlorid sodný. Ten sa však nedá z roztoku úplne odstrániť. Takto vyrobený hydroxid sodný obsahuje asi 2 až 3 % NaCl a je v niektorých výrobách nepoužiteľný. Preto bolo potrebné vyvinúť také spôsoby výroby hydroxidu sodného, pri ktorom by vznikal produkt vyššej čistoty.

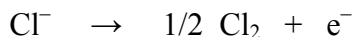


**Obr. 48.** Hookerov elektrolyzér

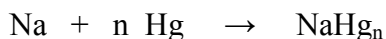
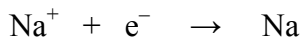
- 1 betónová vaňa, 2 grafitová anóda,
- 3 vrstva olova spájajúca jednotlivé anódy, 4 ochranný náter,
- 5 prívod prúdu k anóde,
- 6 katódový rám,
- 7 katódy, 8 betónové veko,
- 9 prívod soľanky,
- 10 odvod roztoku hydroxidu sodného

### Ortuťová (amalgámová) elektrolyza

Pri ortuťovej elektrolyze roztoku chloridu sodného možno získať nielen koncentrovanejší lúh ako diafragmovou metódou, ale aj prakticky bez chloridu sodného a je vhodný aj na výrobu viskóзовých vlákien. To je hlavný dôvod, prečo sa tento spôsob tak rozšíril, hoci je nákladnejší, prevádzkovo zložitejší ako diafragmový a pracovné podmienky sú horšie vzhľadom na prítomnosť ortuti. Získanie čistého hydroxidu sodného sa umožňuje tým, že elektrolyza prebieha v dvoch fázach. V prvej fáze vzniká na anóde chlór:

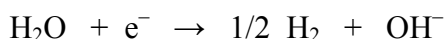
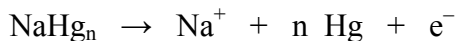


a na ortuťovej katóde sa vylučuje sodík, ktorý tvorí s ortuťou amalgám:

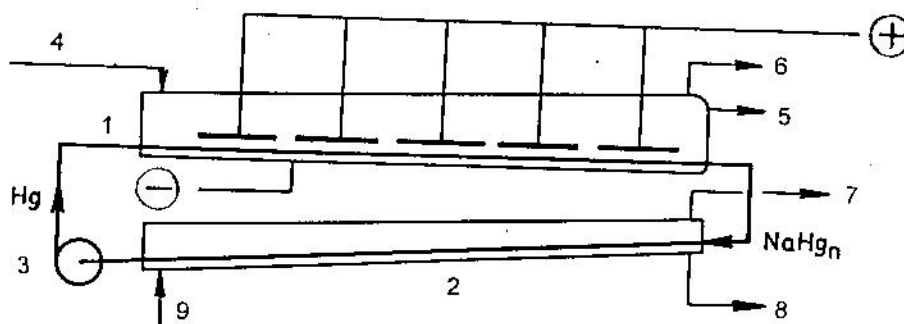


Vodík sa tu nevylučuje, pretože má na ortuti vysoké nadpätie.

V druhej fáze procesu sa potom amalgám rozkladá vodou v tzv. rozkladných žľaboch na vodík a hydroxid sodný, pričom prebiehajú nasledovné reakcie:



Elektrolyzér má tvar dlhého pravouhlého žľabu zhotoveného z oceľového plechu a prikrytého oceľovým vekom (obr. 49). Veko i žľab sú pokryté gumou alebo PVC. Prechádzajú ním anódy, ktoré sú zhotovené z grafitových platní s otvorčekmi na odvod chlóru alebo z titánových sieťok pokrytých oxidom ruteničitým. Dno elektrolyzéra je naklonené, je spojené so záporným pólom zdroja jednosmerného prúdu a tvorí katódu. Neustále po ňom steká tenká vrstvička ortuti. Medzi hladinou ortuti a plochou anód sa udržiava automatickou reguláciou vzdialenosť 3 až 6 mm. Medzi elektródami je pracovné napätie 4,5 V. Množstvo chloridu sodného v soľanke klesne z pôvodných 31 % na 20 až 25 %. Odvádza sa preto z vane a po dechlorácii prefukovaním vzduchom sa dosycuje tuhým chloridom sodným a vracia sa do procesu. Amalgám vytekajúci z elektrolyzéra obsahuje 0,2 až 0,3 % sodíka. V rozkladnom žľabe je umiestnená grafitová mriežka, ktorá urýchľuje rozklad amalgámu. Vzniká pri tom vodík a 50 % roztok NaOH, ktorý je veľmi čistý. Uvoľnená ortuť sa vracia do elektrolyzéra.



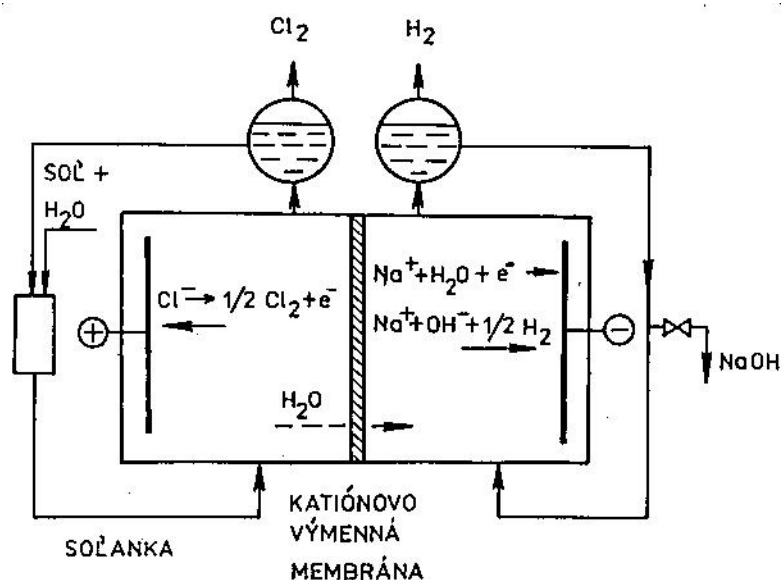
**Obr. 49.** Elektrolyzér s ortuťovou katódou

- 1 elektrolyzér, 2 rozkladný žľab, 3 čerpadlo, 4 prívod čerstvej soľanky, 5 odvod vyčerpanej soľanky, 6 odvod chlóru, 7 odvod vodíka, 8 odvod roztoku hydroxidu sodného, 9 prívod vody

Ortuťový spôsob výroby má výhodu práve v získavaní prakticky úplne čistého roztoku hydroxidu sodného bez prímеси chloridu sodného a okrem toho má i vyššiu koncentráciu. Nevýhodou tohto postupu je vyššia spotreba elektrickej energie v dôsledku nadpätia vodíka na ortuťovej katóde a používanie drahej a škodlivej ortuťi.

### Membránová elektrolyza

Najmodernejší spôsob výroby hydroxidu sodného a chlóru, membránový, je najvýhodnejšou technológiou ich výroby. Elektroódové reakcie prebiehajúce pri tomto procese sú rovnaké ako pri diafragmovej elektrolyze, odlišujú sa však transportnými procesmi v elektrolyzéri a na diafragme oddelujúcej anódový a katódový priestor. Diafragmou je iónovoselektívna membrána, ktorá prepúšťa iba kationy  $\text{Na}^+$  a molekuly vody. Je zhotovená z perfluorovaných uhlíkov, ktoré odolávajú účinkom chlóru aj pri vyšších teplotách. Elektroódy sú zhotovené z drôteného pletiva: anódy z aktivovaného titánu, katódy z niklu. Používa sa pracovné napätie 3,5 až 3,9 V, podobne, ako pri diafragmovom spôsobe výroby. Schéma membránového elektrolyzéra je uvedená na obr. 50.



Obr. 50. Princíp membránovej elektrolyzy

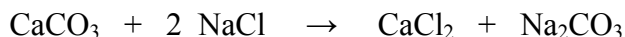
Výhodou tohto výrobného postupu je spotreba elektrickej energie prakticky zhodná so spotrebou pri diafragmovej metóde, teda nižšia ako pri amalgámovej elektrolyze a vznik prakticky úplne čistého hydroxidu sodného, podobne ako pri amalgámovej metóde, pričom odpadá používanie jedovatej ortuťi. Nevýhodou sú vysoké nároky na kvalitu použitej soľanky.

### 6.2.5 Uhličitan sodný

Sóda (uhličitan sodný) patrí už po dve storočia k dôležitým chemikáliám používaným v chemickom priemysle i v iných odvetviach. Používa sa pri výrobe skla, mydla, na výrobu ďalších sodných solí, v hutníctve, v potravinárskom a textilnom priemysle. Keďže je lacnou

alkáliou, jej roztoky sa často používajú na zachytávanie koncových kyslých plynov v rôznych výrobných procesoch.

V súčasnosti sa väčšina svetovej produkcie sódy vyrába tzv. *Solvayovým spôsobom*, nazývaným i *amoniakálny*, pri ktorom sa ako východiskové suroviny používajú chlorid sodný (resp. jeho nasýtený vodný roztok – soľanka), vápenec a koks. Ako pomocná surovina sa používa amoniak, ale ten sa v procese výroby prakticky úplne regeneruje, takže je treba dopĺňať iba jeho prípadné straty. Uvedený postup výroby uhličitanu sodného vyvinul v roku 1861 belgický strojný inžinier Ernest Solvay. Celková reakcia by sa dala uviesť ako reakcia medzi uhličitanom vápenatým a chloridom sodným (tzv. podvojná zámena):

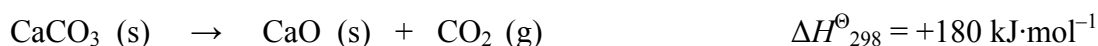


Uhličitan vápenatý je však príliš málo rozpustný na to, aby reagoval s roztokom chloridu sodného. Výrobný postup je preto zložitejší a možno ho opísať ako sériu pozostávajúcu zo siedmich čiastkových krokov. Schéma výroby je uvedená na obr. 51.

1. *Absorpcia amoniaku v soľanke.* Vyčistený nasýtený roztok chloridu sodného sa v absorberí nasycuje plynným amoniakom. Získa sa pri tom roztok obsahujúci ióny  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  a hydratované molekuly amoniaku  $\text{NH}_3(\text{aq})$ .
2. *Pálenie vápenca.* Pec na pálenie vápenca sa plní zmesou vápenca a koksu. Pri horení koksu v prúde horúceho vzduchu vzniká oxid uhličitý:



Spaľovacie teplo sa využíva na priebeh endotermickej reakcie prebiehajúcej pri pálení vápenca:



Spalné plyny obsahujúce asi 40 %  $\text{CO}_2$  sa po odprašnení vedú do tzv. karbonatačnej (Solvayovej) veže. Tuhý produkt – oxid vápenatý sa použije na regeneráciu amoniaku v kroku 7.

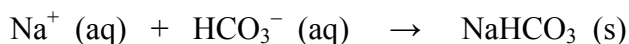
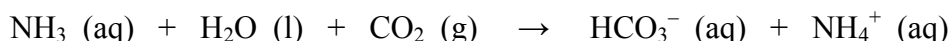
3. *Vznik  $\text{NaHCO}_3$ .* Solvayova karbonatačná kolóna, v ktorej prebieha kľúčová fáza výroby, je 22 m vysoká a 2 m široká veža. Sú v nej zabudované klobúčikové etáže, medzi ktorými sú v dolnej časti umiestnené chladiče na zvýšenie efektívnosti absorpcie. Z hornej časti veže priteká amoniakálna soľanka z 1. kroku výroby, zdola prúdi plynný oxid uhličitý získaný v 2. a 5. kroku. Oxid uhličitý sa absorbuje a reaguje s rozpusteným amoniakom:



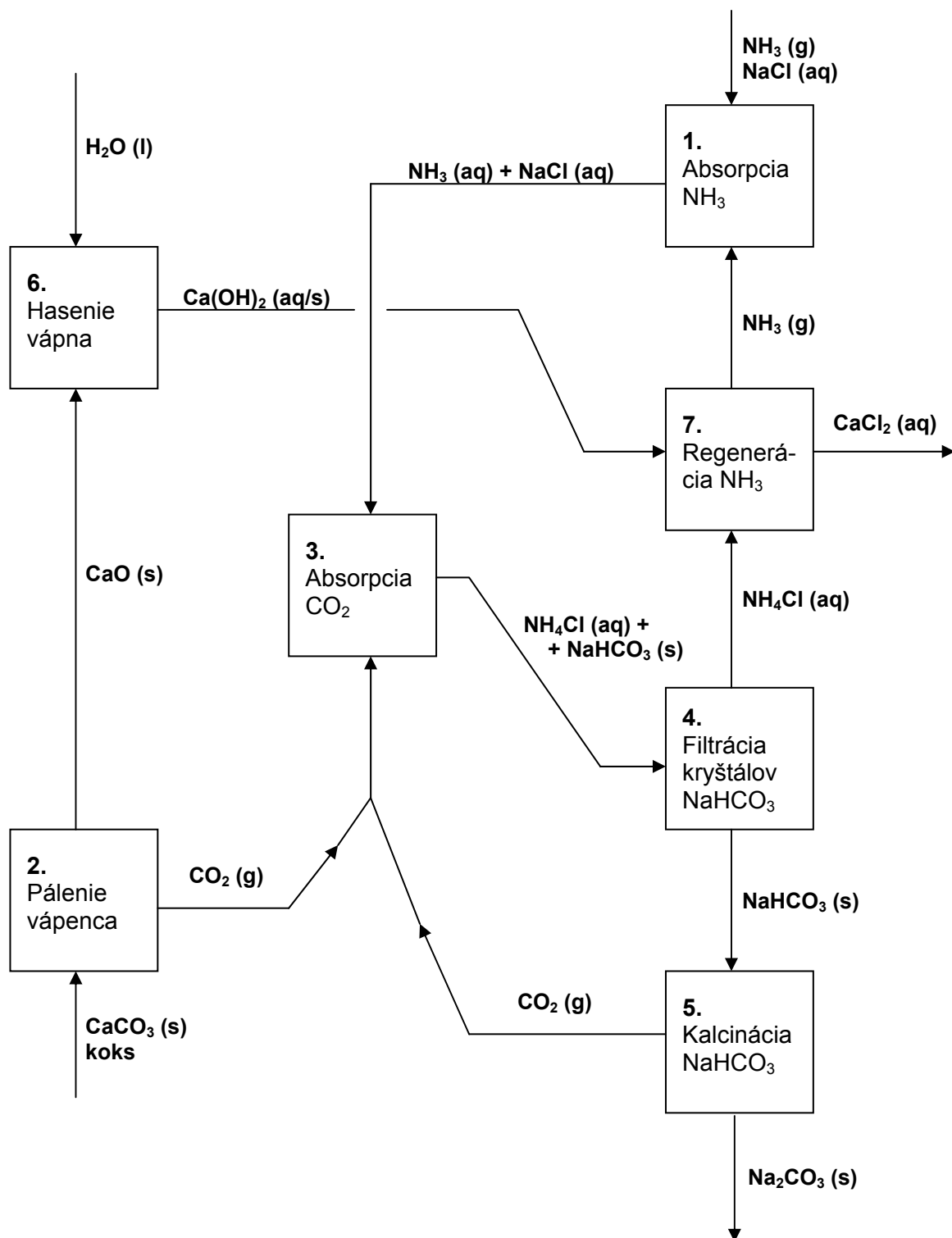
Roztok teraz obsahuje ióny  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{HCO}_3^-$ . Zo štyroch zlúčenín, ktoré sa môžu vytvárať rôznymi kombináciami týchto iónov, je najmenej rozpustný hydrogenuhličitan sodný  $\text{NaHCO}_3$ . Tento sa teda zráža ako kryštalická látka v dolnej, chladenej časti kolóny. Prebiehajúci proces vyjadruje rovnica:



iónový zápis:

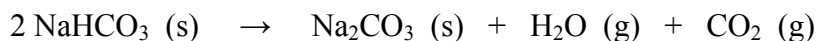


Kašovitá zmes opúšťajúca dno kolóny obsahuje asi 30 % kryštálov hydrogenuhličitanu sodného.



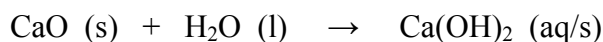
Obr. 51. Schéma výroby uhličitanu sodného

4. *Oddelovanie tuhého hydrogenuhličitanu sodného* od roztoku chloridu amónneho sa uskutočňuje filtráciou. Separáciou sa získa tuhý kryštalický hydrogenuhličitan sodný a roztok chloridu amónneho, ktorý sa ďalej spracováva v kroku 7.
5. *Kalcinácia hydrogenuhličitanu sodného* sa robí zahrievaním v rotačných peciach pri teplote 180 °C. Hydrogenuhličitan sodný sa rozkladá za vzniku bezvodého uhličitanu sodného, vody a oxidu uhličitého:



Oxid uhličitý prúdi späť do Solvayovej veže (3. fáza výroby). Konečný produkt výroby sa získava vo forme jemného bieleho prášku zvaného aj *bezvodá* alebo *kalcinovaná sóda*. Obsahuje malé množstvo chloridu sodného (menej ako 0,5 %), ktorý však obvykle pri použití sódy nevadí. Niekedy sa vyrába i lepšie rozpustná tzv. *kryštalická sóda*  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

6. *Tvorba hydroxidu vápenatého* (vápenného mlieka). Posledné dva kroky (6. a 7.) sa venujú regenerácii amoniaku z roztoku chloridu amónneho, ktorý je produktom 3. kroku procesu. Pálené vápno získané v 2. kroku reaguje s vodou za vzniku vápenného mlieka:



7. *Regenerácia amoniaku*. Suspenzia hydroxidu vápenatého sa mieša s roztokom chloridu amónneho prichádzajúceho zo 4. fázy výroby, zahrieva sa, pričom sa uvoľňuje amoniak:

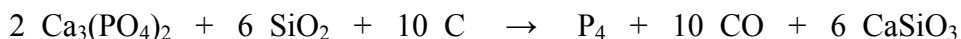


Amoniak sa posielajú späť do 1. fázy procesu. Jediným odpadným produktom výroby je teda chlorid vápenatý.

## 6.2.6 Fosfor a kyselina fosforečná

Elementárny fosfor existuje v niekoľkých alotropických modifikáciách. Jeho najobvyklejšou formou je biely fosfor tvorený z tetraedrických molekúl  $\text{P}_4$ , ktorý sa získava termickým spracovaním prírodných fosfátov (apatit, fosforit). Keďže časom pôsobením svetla žltne (v dôsledku toho, že na jeho povrchu vzniká malé množstvo červeného fosforu), v technickej praxi sa mu často hovorí i žltý fosfor. Ďalšími modifikáciami je amorfný červený fosfor a kryštalický čierny fosfor, ktorý má kovový lesk a je vodivý.

Biely fosfor sa vyrába elektrotermickou redukciou fosfátov koksom za prítomnosti roztaveného kremeňa:



Oxid kremičitý viaže oxid vápenatý a vzniká kremičitan vápenatý ako troska, ktorá sa pravidelne odpichuje.

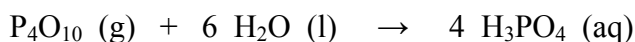
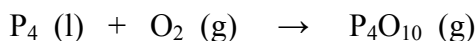
Redukcia sa uskutočňuje v elektrických peciach, ktoré majú tvar nízkeho valca. Je 12 m široký a 8 m vysoký, uzavretý plynotesným vekom s otvorom na plnenie pece. Reakciou vznikajú plyny obsahujúce pary fosforu. Tieto pary sa zrážajú sprchovaním 70 °C teplou vodou vo valcovitých kondenzátoroch a dochladzujú sa studenou vodou. Skondenzovaný kvapalný fosfor sa odvádza do nádrží, kde sa nečistoty odstraňujú usadzovaním. Vyrobený fosfor sa plní do železných pozinkovaných nádob. Po stuhnutí sa prevrství vodou, aby sa zabránilo jeho kontaktu so vzduchom, pretože je na vzduchu samozápalný.



Biely fosfor sa používa na výrobu oxidu fosforečného a kyseliny fosforečnej, na výrobu zápalných bômb, dymovnic a na výrobu červeného fosforu. Červený fosfor sa vyrába z bieleho fosforu polymerizáciou pri teplote 350 °C bez prístupu vzduchu. Konverzia trvá asi 100 hodín. Najväčšie množstvo červeného fosforu sa spotrebuje na výrobu zápaliiek. Je hlavnou zložkou náteru na trecej ploche zápalkovej škatuľky (okrem toho sa tam nachádza sklený prach a lepidlo). Trením zápalky o túto treciu plochu vzniká teplo, ktoré spôsobuje premenu červeného fosforu na biely. Keďže je biely fosfor samozápalný, dôjde k jeho vznieteniu a od neho začne horieť hlavička zápalky (tá obsahuje zmes sulfidu antimonitého s chlorečnanom draselným alebo iným oxidovadlom).

Väčšina bieleho fosforu (85 až 90 %) sa používa na výrobu kyseliny trihydrogenfosforečnej  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (kedysi nazývaná kyselina ortofosforečná). Okrem fosforu sa vyrába aj z apatitu. Podľa toho, z akej suroviny, a teda akým postupom bola vyrobená, má kyselina trihydrogenfosforečná i svoj osobitný obchodný názov. Z elementárneho fosforu sa vyrába jeho spaľovaním a následnou chemisorpciou s vodou a nazýva sa *termická kyselina*, z apatitu sa vyrába rozkladom kyselinou sírovou a označuje sa ako tzv. *extrakčná kyselina*. Výchoďová surovina a spôsob výroby totiž ovplyvňujú jej výsledné vlastnosti – čistotu, koncentráciu, a tým i jej použitie.

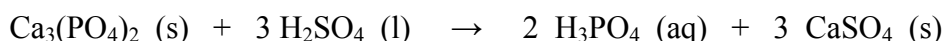
Kyselina trihydrogenfosforečná vyrobená termickým procesom je koncentrovanejšia a vysokého stupňa čistoty. Chemické deje prebiehajúce vo výrobnom zariadení možno opísať nasledujúcimi rovnicami:



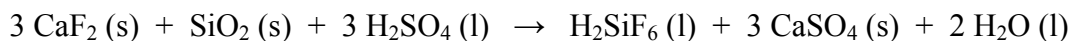
Horák na spaľovanie roztaveného fosforu je umiestnený vo veži, ktorá má ocelový plášť a kyselinovzdornú výmurovku. Jej steny sú skrúpané zriedenou kyselinou fosforečnou. Teplota vo veži dosahuje 1 000 až 1 200 °C. Oxid fosforečný sa absorbuje v stekajúcej zriedenej kyseline, ktorá sa tým zahusťuje a okrem toho chladí a chráni steny veže. Ocelový plášť je súčasne zvonku chladený vodou. Časť kyseliny sa odoberá ako produkt a časť sa po zriedení a ochladení vracia späť do veže.

Takýmto spôsobom sa dá vyrobiť kyselina veľmi vysokej čistoty obsahujúca iba stopové množstvo arzenu, ktorý sa však dá odstrániť a jej zloženie je 80 až 87 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Používa sa tam, kde sa vyžaduje väčšia čistota, ako napr. na výrobu fosforečných solí, kŕmnych zmesí pre zvieratá, v potravinárskom priemysle atď. Cena termickej kyseliny fosforečnej je však podstatne vyššia ako extrakčnej kyseliny, pretože výroba suroviny – fosforu vyžaduje veľké množstvo elektrickej energie.

Na výrobu extrakčnej kyseliny fosforečnej sa používa ako surovina prírodný fluorapatit  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  a kyselina, najčastejšie sírová. Reakciu možno zjednodušene zapísať rovnicou:



Prebiehajú tu však i viaceré vedľajšie reakcie, napríklad:



Čiže produktom je roztok kyseliny fosforečnej, nerozpustný zvyšok síran vápenatý a ďalšie nerozpustné nečistoty. Kyselina hexafluorokremitá sa odparí počas zahrievania. Síran vápenatý sa zráža najprv vo forme hemihydrátu  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . Po odfiltrovaní sa ešte premyva vodou, aby sa z neho vymyla zvyšná kyselina a pritom prekryštalizuje na dihydrát

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Výroba sa realizuje napríklad vo veľkých okrúhlych, pomerne plytkých nádobách s miešadlom, ktoré sú buď betónové alebo z pogumovanej ocele, s grafitovou výmurovkou. Do valca prichádza mletý fosfát, rozkladná kyselina sírová a zriedená kyselina trihydrogenfosforečná z premývania síranu vápenatého. Zmes sa pomaly mieša tak dlho, kým nevzniknú relatívne dobre filtrovateľné mikrokryštáliky síranu vápenatého. Suspenzia sa však veľmi ťažko filtruje, keďže síranu vzniká veľké množstvo a okrem toho je potrebné ho dobre premyť. Preto je filtrácia najkomplikovanejším článkom tejto technológie.

Po odfiltrovaní hemihydrátu má vyrobená kyselina zloženie asi 42 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  a dá sa zahustiť až na obsah 60 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Extrakčná kyselina fosforečná je značne znečistená, ale pre mnohé výroby sa môže použiť i takáto, bez ďalšieho čistenia, napríklad na výrobu priemyselných hnojív. Práve výrobcovia priemyselných hnojív sú najväčší odberatelia kyseliny fosforečnej (až 80 % svetovej produkcie).

### 6.2.7 Priemyselné hnojivá

Priemyselné hnojivá sú anorganické zlúčeniny a ich zmesi, ktoré dodávajú rastlinám chemické prvky (predovšetkým dusík, fosfor a draslík), ktoré sú nevyhnutné pre ich rast. Patria k nim tiež látky, ktoré pôsobia pozitívne na rast a vývoj rastlín, ich výnos a kvalitu, ovplyvňujú dostupnosť živín, procesy v pôde a menia pôdnu vlhkosť.

Pri výžive rastlín sa uplatňuje celkovo šesťnásť chemických prvkov, tzv. biogénnych prvkov: C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Cl, Fe, Zn, Mo, Mn, Cu a B. Základnými stavebnými prvkami všetkých rastlín sú zlúčeniny troch prvkov – uhlíka, vodíka a kyslíka, ktoré predstavujú 95 až 99,5 % celej hmotnosti rastlín.

Štvrtým prvkom s najväčším obsahom v rastlinách je dusík. Hnojivami sa dodáva vo forme amoniakálnej, dusičnanovej a amidickej. Tento prvok prijímajú rastliny predovšetkým z priemyselných hnojív, pretože prírodného dusíka vo forme prijateľnej rastlinami je v pôde pomerne málo. Piatym nevyhnutným prvkom je fosfor, ktorý rastliny potrebujú pre fotosyntézu, delenie buniek a rozmnožovanie. Rastliny ho môžu prijímať jedine vo forme rozpustených fosforečnanových aniónov. Ďalším prvkom dôležitým pre výživu rastlín je draslík. Obsah týchto troch prvkov v zlúčenine určenej na hnojenie sa vyjadruje v hmotnostných % N,  $\text{P}_2\text{O}_5$  a  $\text{K}_2\text{O}$ .

Pri zbere úrody sa polia ochudobňujú o uvedené prvky, a preto sa musia do pôdy vracať. Nie sú to malé množstvá; ak sa z 1 ha zoberie asi 200 kg zemiakov, odnáša sa s nimi z pôdy vrátane vňate 96 kg dusíka, 40 kg oxidu fosforečného a 150 kg oxidu draselného.

Hnojivá sa delia podľa fyzikálneho stavu, v ktorom sa vyrábajú a aplikujú, na tuhé a kvapalné. Tuhé môžu byť kryštalické (síran amónny), granulované (dusičnan amónny, NPK), práškové (dusíkaté vápno) alebo kompaktné. Kvapalné sú buď číre roztoky alebo suspenzné hnojivá (kvapalné NPK hnojivo). Častejšie sa však delia podľa počtu zložiek v hnojive (myslí sa tým zložka dusíkatá, fosforečná a draselná) na jednozložkové a viac-zložkové. Samostatnú skupinu tvoria hnojivá mikroprvkové (stopové).

### 6.2.7.1 Síran amónny

Síran amónny je jedným z najstarších dusíkatých priemyselných hnojív. Vyrába sa neutralizáciou kyseliny sírovej amoniakom:



Čistý síran amónny obsahuje 21,2 % dusíka, priemyselný produkt má 20,5 až 21 % dusíka.

Počiatky výroby síranu amónneho sú v polovici 19. storočia, keď sa začal rozvíjať koksárenský priemysel. Zdrojom amoniaku bol koksárenský plyn, v ktorom je 6 až 10 g·m<sup>-3</sup> amoniaku. Skutočný rozmach výroby síranu amónneho však mohol začať až po roku 1913, keď bola zvládnutá tlaková syntéza amoniaku.

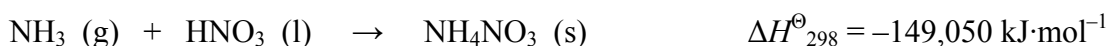
Výroba síranu amónneho z koksárenského plynu je vlastne čistiacou operáciou, pri ktorej sa tento produkt výroby koksu zbavuje pomocou kyseliny sírovej nežiaduceho plynného produktu koksovania uhlia – amoniaku. Do čiastočne ochladeného a prečisteného koksárenského plynu sa rozprašuje kyselina sírová s koncentráciou 78 %. Pri vhodnom predhriatí plynu stačí neutralizačné teplo na to, aby sa v neutralizačnom zariadení odparila voda prinášaná do reakcie zriedenou kyselinou sírovou a vznikal tak kryštalický síran amónny.

Podobne sa vyrába síran amónny aj zo syntetického amoniaku. Vedenie procesu sa pri tom musí prispôbiť práci s koncentrovaným plynom. Zo syntetického amoniaku možno takisto vyrábať síran amónny aj suchým spôsobom.

Síran amónny bol až do päťdesiatych rokov najrozšírenejším dusíkatým hnojivom. Dnes sa už takmer nevyrába, získava sa väčšinou už iba ako produkt čistenia koksárenského plynu, pretože sú k dispozícii hnojivá s vyšším obsahom dusíka, ako napríklad dusičnan amónny (35 %) a močovina (46,6 %).

### 6.2.7.2 Dusičnan amónny

Jedno z najrozšírenejších hnojív – dusičnan amónny – sa tiež vyrába neutralizačnou reakciou:



Používa sa 45 až 60 % roztok kyseliny dusičnej a plynný amoniak. Teplo, ktoré pri neutralizácii vzniká, by mohlo zabezpečiť výrobu takmer bezvodého dusičnanu amónneho. Využitie reakčného tepla je však sťažené tým, že roztoky obsahujúce nad 70 % dusičnanu amónneho majú teploty varu vyššie, ako sú teploty varu použitej kyseliny dusičnej.

Využitím neutralizačného tepla sa v neutralizátore získajú roztoky zloženia 70 až 85 % NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, ktoré sa potom ďalej zahusťujú vo viacčlenných odparkách vyhrievaných vodnou parou. Prvé odparky pracujú pri normálnom, prípadne zvýšenom tlaku, posledná odparka pri zníženom tlaku. Teplota v nich totiž nesmie stúpnuť nad 185 °C, aby nedošlo k exotermickému rozkladu dusičnanu amónneho na oxid dusný:



alebo dokonca na dusík, kyslík a vodnú paru, ktorý prebieha explozívne. Na záver sa roz-tavený produkt granuluje v granulátoroch rôznej konštrukcie.

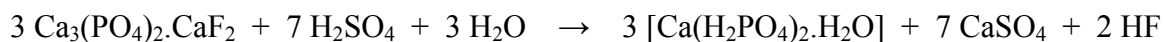
V priemyselnom rozsahu sa dusičnan amónny vyrábal najprv pre vojenské účely ako výbušnina. Jeho spotreba ako hnojiva bola spoiatku malá. Najprv bola zábranou jeho veľká hygroskopickosť a s ňou spojená spekavosť granulovaného produktu, čo spôsobovalo ťažkosti

pri jeho skladovaní i pri aplikácii do pôdy. Ukázali sa však i problémy s jeho výbušnosťou. Preto sa dusičnan amónny začal zriedňovať jemne mletým vápencom, čím sa odstráni jeho výbušnosť. To umožňuje upravovať povrch granúl organickými látkami (napríklad stearylaminom), čím sa veľmi obmedzí spekavosť produktu pri uskladnení.

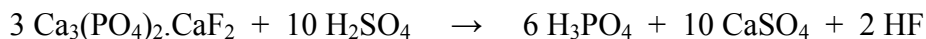
### 6.2.7.3 Superfosfát

Superfosfát je najstarším priemyselným hnojivom, jeho výroba začala v prvej polovici 19. storočia. Rastliny prijímajú fosfor z pôdy výlučne ako ióny  $\text{PO}_4^{3-}$ , čiže v roztoku. Fluoroapatit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , ktorý sa nachádza v prírodných fosfátoch, je takmer nerozpustný. Preto úlohou priemyslu fosforečných hnojív je previesť nerozpustný oxid fosforečný nachádzajúci sa v ťažených fosfátoch na rozpustnejšiu formu, ktorá by bola prijateľná – asimilovateľná rastlinami.

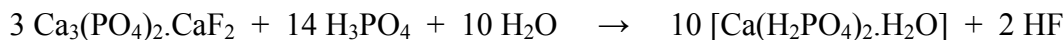
Podstatou výroby superfosfátu je premena nerozpustného fosforečnanu vápenatého na rozpustný dihydrogenfosforečnan vápenatý:



V skutočnosti prebieha proces v dvoch fázach s prechodným vznikom kyseliny fosforečnej:



ktorá ihneď reaguje so zvyšným fosforečnanom za vzniku dihydrogenfosforečnanu vápenatého:



Prvá fáza rozkladu pri výrobnom procese prebieha v rozkladnom žľabe, v ktorom sa obidve zložky dobre premiešajú. Zmes v ňom zotrváva iba niekoľko minút. Silno zohriata reakčným teplom odteká do dozrievacej komory, kde sa reakcia vzniku kyseliny fosforečnej v priebehu 20 až 40 minút dokončí. Vznikajúci síran vápenatý kryštalizuje z roztoku a po spotrebovaní kyseliny sírovej kryštalizuje aj dihydrogenfosforečnan vápenatý. Zmes postupne tuhne a asi po jednej hodine ju možno z dozrievacích komôr osobitným zariadením vyrezávať a odvážať do skladu, kde sa na halde rozklad fosfátu dokončí. Rozklad fosfátu kyselinou fosforečnou je podstatne pomalší a v praxi prebieha 14 až 16 dní, prípadne i dlhšie. V tejto výrobnnej fáze nazývanej dozrievanie sa superfosfát niekoľkokrát premiestňuje. Produkt sa ochladzuje a kryštalizuje  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Koncentrácia prítomnej kyseliny fosforečnej sa zvyšuje a rozklad zvyšného fosfátu sa urýchľuje.

Vo vzniknutom práškovitom produkte zostáva ešte niekoľko percent voľnej kyseliny, ktorú možno prípadne neutralizovať amoniakom, čím sa vyrobí tzv. amoniakalizovaný superfosfát. Veľmi dôležitou konečnou úpravou superfosfátu je jeho granulácia. Uskutočňuje sa v otáčajúcich sa granuláčnych bubnoch, do ktorých sa rozprašuje voda. Produkt sa potom ešte suší v rotačných sušiarňach.

Superfosfát vyrobený opísaným spôsobom má malý obsah oxidu fosforečného rozpustného vo vode, iba asi 16 %. Ak sa na rozklad použije namiesto kyseliny sírovej kyselina fosforečná, dostaneme takzvaný dvojitý superfosfát, ktorý obsahuje viac ako 40 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  rozpustného vo vode.

#### 6.2.7.4 Viaczložkové hnojivá

Hnojivá obsahujúce dusík, fosfor a draslík sa získavajú veľmi rozšíreným spôsobom, pri ktorom sa vychádza z rozkladu fosfátov kyselinou dusičnou. Kyselina dusičná sa používa v takom množstve, aby vznikla voľná kyselina fosforečná:



Rozklad sa robí roztokom kyseliny dusičnej zloženia 45 až 55 %  $\text{HNO}_3$  pri teplote 55 až 65 °C vo dvoch až piatich reaktoroch zapojených za sebou. Čas zdržania reakčnej zmesi v reaktoroch sa pohybuje okolo 45 až 55 minút. Pri päťpercentnom nadbytku kyseliny dusičnej sa dosiahne stupeň premeny 99 až 99,5 %.

Ďalšia fáza procesu spočíva v úprave mólového pomeru  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  v roztoku tak, aby sa rovnal maximálne 2:1. Pri tomto pomere po nasledujúcej neutralizácii amoniakom vzniká popri dusičnane amónnom aj asimilovateľný oxid fosforečný vo forme hydrogenfosforečnanu vápenatého. Dihydrogenfosforečnan vápenatý, ktorý je prítomný v superfosfáte, nie je pri daných podmienkach stály. Keby sa neutralizácia robila bez úpravy pomeru  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ , vznikol by opäť fluoroapatit alebo hydroxylapatit. Uvedený pomer možno upraviť buď fyzikálnou metódou – vymrazením časti dusičnanu vápenatého vo forme tetrahydrátu alebo chemicky. Pri chemickej úprave sa môže znížiť obsah vápnika zrážaním vo forme síranu vápenatého alebo sa zvýši obsah oxidu fosforečného pridaním kyseliny fosforečnej.

Po úprave pomeru  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  nasleduje neutralizácia roztoku plynným amoniakom. V takto neutralizovanej kašovitej hmote je potom prítomný  $\text{CaHPO}_4$  a aj  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  a  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Po zahutnení zmesi sa mieša s draselnou soľou – chloridom draselným. Takto vzniknutá zmes obsahujúca všetky tri živiny postupuje na granuláciu do granulátora. Na záver sa granule ešte sušia a triedia na sítach.

## 7 Priemysel silikátov

Silikátový priemysel sa zaoberá spracovaním rôznych kremičitanových surovín. Rozdeľuje sa na niekoľko odvetví, a to výrobu maltovín, výrobu hrubej keramiky a žiaruvzdorného materiálu, výrobu jemnej keramiky a sklársky priemysel.

### 7.1 Maltoviny

Maltoviny sú látky, ktoré po spracovaní s vodou a ďalšími vhodnými prísadami (piesok, štrk) na kašovitú hmotu po krátkom čase postupne tuhnú, až napokon stvrdnú. Podľa spôsobu tuhnutia poznáme:

- *nehydraulické maltoviny*, ktoré potrebujú na tuhnutie vzdušný oxid uhličitý, napr. hasené vápno,
- *hydraulické maltoviny*, ktoré tuhnú bez prístupu oxidu uhličitého, iba prijímaním vody (teda aj pod vodou). Patrí sem napríklad cement a tzv. hydraulické vápno. Podobným spôsobom tuhne i sadra.

Hoci sadra a vápno nie sú kremičitanovými materiálmi, zaraďujú sa do tejto skupiny pre ich využitie.

#### 7.1.1 Cement

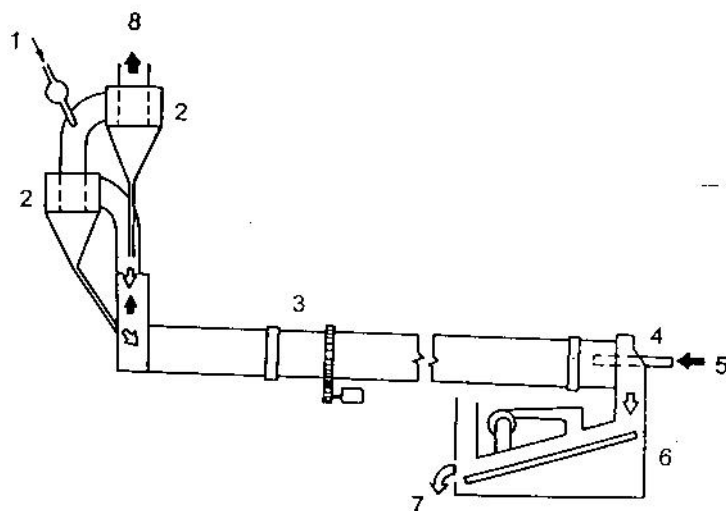
Cement je najvýznamnejšou maltovinou. Najviac používaný tzv. *portlandský cement* sa vyrába vypaľovaním jemne práškovej surovinovej zmesi do *slinutia*, t. j. do čiastočného roztavenia a následného spečenia zrníek práškového materiálu. Jemným mletím *slinkov* za sucha sa získa hotový produkt.

Základnou surovinou na výrobu cementu je vápenec a hliny alebo íly. Chemické zlúčeniny, ktoré sa nachádzajú v surovinách, sa počas zahrievania rozkladajú a rozkladné produkty navzájom reagujú. Vznikajú pri tom látky schopné tuhnúť hydraulicky. Takýchto zlúčenín nie je veľa. Patria k nim napríklad  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Zmes surovín treba pripraviť tak, aby pri tepelnom spracovaní zreagoval všetok vzniknutý oxid vápenatý na hydraulicky tuhnúce zlúčeniny. Podľa prevažujúcej aktívnej zložky rozdeľujeme vyrábané cementy na kremičitanové (sú najčastejšie používané a ich základnou zložkou je  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  a  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), hlinitanové (so základnou zložkou  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a iné, napríklad železitanové, chromitanové. Portlandský cement patrí medzi kremičitanové cementy a vyrába sa z troch dielov vápenca a jedného dielu hliny.

Podľa spôsobu miešania surovinovej zmesi sa rozlišuje mokrý a suchý výrobný postup. Pri *mokrom spôsobe* sa suroviny melú spoločne v guľových mlynoch spolu s vodou. Po rozomletí sa jemný kal dôkladne mieša v bazénoch, kde sa zmes ešte upravuje na požadované zloženie. Dokonalé premiešanie suroviny sa popri správnom vypálení považuje za jednu z rozhodujúcich podmienok vysokej pevnosti výrobku. Pri *suchom spôsobe* sa suroviny melú

spoločne za sucha. Na vypaľovanie surovínovej zmesi sa spotrebuje menšie množstvo paliva, pretože odpadá energeticky náročné sušenie a možno použiť kratšiu pec. Pri mokrom spôsobe výroby sa však dosiahne dôkladnejšie premiešanie surovín a získa sa produkt vyššej kvality.

Na tepelné spracovanie surovínovej zmesi na slinok sa najčastejšie používajú rotačné pece (obr. 52), ktoré sú vhodné pri mokrom i suchom spôsobe výroby. *Rotačná cementárska pec* je valcové teleso s priemerom 3 až 6 m s oceľovým plášťom, vyložené žiaruvzdornou výmurovkou (v slinovacom pásme je to magnezit alebo chrómmagnezit). Pece na mokrý spôsob výroby majú dĺžku 100 až 180 m, na suchý spôsob 40 až 100 m. Pec má sklon 3 až 7 % a jej frekvencia otáčania je 1 až 2 otáčky za minútu.



**Obr. 52.** Rotačná pec na výrobu cementu

1 vstup surovínovej zmesi,  
2 cyklóny, 3 rotačná pec,  
4 horák, 5 vstup paliva,  
6 roštový chladič, 7 slinok,  
8 spaliny

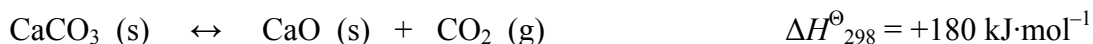
Počas prechodu pecou sa surovina zohrieva, pričom postupne podlieha jednotlivým fyzikálnym a chemickým zmenám. Najprv prechádza tzv. sušiacim pásom, v ktorom dochádza k odparovaniu vody (do 200 °C), potom predhrievacím pásom, v ktorom nenastávajú žiadne podstatné zmeny (200 až 800 °C), ďalej kalcinačným pásom, kde prebieha termický rozklad zlúčenín obsiahnutých v surovínovej zmesi na príslušné oxidy (800 až 1 200 °C) a napokon slinovacím pásom (1 200 až 1 450 °C). V slinovacom pásme sa začína vlastná tvorba sliniek, pričom sa zrníčka práškovej suroviny zahrejú na teplotu, pri ktorej sa na povrchu začínajú taviť a spečú sa (slinú) do tvrdých agregátov vytvarovaných rotačným pohybom pece do tvaru guľiek s priemerom asi 2 až 4 cm. Oxidy vytvorené počas kalcinácie (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pritom navzájom reagujú na hydraulicky tuhnúce zlúčeniny. Optimálna teplota pre slinovací proces je 1 450 °C. Po opustení pece je slinok chladený prúdom vzduchu, ktorý sa používa na oxidáciu paliva v horáku.

Slinok sa potom ukladá do krytých skladov, v ktorých sa skladuje asi dva týždne, pričom postupne dobiehajú chemické reakcie vzniku hydraulicky tuhnúcich látok. Potom sa v guľových mlynoch melie na jemnú múčku s prídavkom 2 až 6 % sadrovca. Sadrovec spomaľuje tuhnutie cementu, bez neho by tuhol príliš rýchlo.

U cementu sa hodnotí jeho správanie sa pri tuhnutí a tvrdnutí vrátane jeho objemových zmien a predovšetkým jeho pevnosť. Rozdeľuje sa do akostných tried podľa pevnosti v tlaku, ktorú dosahuje po 28-dennom uložení vo vode. Tak napríklad portlandský cement označený číslami 325, 400 alebo 475 vydrží tlak minimálne 32 MPa, 40 MPa, resp. 47 MPa.

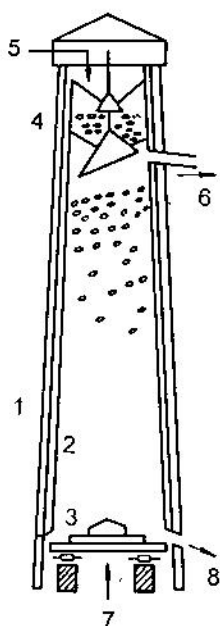
### 7.1.2 Pálené vápno

Pálené vápno sa získava vypaľovaním vápenca pri teplotách pod hranicou slinutia, obyčajne pri teplote okolo 1 000 °C. Táto teplota by sa nemala prekročiť, pretože potom vzniká vápno, ktoré sa zle hasí. Podstatnou zložkou páleného vápna je oxid vápenatý CaO. Rozklad uhličitanu vápenatého vyjadruje vratná reakcia:



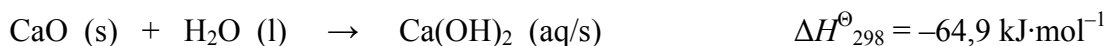
Reakcia sa urýchľuje odvádzaním oxidu uhličitého z povrchu tuhých reaktantov.

Najpoužívanejším typom pecí na pálenie vápenca je vertikálna *šachtová pec* (obr. 53). Má vonkajší priemer až 8 m a dosahuje výšku až 30 m, pozostáva z ocelového plášťa so žiaruvzdornou výmurovkou. Na vrchol veže sa dopravuje triedený vápenec s veľkosťou kusov 80 až 120 mm a koks s veľkosťou zrna 50 až 75 mm, ktoré prechádzajú dolu šachtovým priestorom. Opačným smerom prúdia horúce spaliny. Prevádzka pece je kontinuálna a dosahuje sa pomerne dobré využitie tepla. Pece sú pomerne vysoké a odchádzajúce plyny odovzdávajú teplo materiálu, ktorý postupuje pecou. Páleným vápnom, ktoré sa odvádza spodkom pece, sa zase zohrieva vzduch, ktorý sa privádza do pece na spaľovanie koksu. Okrem koksu sa na vykurovanie šachtových pecí používa i vykurovací olej, prípadne plynné palivá, napríklad zemný alebo generátorový plyn.

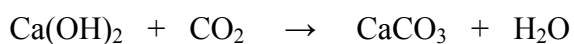


**Obr. 53.** Šachtová pec na pálenie vápenca  
1 ocelový plášť, 2 žiaruvzdorná výmurovka, 3 rošt,  
4 uzávery, 5 zavážka vsádzky, 6 spaliny, 7 vzduch,  
8 pálené vápno

Najviac páleného vápna sa používa v stavebníctve. Vápno sa najprv hasí vodou:



a zmiešaním s pieskom sa z neho pripraví malta. Malta na vzduchu postupne tuhne, a to vplyvom oxidu uhličitého, ktorý sa nachádza vo vzduchu. Prebieha pri tom reakcia:







### *Tehliarske výrobky*

Tehliarske výrobky sú hodne nasiakavé a majú zvyčajne červený alebo žltý črep. Nie sú žiaruvzdorné. Vyrábajú sa z tehliarskych hĺn, ktoré sú buď naplavené alebo naviate vetrom (spraše).

V tehelniach sa hlina ťaží rýpadlami a dopravuje sa do závodu. Po rozdrvení sa privádza do kolesového mlyna, kde sa melie za sucha alebo za mokra. Pridáva sa k nej zvyčajne piesok, ktorý je ostrivom. Po pridaní vody sa z mokrého tvárneho materiálu na pásmovom lise tiahne súvislé „pásmo“ požadovaného profilu, z ktorého sa režu kusy potrebnej dĺžky. Ústie lisu možno podľa potreby meniť, a tak sa môžu vyrábať tehly plné, duté, tzv. trativodky a iné. V lise sa materiál súčasne odvzdušňuje. Výrobky sa potom dopravujú na sušenie. Používajú sa obvykle skriňové alebo tunelové sušiarne.

Vysušené výrobky s obsahom vody pod 5 % sa vypaľujú, obyčajne pri teplote 900 až 1 100 °C (podľa druhu hliny a nárokov na výrobok). Jednou z najpoužívanejších typov pecí je tzv. *tunelová pec*, cez ktorú postupuje na vozíkoch uložený vysušený materiál. Pec je dlhá 100 až 120 m, je vykurovaná plynom alebo vykurovacím olejom. Približne v strede pece sa nachádza žiarové pásmo. Pri výrobe tehliarskeho tovaru nevádi priamy styk s ohňom. Naplnené vozíky prechádzajú pomaly celou dĺžkou pece. Pri zasunutí vozíka do pece sa všetky ďalšie posunú o jedno miesto ďalej, posledný sa tak vytlačí z pece von. Materiál prechádza najprv tzv. predhrievacím pásmom, kde sa ešte podľa potreby dosuší. Na predhrievanie sa využíva teplo protiprúdne odchádzajúcich horúcich dymových plynov. Po prechode žiarovým pásmom sa vypálený tovar chladí vzduchom nasávaným výstupom z pece. Takto predhriaty vzduch sa používa na oxidáciu paliva. Účinnosť takejto regenerácie tepla závisí od dĺžky pece – v dlhších peciach je účinnejšia ako vo veľmi krátkych.

### *Žiaruvzdorný materiál*

K hrubej keramike zaraďujeme aj výrobu rozmanitých druhov žiaruvzdorných materiálov a výrobkov z nich. Za žiaruvzdorný považujeme taký materiál, ktorý sa roztaví až pri teplote 1 580 °C.

Najviac používaným žiaruvzdorným materiálom je *šamot*. Je to vypálený a rozdrvený žiaruvzdorný íl alebo lupok (bridlicová hornina). Tieto základné suroviny sa vopred vypaľujú približne pri takej teplote, pri akej sa budú výrobky z nich zhotovené používať, aby sa pri vlastnom vypaľovaní a najmä pri použití ďalej nezmršťovali. Výrobky sa vypaľujú pri teplote 1 350 až 1 450 °C. Šamot sa používa na výmurovku kúrenísk a pecí, na stavbu hutníckych a sklárskych pecí, výmurovku generátorových pecí, vyrábajú sa z neho žiaruvzdorné tégliky, puzdrá na vypaľovanie porcelánu a podobne.

Ak je potrebná osobitne vysoká odolnosť proti žiaru a pevnosť, používa sa materiál s vyšším obsahom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (až 58 %), tzv. *mulit*. Chemické zloženie mulitu je  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

*Dinas* je kyslý žiaruvzdorný materiál s vápenatým tmelom, v ktorom je najmenej 90 %  $\text{SiO}_2$  a najviac 5 %  $\text{CaO}$ . Vyrába sa zo zmesi vypáleného kremenca s 2 % vápennej kaše (t. j.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Na rozdiel od šamotu má dinas sklon zväčšovať svoj objem. Je žiaruvzdorný do 1 700 °C, ale má malú mechanickú pevnosť.

*Magnezitové výrobky* sa používajú na zásadité výmurovky hutníckych pecí, napr. v Siemensových a Martinových peciach a v cementárskych peciach. Majú vysokú odolnosť proti žiaru, zachovávajú si pevnosť aj v žiari, ale časom sa zmršťujú a neznašajú náhle teplotné zmeny. Základnou surovinou je magnezit, ktorý sa vypaľuje až do slinutia, rozdrví sa, roztriedi podľa veľkosti zrna a lisuje sa za sucha. Vypaľuje sa opätovne pri teplote 1 500 °C (tzv. teplota bieleho žiaru).

## 7.3 Jemná keramika

K jemnej keramike patria hrnčiarske a kachľové výrobky, pórovina, kamenina a porcelán.

### 7.3.1 Hrnčiarske výrobky

*Hrnčiarske výrobky* majú priedušný, najčastejšie farebný črep. Podľa hustoty črepu rozoznávame mäkké, tvrdé a kameninové výrobky. *Fajansa* (názov odvodený od talianskeho mesta Faenza) má biely črep s bielou olovnato-cinčitou glazúrou. *Majolika* (názov odvodený od ostrova Majorca v Stredozemnom mori) má farebný črep s bielou glazúrou. Sem patrí i naša ľudová umelecká keramika.

Hrnčiarske výrobky sa vyrábajú z tvárných čistých ílov, ktorých je u nás dostatok. Nakopaná hlina sa nechá vymraziť, prečistí sa plavením a nechá sa odležať. Podľa potreby sa miešajú viaceré druhy hlin. Ako ostrivo sa používa jemný kremenný piesok. Surovina vyhnetená na cesto sa nechá odležať, odvzdušňuje sa, čím sa získa tvárna masa s nízkym obsahom vody. Tradičný spôsob formovania na hrnčiarskom kruhu buď rukami alebo použitím obrysových šablón, prípadne foriem, sa používa už iba v umeleckej výrobe. Bežne používané výrobky sa zvyčajne lisujú alebo odlievajú do sadrových foriem. Výrobok sa potom suší a glazúruje polievaním, máčaním alebo striekaním. Na kuchynské výrobky sa používa zemitá alebo soľná glazúra, na umelecké výrobky olovnatá glazúra. Výrobky sa potom vypaľujú v ležatých alebo stojatých peciach na priamom ohni alebo v muflových peciach.

### 7.3.2 Pórovina

*Pórovina* je materiál s bielym priedušným črepom a bielou alebo farebnou nepriehľadnou glazúrou. Vyrábajú sa z nej obkladačky, zdravotná keramika a iné úžitkové alebo ozdobné predmety.

Základnými surovinami sú svetlý íl a kremeň. Do kremičitej póroviny sa ako tavivo pridáva živec, do vápenatej krieda a trocha živca. Suroviny nesmú obsahovať železo. Íl a krieda sa vopred upravujú plavením, živec a kremeň sa vyžihajú a melú. Upravené suroviny sa zmiešajú a za mokra sa melú v guľových mlynch. Získaný kal sa odvodňuje na tlakových kalolisoch a koláče masy sa potom pomaly vysušajú na obsah vody 6 až 8 %. Vysušená masa sa melie na jemný prášok, z ktorého sa za sucha razia obkladačky. Zdravotná keramika (umývadlá, záchodové misy a pod.) sa vyrába odlievaním tekutej masy do sadrových foriem.

Vysušený tovar sa dva razy vypaľuje v tunelových peciach. Po prvom vypálení (predpaľovaní) sa výrobok glazúruje a potom sa vypaľuje po druhýkrát pri teplote 1 250 až 1 350 °C.

### 7.3.3 Kamenina

*Kamenina* je materiál s hustým črepom s veľmi malou nasiakavosťou. Obyčajná kamenina má zemitý črep, biela sa podobá porcelánu, nie je však priehľadná. Je odolná voči chemikáliám, má dobrú tepelnú vodivosť a je dosť pevná.

Najčastejšími kameninovými výrobkami sú kanalizačné rúry, dlaždice, výlevky, kyselínovzdorné nádoby, kyselínovzdorné výmurovky a výplne reakčných veží (napr. Rashigove krúžky), ventilátory a niektoré elektrotechnické materiály. V menšej miere sa používa na výrobu tanierov, mís, pekáčov a iného riadu.

Vyrába sa z kameninových ílov, zvyčajne železito-vápenatých, ktoré sú veľmi plastické. Ako ostrivo sa používajú mleté kameninové črepy. Kameninová masa sa pripravuje obvyklým spôsobom, predmety sa tvarujú za sucha i za mokra. Vysušené výrobky sa vypaľujú v peciach rôznych konštrukcií. Chemická kamenina sa vypaľuje až do slinutia, takže sa niekedy ani neglazúruje. Ak sa glazúruje, tak na konci vypaľovania vhadzovaním soli do pece.

### 7.3.4 Porcelán

*Porcelán* má biely priesvitný črep, pretože je celkom slinutý. U nás sa porcelán vyrába z kaolínu, živca a kremeňa, niekde vyrábajú aj tzv. mäkké porcelány, napr. fosfátové.

Základnou surovinou na výrobu porcelánu je jemný kaolín. Vykopaný kaolín sa čistí plavením alebo elektroosmoticky. Plavením získané kaolínové mlieko sa filtráciou zbavuje nežiaducich prímies, usadzuje sa a odvodňuje v kalolisoch. Vyčistený kaolín sa melie a vypaľuje. Živce sa ťažia aj u nás, ale ich aj dovážame, najmä zo severnej Európy. Kremeň musí byť čo najčistejší a nesmie obsahovať železo. Živec aj kremeň sa predpaľujú a melú na jemnú múčku.

Porcelánová masa sa pripravuje podobne, ako masa na výrobu póroviny. Na tvrdý porcelán sa používa 50 % kaolínu a po 25 % živca a kremeňa. Suroviny sa melú spolu za mokra v guľových mlynoch. Kal sa odvodňuje na kalolisoch alebo vákuových filtroch a odvodušňuje sa. Spracováva sa až po niekoľkomesačnom odležaní v pivnici, čím vzrastá plastickosť zhotovenej masy. Časť výrobkov sa lisuje z vysušenej práškovej masy, častejší je spôsob odlievania tekutej masy do sadrových foriem. Odliate predmety sa po vysušení v špeciálnych sušiarňach vypaľujú dva razy. Pri prvom vypaľovaní (predpaľovaní) pri teplote do 950 °C sa získa tzv. *biskvit*, ktorý je už dosť pevný, ale pórovitý. Biskvit sa glazuje a druhý raz sa vypaľuje pri teplote 1 350 až 1 400 °C, podľa druhu porcelánu. Podľa hrúbky črepu, veľkosti predmetov a druhu porcelánu trvá samotné vypaľovanie 30 až 60 hodín. Pri vypaľovaní sa tvoria kryštálky mulitu  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  obklopené porcelánovou sklovinou.

Okrem úžitkových a umeleckých výrobkov sa vyrába i technický porcelán, najmä elektrotechnický, v chemickom a farmaceutickom priemysle sa používajú porcelánové aparatúry, pretože nekorodujú.

## 7.4 Sklo a smalty

### 7.4.1 Výroba skla

*Sklo* je homogénna, izotropná, zväčša priehľadná anorganická látka vznikajúca ochladením taveniny príslušného zloženia takou rýchlosťou, pri ktorej sa jednotlivé stavebné častice nestihnú usporiadať do pravidelných polôh kryštálovej štruktúry. Je to teda amorfná látka. V tomto sa sklo podobá podchladenej kvapaline s vysokou hodnotou viskozity. Z termodynamického hľadiska je sklený stav metastabilný. (Poznáme aj amorfné organické makromolekulové látky, ale tie nezaraďujeme medzi sklá.) Sklo je zložené zväčša z rôznych oxidov, z ktorých niektoré sú sklotvorné, čiže sú samy schopné tvoriť sklo (napr.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), iné nie sú sklotvorné, ale svojou prítomnosťou ovplyvňujú vlastnosti skla ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$  a iné).

Svojím chemickým zložením je sklo podvojný kremičitan alkalického kovu a kovu s oxidačným stupňom dva. Keď sa sklo skladá iba z alkalických kremičitanov, tvorí sa tzv. *vodné sklo* rozpustné vo vode. Bežné *technické sklo* je sodnovápenaté, tzv. *český krištál* je draselnovápenaté sklo, *olovnatý krištál* je draselnoolovnaté sklo. V praxi sa používajú aj boritokremičitanové, kremičitanovofosforečné a kremičitanovoarzeničné sklá. Niektoré druhy optického skla sú len boritanové alebo fosforečné, neobsahujú teda kremičitanovú zložku. Najjednoduchšie chemické zloženie má *kremenné sklo*, ktoré je z čistého oxidu kremičitého (kremeňa). Do špeciálnych druhov skla sa pridávajú niektoré oxidy, ako napr.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a iné. Pri farbení skla sa používajú takmer všetky významné prvky periodickej sústavy vo forme svojich oxidov. Zloženie skla sa dá iba veľmi ťažko vyjadriť chemickým vzorcom, preto sa najčastejšie uvádza percentuálny pomer jednotlivých oxidov. Napríklad zloženie sodnovápenatého skla možno vyjadriť vzorcom  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  a obsahuje 12,9 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 11,6 %  $\text{CaO}$  a 75,5 %  $\text{SiO}_2$ .

Z praktického hľadiska rozdeľujeme sklo na *technické* (tabuľové, fľaškové, chemické, stavebné, elektroizolačné a iné) a *umelecké* (sklené ozdobné predmety, brúsené sklá, bižutéria atď.). Podľa spôsobu výroby rozlišujeme sklo *fúkané*, *lisované*, *liate* a *ťahané*.

Na rozdiel od keramických výrobkov, ktoré sa zhotovujú za studena z tuhých surovín a vytvrdzujú sa vypaľovaním, sklené predmety sa tvarujú z chladnúcej taveniny (skloviny). Sklovina sa taví zo zmesi práškových surovín, ktorá sa nazýva *sklársky kmeň*.

Výrobný postup možno rozdeliť do niekoľkých častí: príprava vsádzky (sklárskeho kmeňa), tavenie skloviny, tvarovanie a temperovanie skla.

*Príprava vsádzky.* Suroviny sa rozdeľujú na hlavné a pomocné. Medzi hlavné suroviny sa zaraďuje piesok, kyselina boritá, prípadne bórax, uhličitan sodný, síran sodný, uhličitan draselný, vápenec. Sklársky piesok je v podstate oxid kremičitý  $\text{SiO}_2$ . Musí mať veľkosť zrna od 0,1 do 0,4 mm, obsah železa pre optické sklo nesmie byť väčší ako 0,013 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sklo s vysokým obsahom  $\text{SiO}_2$  je ťažšie tavitelné, chemicky odolnejšie a veľmi stále proti zmenám teploty (má malý index teplotnej rozťažnosti), ľahšie ním prechádzajú ultrafialové lúče. Oxid kremičitý potláča aj sklon k odsklenniu (tvorba kryštálikov, čím sklo stráca priehľadnosť a stáva sa krehkým). Uhličitan sodný (sóda) je zdrojom  $\text{Na}_2\text{O}$ , uhličitan draselný (potaš) zdrojom  $\text{K}_2\text{O}$ , kyselina boritá, prípadne bórax zdrojom  $\text{B}_2\text{O}_3$ , vápenec dodáva sklu  $\text{CaO}$ , uhličitan bárnatý  $\text{BaO}$ , minium  $\text{PbO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa dodáva vo forme živcov alebo kaolínu. Medzi pomocné suroviny sa zaraďujú farbivá, čiriacie, kaliace, odfarbujúce a leptajúce látky. Aby sklo malo potrebné vlastnosti, musí sa dodržiavať presný pomer jednotlivých oxidov určený

výpočtom alebo na základe skúsenosti. Dokonale suché práškové suroviny sa čo najlepšie premiešajú v bubnovom miešadle podobnom miešačke na betón.

*Tavenie skloviny.* Sklo sa taví v panvovej alebo vaňovej sklárskej peci. *Panvová pec* je starší typ pracujúci diskontinuálne, vhodný na prípravu menšieho množstva skloviny. Používa sa napríklad pri výrobe ručne tvarovaných úžitkových a umeleckých predmetov a na výrobu špeciálnych druhov skiel. Moderné *vaňové pece* pracujú kontinuálne a sú budované na veľké pracovné výkony, napríklad pri výrobe fliaš, tabuľového skla a podobne. Sklárske pece sú postavené zo šamotových tvárnic, klenba býva dinasová. Sú vykurované plynným, prípadne tekutým palivom, používajú sa i elektrické pece.

Sklársky kmeň sa zaväza do vykúrenej pece. Keďže sa práškové suroviny ťažko prehrievajú, do pece sa dávajú najprv sklené črepy. Pri tavení skloviny rozoznávame tri základné fázy: vlastné tavenie, čírenie a schladenie skloviny na teplotu, pri ktorej sa dá tvarovať. Počas vlastného tavenia po dosiahnutí potrebnej teploty nastáva tepelný rozklad solí. Vzniknuté kremičitany, prípadne boritany utvoria napokon homogénnu taveninu prestúpenú bublinkami oxidu uhličitého, prípadne iných plynov. Teplota tavenia závisí od druhu vyrábaného skla. Pri mäkkých fosforečnanových sklách je to asi 1 000 °C, pri bežných tabuľových a fľaškových sklách asi 1 500 °C, pri tvrdých sklách s vyšším obsahom oxidu kremičitého býva ešte vyššia. Sklovina vyhriata na maximálnu teplotu má nižšiu viskozitu, čo je výhodné pre unikanie bubliniek plynov – *čírenie*. Čírenie sa môže urýchľovať i miešaním. Vyčírená tavenina sa nechá *vychladnúť* na takú teplotu, pri ktorej jej viskozita dosahuje hodnoty vhodné na tvarovanie skla, či už fúkaním na automatoch alebo ručne pomocou sklárskej píšťaly, prípadne liatím, ťahaním alebo iným spôsobom.

*Tvarovanie skla.* Najstarší spôsob tvarovania skla je pomocou sklárskej píšťaly. Je to oceľová rúrka dlhá asi 90 až 120 cm, na dolnom konci mierne rozšírená, na hornom konci má drevenú rukoväť a mosadzný náustok. Na zohriatu píšťalu naberie sklár malé množstvo roztavenej skloviny, píšťalou neprestajne otáča a zo skloviny vyfúkne malú banku. Nahreje ju, opäť naberie sklovinu a ustavične vyfukuje, až kým nemá na píšťale potrebné množstvo skloviny. Banku vyfúkne do formy z tvrdého dreva alebo liatiny, ktorú mu pripravuje pomocník. Forma býva dvojdielna, otvára a zatvára sa ako kliešte. Pri vyfukovaní sa musí píšťala neustále otáčať, aby na predmete neostal šev. Stuhnutý horúci výrobok sa od píšťaly oddelí priložením navlhčeného drievka alebo studeného železa. Potom sa preniesie do temperovacej pece, kde vychladne. Napokon sa môže ešte upravovať brúsením, maľovaním, či leptaním. Tento postup tvarovania sa používa len pri výrobe menších sérií umeleckého a čiastočne aj úžitkového skla.

Fľaše sa vyrábajú fúkaním na automatoch, ktoré v podstate napodobňujú výrobu pomocou píšťaly. Automat najskôr nasaje sklovinu do tzv. predformy, nadbytok skloviny odreže, v predforme sa banka čiastočne vyfúkne. Dofúka sa vo vlastnej forme, ktorá sa otvorí a vypadne z nej hotová fľaša. Na záver sa fľaše ešte temperujú. Takto vyrobené fľaše majú dva pozdĺžne švíky, ktoré vznikli z nie celkom doliehajúcich polovic formy.

Rúrky sa vyrábajú fúkaním a následným ťahaním, najčastejšie na tzv. Dannerovom automate. Po pomaly sa otáčajúcej kužeľovej píšťale smerujúcej šikmo nadol pomaly steká nepretržitý prúd skloviny. Niekoľko dvojíc valčekov tuhnúcu rúrku odťahuje. Prechádza dlhým chladiacim tunelom, v ktorom sa temperuje, samočinne sa odlomí a odvádza sa na ďalšie spracovanie. Rúrky sa používajú napríklad v potravinárskom, farmaceutickom a chemickom priemysle, sú polotovarom na výrobu skúmaviek, malých kadičiek, rôznych súčastí chemických aparatúr a podobne.

Tabuľové sklo sa ťahá zvislo alebo vodorovne. Pri zvislom ťahaní sklovina priteká z nepretržite pracujúcej vane a pretláča sa cez štrbinu v šamotovom plaváku. Vyťahuje sa

nahor pomocou 16 až 18 párov valcov, pričom sa súčasne temperuje. Vychladnuté tabule sa v hornej časti automaticky odrezávajú. Veľmi kvalitné tabuľové sklo sa vyrába vodorovným ťahaním po hladine roztaveného cínu. Na povrchu cínu získa tabuľa zrkadlový lesk, vrchná plocha tabule sa leští teplom, takže dostaneme dokonale hladké tabuľové sklo, ktoré sa ďalej nemusí upravovať. Pás tuhúceho skla prechádza dlhou chladiacou pecou (vyše 100 m), kde sa odstraňuje vnútorné napätie. Týmto spôsobom sa za 1 hodinu vyrobí viac ako 1 000 m<sup>2</sup> tabúľ s hrúbkou 5 mm. Tabuľové sklo sa vyrába v hrúbke 3 až 10 mm.

*Sklenené vlákna* sa vyrábajú ťahaním vopred vyrobenej špeciálnej skloviny, ktorá sa taví v platinovej vaničke vyhrievanej elektrickým prúdom. Na dne vaničky sú jemné dýzy, cez ktoré sklovina vyteká a po vychladnutí tvorí jemné vlákna. Tie sa hneď po opustení pecky namáčajú do tzv. lubrikačnej kvapaliny, ktorá v jemnej vrstve ulpie na povrchu vlákna a upravuje tak jeho povrchové vlastnosti dôležité pre textilné spracovanie. Sklenené vlákna a textílie z nich vyrobené sú výborným tepelnoizolačným, elektroizolačným a filtračným materiálom, zhotovujú sa z nich sklolaminátové výrobky, ako napríklad nádrže, krytiny, trupy lodí, nábytok, rybárske prúty atď.

*Temperovanie skla.* Veľmi dôležitou fázou výroby skla je jeho chladnutie. V chladiacich peciach výrobok chladne tak pomaly, aby sa mohlo v skle vyrovnávať vnútorné napätie, ktoré vzniká prudkým ochladením skloviny. Výrobok sa pritom zohreje na teplotu blízku teplote mäknutia skla, potom sa chladí podľa určitého teplotného diagramu tak, aby sa zabránilo vzniku vnútorného napätia. Nesprávne *vytemperované* sklo je náchylné k samovoľnému puknutiu, resp. je veľmi citlivé na náraz a okrem toho sa menia i jeho optické vlastnosti.

Vlastnosti skla sa menia podľa jeho zloženia. Vyrábajú sa sklá rôznej kvality podľa požiadaviek na jeho použitie. Napríklad chemické sklo musí mať čo najväčšiu chemickú odolnosť a čo najmenší koeficient tepelnej rozťažnosti. V súčasnosti sa používajú najmä boritokremičitanové sklá s prísadou oxidu hlinitého a veľkého množstva alkálií. Varné sklo používané na výrobu kuchynského riadu má rovnaké zloženie, ako chemické sklo. Je odolné voči vysokej teplote a náhlym teplotným zmenám. Kremenné sklo sa vyrába tavením najčistejšieho oxidu kremičitého (krištáľu) v elektrickej peci pri teplote 2 000 °C. Výrobky majú malú tepelnú rozťažnosť, sú odolné proti kyselinám a kyslým taveninám, sú však veľmi drahé. Vyrába sa niekoľko rôznych druhov optického skla, ktoré sa navzájom líšia indexom lomu, farebnou disperziou, pohlcovaním svetla, ako aj mechanickými vlastnosťami. Pri jeho výrobe sa venuje veľká pozornosť číreniu, homogenizácii a obzvlášť temperovanému chladeniu, aby sa dosiahla jeho dokonalá optická izotropia.

#### 7.4.2 Smalty

*Smalty*, čiže *emaily* sú nepriezračné, zväčša ľahko tavitel'né sklá, ktoré sa nanášajú na povrch kovu, aby ho chránili proti korózii. Okrem ochrany výrobku slúžia i na jeho dekoráciu.

Vhodne namiešaný sklársky kmeň sa taví v menšej vaňovej peci, z ktorej vyteká sklovina do nádrže s vodou, kde sa granuluje. Granulovaná sklovina sa najemno melie v guľových mlynoch spolu s ďalšími prísadami. Získaná jemná kaša sa nanáša na dokonale očistené a odmastené predmety. Najprv sa nanáša základný smalt obsahujúci až 15 % oxidu kobaltnatého alebo oxidu nikelnatého, ktorý dobre priľnie na povrch predmetu. Po vysušení sa základný smalt vypaľuje a naň sa nanesie krycí smalt. Po jeho vysušení sa výrobok opäť vypaľuje pri teplote asi 900 °C. Smalty sa nanášajú aj striekaním alebo posýpaním.

### 7.4.3 Tavené horniny

Do sklárskeho priemyslu patrí i aj spracovanie tavených hornín, najmä čadičov. Čadič a príbuzné horniny sú v podstate prírodnou sklovinou. Hornina sa taví v peci podobnej oceliarskej Siemensevej a Martinovej peci. Teplota tavenia nie je veľmi vysoká, získaná tavenina je pomerne riedka a dobre sa odlieva. Po stuhnutí sa výrobok dáva do temperovacej pece, v ktorej účinkom vyššej teploty prebehne rekryštalizácia, čiže odskelnenie, na rozdiel od bežného skla, v ktorom je odskelnenie nežiaduce, pretože také sklo je krehké. Čadičový výrobok takto získa vysokú tvrdosť.

Výrobky z taveného čadiča majú veľmi dobré mechanické vlastnosti. Majú tvrdosť takmer takú, ako korund (9. stupeň Mohsovej stupnice tvrdosti), pevnosť v tlaku až 600 MPa, pevnosť v ťahu asi 20 až 30 MPa, vynikajú mimoriadnou odolnosťou voči treniu, za chladu sú kyselinovzdorné. Hustota čadiča je  $2,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .



## 8 Výroba kovov

### 8.1 Základné postupy výroby kovov

Rudy využívané na výrobu kovov sa rozdeľujú podľa chemického zloženia a podľa charakteru *jaloviny* (*hlušiny*). Podľa chemického zloženia rozdeľujeme rudy na:

- *rudy s rýdzim kovom* – kov netvorí zlúčeninu (napr. ušľachtilé kovy platina, zlato, striebro),
- *oxidové rudy* – kov je viazaný buď priamo alebo spolu s inými prvkami na kyslík (napr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$ ). Tieto rudy sa vyskytujú najčastejšie,
- *sírnikové (sulfidové) rudy* – kov je viazaný na síru (napr.  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ). Podobný charakter majú rudy, v ktorých sa kov viaže na arzén (arzenidy) a antimón (antimonidy). Tieto rudy obsahujú vždy ešte aj síru.

Podľa charakteru hlušiny rozoznávame:

- kremičitanové rudy (prevláda oxid kremičitý),
- rudy s prevahou oxidu hlinitého,
- rudy s prevahou oxidu alebo uhličitanu vápenatého,
- rudy s prevahou oxidov železa, pričom však nejde o železnú rudu.

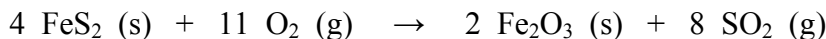
Na získanie čistého kovu treba najprv odstrániť hlušinu. Účelom tejto fázy spracovania rudy je zvýšiť obsah prvku v rude, a tak uľahčiť jej ďalšie spracovanie. Časť hlušiny sa dá odstrániť fyzikálnymi operáciami. Najjednoduchšou metódou je ručné triedenie, ktoré sa používalo najmä v minulosti. Dnes sa používa napríklad magnetické triedenie (obvykle na oddeľovanie magnetickej rudy od nemagnetickej hlušiny), plavenie (na rozplavenie ílov vo vode), gravitačné triedenie, flotácia a podobne. Všetky tieto operácie sú pomerne jednoduché a lacné.

Z koncentrovaných rúd sa kov získava chemickými procesmi, ktoré prebiehajú buď pri vysokých teplotách alebo vo vodných roztokoch. V prvom prípade hovoríme o *žiarovej metalurgii* (*pyrometalurgii*), v druhom prípade o *mokrých metalurgických procesoch* (*hydro-metalurgii*). Pri všetkých procesoch ide o oddelenie kovu od ostatných prímiesí, ktoré ho sprevádzajú. Používa sa na to niekoľko základných postupov: tavenie, praženie, destilácia, elektrolýza, vylúhovanie.

*Tavenie rudy* sa uskutočňuje pri teplotách postačujúcich na roztavenie spracovávaného materiálu. Účinkom chemických reakcií i fyzikálnych dejov dochádza ku vzniku väčšinou dvoch, prípadne i viacerých fáz s rôznou hustotou, zvyčajne kvapalných, ale môžu vzniknúť i tuhé a plynné fázy. V jednej fáze je sústredená väčšina vyrábaného kovu, či už čistého alebo v zlúčenine, druhá fáza sa skladá zväčša z hlušiny a nazýva sa *troska*. Kov a troska sa vypúšťajú z pece oddelene. Kov, prípadne jeho zlúčeniny sa v ďalšej peci koncentrujú alebo čistia (rafinujú). Takto sa vyrába napríklad surové železo. V priebehu tavenia môžu kov a jeho zlúčeniny podliehať rôznym chemickým reakciám, napríklad oxidácii, redukcii, zrážaniu a podobne.

*Praženie* je žihanie rudy pri takej teplote, pri ktorej sa vsádzka pece neroztaví, ale prebiehajú pri nej rôzne chemické reakcie medzi tuhými fázami vsádzky alebo medzi vsádz-

kou a atmosferickými plynmi (napr. kyslíkom). Praženie sa používa na rozličné účely. Odstraňuje sa ním napríklad síra, arzén, rozkladajú sa uhličitany a podobne. Najčastejšie sa používa tzv. *oxidačné praženie*, napríklad pri pražení pyritu  $\text{FeS}_2$  sa ním odstraňuje síra:



*Destilácia* je proces, počas ktorého sa surovina zahrieva na teplotu, pri ktorej sa vyrábaný kov alebo jeho zlúčeniny, prípadne nečistoty vyparujú. Takto sa vyrába napríklad ortuť a zinok.

Veľmi často používaným výrobným postupom je *elektrolytické vylučovanie kovov* z roztavených solí takzvanou tavnou elektrolýzou. Pri procese sa používa taká vysoká teplota, pri ktorej je vylučovaný kov tekutý. Takto sa vyrába napríklad hliník a horčík.

Kovy z rúd možno získať aj mokrým spôsobom – *hydrometalurgicky*. Na surovinu sa pôsobí chemickými zlúčeninami, ktoré rozpúšťajú častice bohaté na rudu. Napríklad na vylúhovanie medi z jej kyslíkatých rúd obsahujúcich malachit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  sa používa zriedená kyselina sírová. Zo získaných roztokov solí sa získava kov rozličnými postupmi, napríklad *elektrolýzou* (kov sa vylučuje na katóde), *cementáciou* (vyzrážaním kovu menej ušľachtilým kovom) a podobne.

## 8.2 Výroba železa

*Železo* a jeho zliatiny sú najrozšírenejším a najdôležitejším technickým materiálom. Chemicky čisté železo nemá výhodné technické vlastnosti. V praxi sa používajú rozličné druhy technického železa. Sú to zložené zliatiny železa s nekovovými prvkami (uhlík, kremík), kovovými prvkami (mangán, chróm, nikel, volfrám, vanád a iné) a i s niektorými zlúčeninami, napr.  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ . Niektoré sa do železa dostávajú už pri jeho výrobe zo surovín, iné sa pridávajú úmyselne na zlepšenie jeho vlastností. Rozhodujúci vplyv na vlastnosti železa má uhlík a podľa jeho obsahu rozoznávame:

- *nekujné železá* s obsahom uhlíka nad 1,7 % (rozličné druhy surového železa a liatiny),
- *kujné železá* s obsahom uhlíka nižším ako 1,7 %, ktoré sa nazývajú ocele.

*Surové železo* je každá zliatina železa získaná redukciou rúd, kým nie je kujná. Vyrába sa vo vysokej peci. Obsahuje priemerne 3 až 4,5 % uhlíka, ktorý je v *bielom surovom železe* vo forme karbidu  $\text{Fe}_3\text{C}$ , v *sivom surovom železe* prevažne ako grafit. Biele surové železo má lomovú plochu striebrosivú, sivé tmavosivú. Osobitné druhy železa sú tzv. *ferozliatiny* (feromangán, ferosilícium, ferochróm, ferovanád atď.), ktoré sa používajú ako prísady do ocele.

Podľa použitia rozoznávame surové železo zlievárenské a oceliarske. Zo zlievárenského surového železa sa pretavovaním s prísadami pripravuje liatina, z oceliarskeho sa skujňovaním získava oceľ. Surové železo a liatina nie sú kujné a ťažné, lebo zahriatím pod teplotu topenia nezískavajú tvárnosť a možno ich teda spracovávať iba odlievaním.

Kujné železo získavame zo surového železa znížením obsahu uhlíka pod 1,7 % (prakticky až pod 1,5 %). Od liatiny sa odlišuje najmä tým, že pred dosiahnutím teploty topenia získa tvárnosť, takže ho možno spracovávať valcovaním, kovaním, lisovaním a podobne. Je aj pevnejšie a húževnatejšie a možno ho zvráť. Teplotu topenia má vyššiu ako

surové železo alebo liatina (od 1 300 do 1 500 °C). Teplota topenia železa je totiž tým vyššia, čím nižší má obsah uhlíka.

Podľa druhu pece, v ktorej sa získala, rozoznávame oceľ Thomasovu, Bessemerovu, Martinovu, elektroocel' a téglikovú ocel'. Pri bežných uhlíkových oceliach sa vo veľkej miere používajú aj zliatinové ocele s vyšším obsahom mangánu, chrómu, niklu, molybdénu, vanádu, volfrámu, ktoré majú lepšie mechanické vlastnosti a spravidla lepšie odolávajú korózii. Podľa použitia rozlišujeme ocel' konštrukčnú, nástrojovú a špeciálnu.

### 8.2.1 Konštrukcia vysokej pece

Surové železo sa vyrába vo vysokej peci. Hlavnou surovinou je železná ruda, troskotvorné prísady a koks. Okrem toho je potrebný horúci vzduch a chladiaca voda.

Na výrobu železa sa používajú *železné rudy* rozdelené podľa chemického zloženia na oxidové, hydratované, uhličitanové a kremičitanové. Medzi oxidové rudy patrí magnetovec (magnetit)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , oxid železnato-železitý obsahujúci 40 až 70 % železa. Ďalej sem patrí krveľ (hematit)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , bezvodý oxid železitý obsahujúci 40 až 60 % železa. Medzi hydratované rudy patrí hnedeľ (limonit), je to hydratovaný oxid železitý s rozličným obsahom vody – od  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  do  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Obsahuje zvyčajne 34 až 45 %, niekedy až 60 % železa. Ociel'ok (siderit)  $\text{FeCO}_3$ , uhličitan železnatý patrí medzi uhličitanové rudy. Obsahuje takmer 35 až 40 % železa. Pred vsádzaním do vysokej pece sa ruda zvyčajne praží, čím sa obsah železa zvýši asi na 40 až 53 %. Kremičitanové rudy chamosity sú hydratované kremičitany hlinito-horečnato-železnaté.

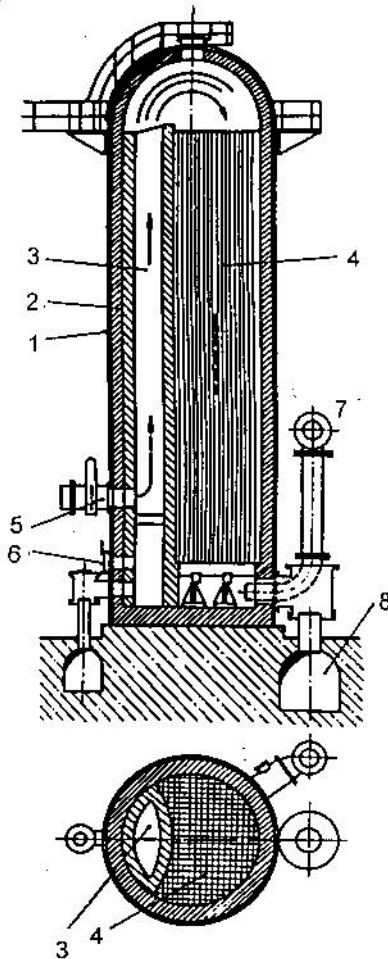
V železných rudách sa okrem uvedených zlúčenín železa vyskytujú i iné zlúčeniny, ktoré sa pri tavení vo vysokej peci odstraňujú v podobe trosky. K železnej rude sa pridávajú tzv. *troskotvorné prísady* napomáhajúce vzniku ľahkotaviteľnej trosky, ktorá sa dobre oddeľuje od roztaveného železa. Keďže u nás používané rudy sú väčšinou kyslé, pridáva sa k nim ako troskotvorná prísada vápenec alebo oxid vápenatý. Zloženie trosky je veľmi dôležité, pretože jej vlastnosti ovplyvňujú procesy vo vysokej peci, a tým konečné zloženie surového železa. Hromadí sa v nisteji nad vrstvou železa a chráni ho pred oxidačným účinkom vzduchu vháňaného do vysokej pece. Stuhnutá troska sa buď vyváža na haldy alebo sa podľa svojho zloženia používa napríklad pri výrobe cementu (tzv. troskoportlandský cement), na výrobu tvárnic atď.

Ako palivo sa vo vysokej peci používa *koks* vyrobený z najkvalitnejšieho čierneho uhlia. Musí byť pevný, nedrobivý, s priemerom zrna asi 5 až 8 cm. Koks poskytuje pri horení tepelnú energiu, čím zabezpečuje nepretržitý chod pece, ale je aj redukovadlom (buď priamo uhlík alebo nepriamo vo forme oxidu uhoľnatého). Okrem toho jeho pórovitosť robí vsádzku priepustnou pre plyny, najmä vtedy, keď sa už jej ostatné zložky roztavili. Z tohto hľadiska je koks ako palivo vo vysokej peci nenahraditeľný.

Okrem paliva treba na vykurovanie *vzduch*. Vzduch sa pred vháňaním do vysokej pece zohrieva na teplotu 700 až 900 °C, čím sa znižuje spotreba paliva a zvyšuje sa výkon pece. Do vysokej pece sa vháňa pod pretlakom. Predhrievanie vzduchu sa uskutočňuje v tzv. *Cowperových ohrievačoch* (obr. 54). Sú to valcovité veže vysoké 30 až 40 m s priemerom 5 až 8 m, zakryté kopulou. K jednej vysokej peci patrí trojčlenná batéria ohrievačov. V prevádzke sú vždy dva, jeden sa vyhrieva, druhým prechádza vzduch na zahriatie a tretí je v zálohe. Jeho priestor je rozdelený na dve časti. V Cowperi, ktorý sa práve vyhrieva, horí v menšej časti kychtový plyn, vo väčšej časti, vyplnenej mrežovou šamotovou výmurovkou,

sa akumuluje teplo spalných plynov. V druhom Cowperi odovzdáva výmurovka naakumulované teplo prechádzajúcemu studenému vzduchu.

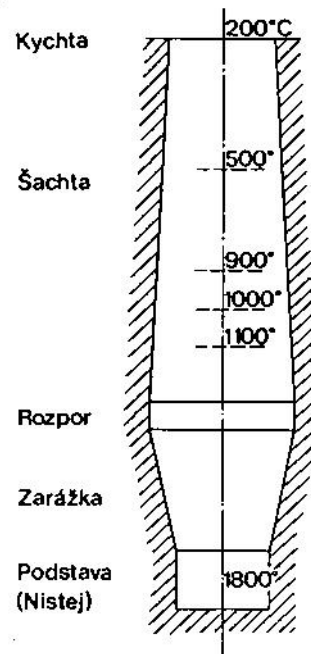
Vysoká pec spotrebuje aj obrovské množstvo *chladiacej vody*, ktorá steká po povrchu jej oceľového plášťa. Okrem toho sú v nisteji, zarážke a v dolnej časti šachty zabudované chladiace skrine, cez ktoré preteká voda.



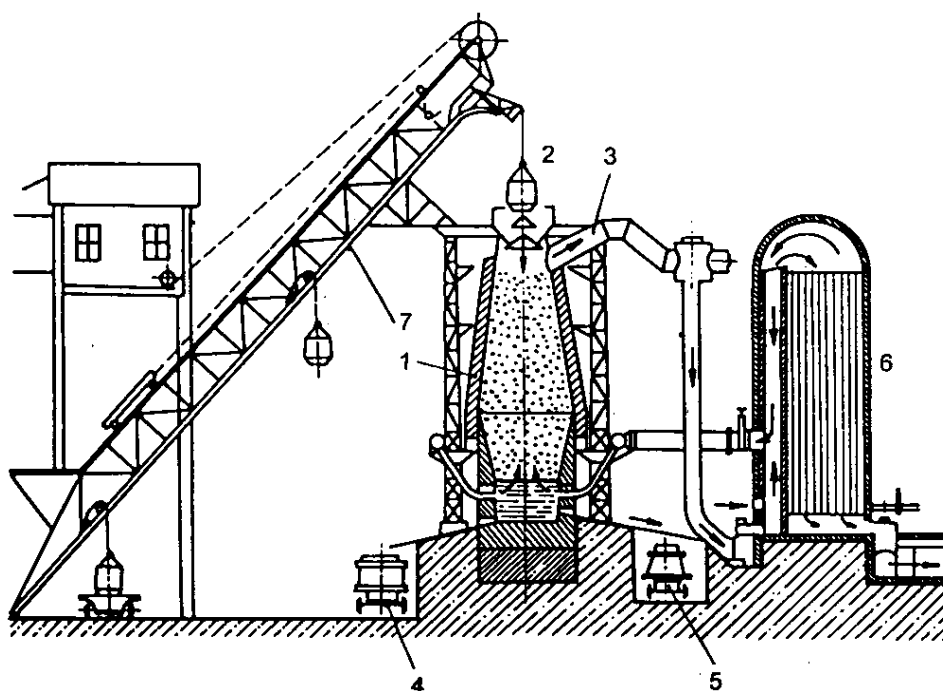
**Obr. 54.** Cowperov ohrievač vzduchu

1 oceľový plášť, 2 žiaruvzdorná výmurovka, 3 spaľovací priestor, 4 vyhrievací priestor, 5 prívod plynu, 6 odvod vetra, 7 prívod vetra od dúchadla, 8 odťah dymových plynov

**Obr. 55.** Časti vysokej pece a rozdelenie teplôt vo vysokej peci



*Vysoká pec* (obr. 55) je vežovitá stavba vysoká asi 30 m. Charakteristický tvar vysokej pece vyplynul z objemových zmien vsádzky počas jej prechodu zhora nadol. Objem vsádzky rastie so zvyšujúcou sa teplotou, pri tavení sa postupne znižuje a po úplnom roztavení sa prakticky nemení. Preto sa *šachta* vysokej pece od horného okraja, čiže *kychty* kužeľovito rozširuje až k *rozporu*, v *zarážke*, čiže *sedle* sa pec kužeľovito zužuje. Spodok pece tvorí valcovitá *podstava*, tzv. *nistej*. Priemer podstavy je 7 až 8 m, rozporu 8 až 9 m, kychty 5 až 6 m. Vysoká pec je vymurovaná zo šamotových tvárnic a má oceľový plášť, čiže pancier. Pancier je zvarovaný z plechu hrubého 30 mm a od muriva ho oddeľuje dilatčná medzera vyplnená chrómovou rudou, ktorá má za úlohu sprostredkovať výmenu tepla s okolím. Dno podstavy je hrubé asi 4 m a stavia sa z uhlíkových tvárnic. Výmurovka stien v nisteji má hrúbku asi 1,2 m. V zarážke a šachte sa hrúbka výmurovky postupne znižuje. Po povrchu pece steká vrstva chladiacej vody. Celá pec stojí zvyčajne na vyvýšenom základe, čím sa uľahčí odtok surového železa a trosky (obr. 56).



**Obr. 56.** Schéma zariadenia na výrobu surového železa

- 1 vysoká pec, 2 zavážacie zariadenie, 3 odťah kychtových plynov,  
4 odvoz surového železa, 5 odvoz trosky, 6 Cowperov ohrievač vzduchu,  
7 výt'ah na dopravu navážky do vysokej pece

Výpust surového železa (odpichový otvor) je nad úrovňou dna preto, aby bola v nisteji vždy určitá vrstva surového železa, ktorá chráni výmurovku dna. Výpust má šírku 40 cm a výšku 20 cm. Uzatvára sa zmesou lupku, ílu a dechtovej smoly. Uzatváranie aj vyrážanie (odpich) sa robí strojom. Otvor na trosku je asi 140 cm nad dnom a voči odpichovému otvoru je pootočený o 120°. Horúci vzduch, čiže vietor sa privádza vetrovodom z Cowperovho ohrievača. Do pece sa vháňa niekoľkými dýzami (býva ich zvyčajne 8 až 12) zhotovenými z medi alebo bronzu. Majú tvar rúrky s vnútorným priemerom asi 20 cm a siahajú približne 20 cm do vnútra pece. Sú umiestnené asi 1 m nad výpustom trosky. Teplota vo výške dýzy dosahuje 1 800 °C.

Kychta je uzavretá dvojitém uzáverom zloženým z dvojice zvonov. Zavážka (vsádzka) sa dopravuje do pece šikmým výt'ahom v preklápacom vedre s obsahom asi 5 000 kg. Kychtové plyny sa odvádzajú dvoma alebo štyrmi rúrami na odprášenie a potom sa používajú na vyhrievanie vzduchu v Cowperovom ohrievači.

Na výrobu 1 tony surového železa sa spotrebuje 500 až 800 kg vápenca, 800 až 1 000 kg koksu a 3 000 m<sup>3</sup> vzduchu. Zavážka prejde pecou asi za 15 hodín, pričom v nej postupne prebiehajú viaceré chemické aj fyzikálne zmeny.

## 8.2.2 Chemické deje prebiehajúce vo vysokej peci

*Spalovanie paliva.* V spodnej časti podstavy nastáva účinkom vháňaného horúceho vzduchu dokonalé spaľovanie uhlíka z koksu:

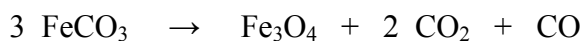


Táto silne exotermická reakcia je jediným zdrojom tepelnej energie vo vysokej peci a udržuje celú jej prevádzku. V tejto časti sa dosahuje teplota až 2 000 °C. Oxid uhličitý, ktorý vystupuje cez vrstvy rozžeravenej vsádzky, sa teplom čiastočne štiepi na oxid uhoľnatý a kyslík, ale vo väčšej miere sa redukuje uhlíkom pri styku s rozžeraveným koksom:

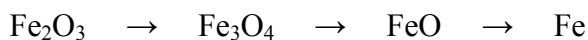


*Odstránenie vlhkosti.* Tento proces prebieha v najvyššej časti vysokej pece pri teplotách od 100 °C a končí pri 400 až 500 °C. Zo vsádzky sa súčasne odstraňujú prchavé látky, najmä z koksu.

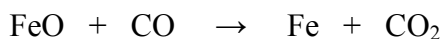
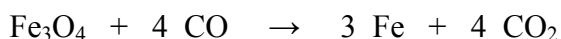
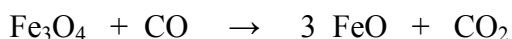
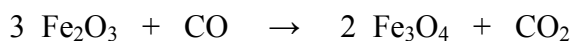
*Rozklad uhličitanov (kalcinácia).* V nižších častiach vysokej pece, pri teplote medzi 400 až 1 000 °C sa postupne rozkladajú uhličitanové rudy, vápenec a magnezit. Sú to silne endotermické reakcie:



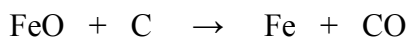
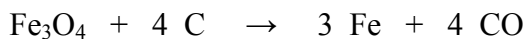
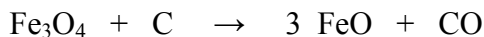
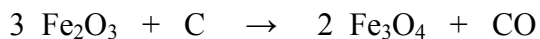
*Redukcia oxidov železa.* Prebieha postupne z vyšších na nižšie oxidy až na elementárne železo:



Vo vyššej časti šachty prebieha tzv. nepriama redukcia účinkom oxidu uhoľnatého. Začína sa pri teplote asi 400 °C a končí sa asi pri 1 000 °C. Postupne prebiehajú nasledujúce reakcie:



Zvyšný podiel železa sa vyredukuje priamo, čiže uhlíkom. Reakcie prebiehajú pri teplotách približne 1 000 °C. Majú podobný priebeh, ako pri nepriamej redukcii:



*Nauhličovanie železa.* Redukcia oxidov železa prebieha pri oveľa nižšej teplote, než je teplota topenia čistého železa (1 535 °C). Vyredukované železo je spočiatku tuhé, hubovité a veľmi čisté. Postupne, ako železo vo vsádzke klesá do nižších pásiem pece, nasycuje sa uhlíkom. Nasycuje sa ním v tuhom skupenstve, čiže difúziou, v rozmedzí teplôt 900 až 1 000 °C. Vzniká pri tom karbid železa Fe<sub>3</sub>C, ktorý sa v železe ľahko rozpúšťa. Železo obohatené uhlíkom má oveľa nižšiu teplotu tavenia ako čistý kov. Pri obsahu 4,3 % uhlíka je to iba 1 130 °C, takže sa ľahko tavia a v kvapkách obalených troskou klesá do nisteja.

*Redukcia oxidov ostatných prvkov.* Okrem oxidov železa sa redukujú aj oxidy ostatných prvkov prítomných v rude. Popri železe sa vyredukuje aj kremík, fosfor, síra, mangan a iné, prevažne priamou redukciou uhlíkom pri teplote nad 1 000 °C. Niektoré z uvedených prvkov sa v železe rozpúšťajú alebo s ním tvoria zlúčeniny a ovplyvňujú jeho vlastnosti, prípadne odchádzajú v troske a kychtových plynoch.

*Tvorba trosky.* V hlušine a v popole z koksu sú oxidy kremíka, hliníka, vápnika a horčíka, ktoré sa kvantitatívne neredukujú, ale reagujú s oxidom vápenatým a tvorí sa z nich troska. V nej sa rozpúšťajú ďalšie oxidy, predovšetkým železa, manganu a iné. Mechanizmus vzniku trosky je pomerne zložitý.

### 8.2.3 Produkty vysokej pece

Hlavným produktom vysokej pece je surové železo, vedľajšími sú troska a kychtový plyn.

*Surové železo* sa zhromažďuje v nisteji, odkiaľ sa v pravidelných dvoj- až šesťhodinových intervaloch vypúšťa, čiže odpichuje. Má teplotu 1 400 až 1 500 °C. Surové železo sa odpichuje buď do panvových vozíkov, v ktorých sa dopravuje hneď do oceliarne, alebo sa odlieva do bochníkov s rozmermi 10x10x5 cm. Bežne sa vyrábajú dva druhy surového železa: sivé a biele. Odlišujú sa najmä formou uhlíka, ktorý obsahujú.

Sivé surové železo obsahuje uhlík zväčša vo forme grafitu, má väčší obsah kremíka (od 0,5 do 6 %) a len málo manganu. Má sivý lom s dobre viditeľnými šupinkami grafitu. Hustotu má 7 až 7,4 g·cm<sup>-3</sup>. Je pomerne mäkké a ľahko sa opracováva. Taví sa ťažšie ako biele surové železo. Je surovinou na výrobu sivej liatiny a ocele.

Biele surové železo obsahuje asi 4,5 % uhlíka, najmä vo forme karbidu železa Fe<sub>3</sub>C. Obsah manganu je vyšší ako v sivom surovom železe (0,8 až 4 %), obsah kremíka neprevyšuje 2 %. Obsah fosforu je vyšší ako 2 % a obsah síry nad 0,1 % (je vyšší ako u sivého surového železa). Biele surové železo má striebřitý lom, staršia lomová plocha sa pokrýva hrdzou. Je hutnejšie, pevnejšie a oveľa tvrdšie, a preto sa ťažšie opracováva ako sivé surové železo.

Ďalším produktom vysokej pece je troska. Vzniká jej asi 50 až 100 % hmotnosti vyrobeného surového železa. Keďže jej hustota je asi 2,5 g·cm<sup>-3</sup>, jej objem je väčší, ako objem surového železa. Odpichuje sa cez troskový výpust niekoľkokrát medzi dvoma odpichmi železa, často odteká nepretržite. Odpichuje sa do sklápacích panvových vozíkov a väčšinou sa odváža na haldy. Iba niektoré vhodné druhy trosky sa zužitkujú. Zásadité trosky sa používajú na výrobu niektorých druhov cementov, kyslé trosky sa používajú pri výrobe pevných tzv. troskových tehál.

Kychtový plyn, ktorý opúšťa vysokú pec má teplotu 150 až 300 °C. Pri výrobe 1 tony surového železa vzniká asi 5 000 m<sup>3</sup> plynu. Obsahuje 25 až 30 % oxidu uhoľnatého, 1 až 2 % vodíka, malé množstvo metánu, zvyšok tvorí oxid uhličitý, dusík a vodná para. Odnáša so sebou aj 5 až 30 g prachu v 1 m<sup>3</sup>. Je to horľavý plyn s pomerne malou výhrevnosťou. Po opustení vysokej pece sa odprašuje v batérii veľkých odprašovačov pracujúcich na princípe cyklónu, potom postupuje do elektrických odlučovačov, prípadne i na vypieranie vodou. Veľká časť kychtového plynu sa použije pri vykurovaní Cowperových ohrievačov vzduchu.

## 8.3 Výroba ocele

Oceľ sa získava skujňovaním surového železa, ktorého podstatou je zníženie obsahu uhlíka pod hranicu 1,7 %. Základnou surovinou na výrobu ocele je surové železo, z ktorého je potrebné odstrániť väčšiu časť prítomného uhlíka a niektoré ďalšie prvky, najmä fosfor a síru. Okrem surového železa sa na oceľ spracovávajú aj železné a oceľové odpady. Surové železo obsahuje 3 až 4 % uhlíka, 0,5 až 2 % kremíka, asi 1 % mangánu, 0,05 % síry, 0,1 až 2 % fosforu. Obsah týchto prvkov treba v oceli znížiť na 0,05 až 1,5 % uhlíka, 0,4 až 0,9 % mangánu, 0,0 až 0,5 % kremíka, fosforu pod 0,1 % a síry pod 0,08 %.

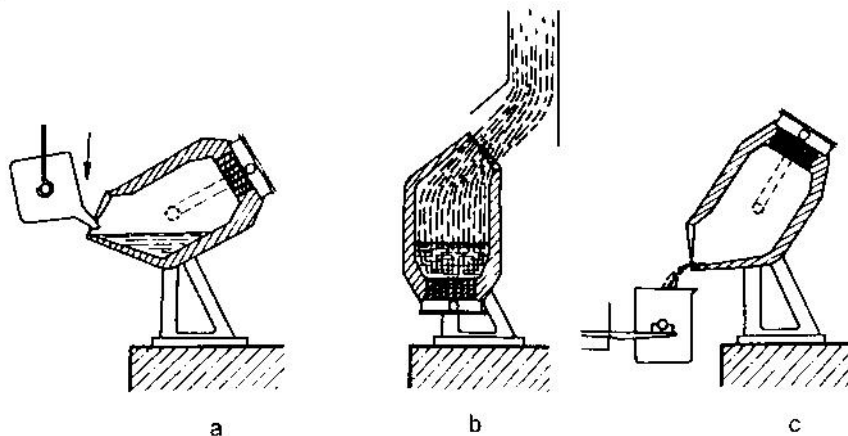
V súčasnosti sa oceľ vyrába:

- v konvertoch (Bessemerových alebo Thomasových),
- v nistejových plameňových peciach (Siemensova a Martinova pec),
- v elektrických peciach,
- v téglikových peciach.

*Skujňovanie* prebieha pridaním rudy a železného odpadu k surovému železu, pomocou vzdušného kyslíka, prípadne vzduchu obohateného čistým kyslíkom. Pritom niektoré prvky prítomné v surovom železe horia. Najskôr horí kremík a mangán, potom uhlík a napokon fosfor. Hoci sa vháňa studený vzduch, teplota surového železa neklesá, ale stúpa, lebo spálne teplo uvedených prvkov je veľké. Vznikajúce oxidy sčasti odchádzajú v plynoch, sčasti ich zachytáva troska. Ďalej sa oceľ upravuje *dezoxidáciou*, pri ktorej sa pomocou mangánu pridávaného vo forme zliatiny feromangánu odstraňuje kyslík naviazaný na železo a *nauhličováním*, ktorým sa upraví obsah uhlíka na požadovanú hodnotu. Nakoniec sa pridávajú legujúce prvky.

### 8.3.1 Výroba ocele v konvertoch

*Konvertor* je nádoba hruškovitého tvaru vysoká 5 až 7 m s priemerom 3,4 až 4 m zhotovená z hrubého oceľového plechu, ktorá sa dá sklápať okolo vodorovných čapov. Otvormi v dne sa vháňa vzduch (obr. 57).



Obr. 57. Konvertor a jeho pracovné polohy



*Besemerovanie* je skujňovanie v konvertoroch s kyslou (dinasovou) výmurovkou. Spracúva sa pri ňom iba sivé surové železo s obsahom fosforu a síry pod 0,1 %. Fosfor sa v ňom nedá odstrániť. *Thomasovanie* sa robí v konvertoroch so zásaditou (magnezitovou) výmurovkou s prísadou páleného vápna, ktoré viaže fosfor. Skujňuje sa v nich biele surové železo.

Pri thomasovaní sa do sklopeného konvertora (a) najprv nasype vápno v množstve asi 15 % hmotnosti skujňovaného železa. Na vápno sa naleje surové železo, začne sa vháňať vzduch a konvertor sa vzpriami (b). Najprv pri tom horí kremík a mangán, potom stúpne teplota a začne sa spaľovať uhlík. Z konvertora šľahá dlhý oslnivý plameň. Keď uhlík takmer všetok zhorí, začne sa spaľovať fosfor, ktorý horí 3 až 5 minút. Aby teplota príliš nestúpila, pridá sa do konvertora 100 až 300 kg železného odpadu. Keď prestane unikať hnedý dym, konvertor sa sklopí a odoberie sa vzorka. Po skúške a po prípadnej úprave zloženia sa odleje troska, nasleduje nahličenie a dezoxidácia feromangánom, prípadne i ferossilíciom. Nakoniec sa tekutá oceľ odlieva do ingotov (c).

Dôležitým vedľajším produktom skujňovania v zásaditom konvertore je troska, ktorá obsahuje 15 až 20 %  $P_2O_5$  viazaného vo forme  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ . Jemne rozomletá troska sa nazýva Thomasova múčka a je dôležitým fosforečným hnojivom, pretože okrem fosforu dodáva do pôdy aj vápnik.

### 8.3.2 Výroba ocele v nistejových peciach Siemensovým a Martinovým procesom

Podstatná časť ocele sa vyrába v *Siemensovej a Martinovej peci* (skrátene nazývanej *martinská*) znázornenej na obr. 58. Je to plameňová pec s veľkým, nie veľmi hlbokým nistejom. Vykuruje sa vykurovacím plynom alebo olejom pomocou sústavy regenerátorov. Skujňuje sa v nej ľubovoľné surové železo a spracováva sa akýkoľvek železný odpad. Pri jednej tavbe sa vyrobí až niekoľko sto ton ocele.

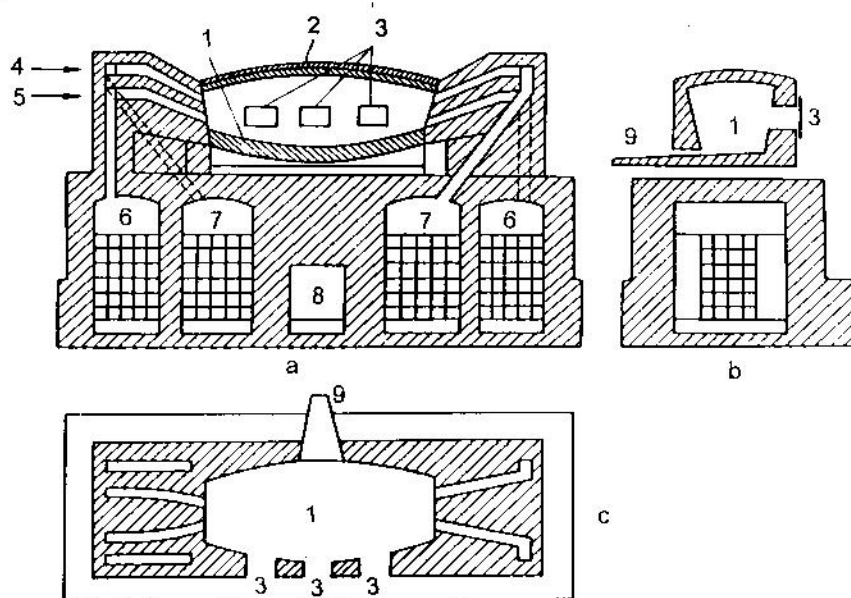
Výmurovka martinskej pece je zväčša zásaditá (magnezitová), lebo spracovávané suroviny obvykle obsahujú fosfor, ktorý sa v kyslom prostredí nedá odstrániť. Pec sa skladá z taviaceho priestoru s obdĺžnikovým nistejom a z regenerátorových komôr. V prednej stene pece je niekoľko otvorov na vhadzovanie materiálu, v zadnej stene je otvor na vypúšťanie surovej ocele z pece.

Do pece sa vháňa silno vyhriaty vzduch a vykurovací plyn, ktorý sa v peci spaľuje, a tým ohrieva vsádzku. Vzduch a vykurovací plyn sa privádzajú oddelene najprv do prvého páru regeneračných komôr (jedna pre ohrev vzduchu, druhá pre ohrev plynu), ktoré sú vyplnené mriežkami zo šamotu a sú vyhriate na teplotu 1 100 až 1 200 °C. Pri styku s vysoko zohriatym šamotom sa vzduch aj plyn zohrievajú na 1 100 °C a vstupujú do pece, kde sa plyn spaľuje. Spaľovaním plynu sa zvýši teplota na 1 700 až 1 800 °C. Spalné plyny odchádzajú do druhého páru regeneračných komôr, kde odovzdávajú svoje teplo žiaruvzdorným mriežkam. Plyny vstupujúce do komôr majú teplotu asi 1 600 °C. Približne po 20 až 30 minútach, keď sa ochladí jeden pár regeneračných komôr, sa chod plynu, vzduchu a spalných plynov vymení, vzduch a plyn vstupujú do druhého, vyhriateho páru komôr a spalné plyny začnú vyhrievať prvý pár, ktorý svoje teplo odovzdal vzduchu a vykurovaciemu plynu.

Pri výrobe legovaných ocelí sa pridávajú všetky potrebné prísady (ferochróm, ferovanád, ferotitán) až po dezoxidácii, lebo uvedené prvky by sa spálili. Iba nikel a kobalt sa môžu pridávať kedykoľvek, lebo sa neoxidujú. Hotová oceľ sa odpichuje do odlievacej panvy, ktorá sa presunie po koľajniciach na tzv. lejacie pole, kde sa oceľou plnia kovové

formy – kokily. V kokilách tvrdne oceľ na ingoty, ktoré sa spracovávajú valcovaním alebo kovaním, prípadne sa z nej priamo odlievajú oceľoliatinové výrobky.

Jedna tavba trvá asi šesť hodín. Dobre udržiavaná Siemensova a Martinova pec vydrží až 300 tavieb.

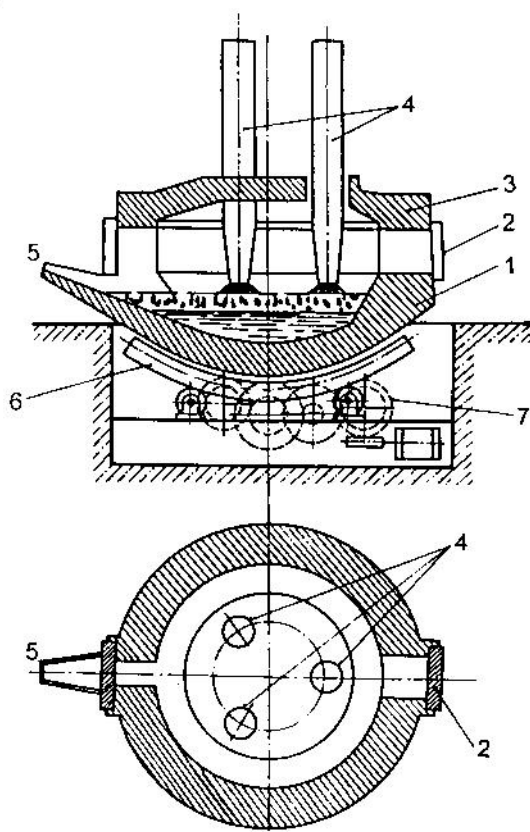


**Obr. 58.** Siemensova a Martinova pec: *a* prierez, *b* pôdorys, *c* bočný rez  
 1 nistej, 2 klenba, 3 priezory, 4 prívod vzduchu, 5 prívod vykurovacieho plynu,  
 6 regeneračné komory pre vykurovací plyn, 7 regeneračné komory pre vzduch,  
 8 odťah spalných plynov do komína, 9 odpichový otvor a žľab na odtekanie ocele

### 8.3.3 Výroba ocele v elektrických peciach

V elektrických peciach sa vyrábajú kvalitné uhlíkové a zliatinové ocele. Dobrá kvalita elektroocelí je spôsobená výrobou pri vyššej teplote ako v martinskej peci. Pri vyššej teplote sa môžu používať zásaditejšie vyššie taviteľné trosky, v ktorých sú fosfor a síra pevnejšie viazané, a tak sa účinnejšie odstránia. Vyrobená oceľ je pri vyššej teplote tekutejšia, takže sa lepšie odlieva. V elektrických peciach sa spracovávajú rovnaké suroviny, ako v martinských peciach, teda surové železo a železný odpad, ale niekedy sa tu ešte upravuje aj oceľ získaná v konvertore alebo Siemensovej a Martinovej peci.

Na obr. 59 je znázornená tzv. *Héroultova oblúková pec*. Je to valcovitá nádoba vyložená žiaruvzdorným materiálom s guľatým dnom. Cez klenbu zasahujú do pece tri grafitové elektródy kruhového prierezu hrubé asi 30 cm. Poloha elektród sa v priebehu tavby postupne upravuje. Pec má zvyčajne jeden násypný a jeden odpichový otvor. Celá nádoba je upevnená na dvoch pohyblivých segmentoch, pomocou ktorých sa môže pec vyklápať dopredu a dozadu, a tak umožňujú vylievať hotovú oceľ.



**Obr. 59.** Elektrická pec na výrobu ocele  
 1 nistej, 2 priezor, 3 klenba,  
 4 elektródy, 5 odpichový otvor  
 a žľab na odlievanie ocele,  
 6, 7 zariadenie na sklápanie pece

Pec je zapojená na trojfázový striedavý prúd s napätím 80 až 200 V s normálnou frekvenciou, intenzita prúdu na jednu elektródu býva podľa veľkosti pece 3- až 15-tisíc ampérov. Zdrojom tepla je elektrický oblúk, čiastočne aj odporové teplo. Obsah pecí je rozmanitý, od 500 až do 100 000 kg. V elektrickej oblúkovej peci je postup tavby podobný ako v martinskej peci, ale pracuje sa bez prístupu vzdušného kyslíka, preto do zavážky treba dávať viac kyslíkatých rúd alebo železného odpadu. Tavba trvá 2 až 8 hodín, podľa veľkosti pece a hmotnosti zavážky.

### 8.3.4 Výroba téglikovej ocele

Pred zavedením elektrických pecí sa najlepšia oceľ vyrábala v téglikových peciach. V téglikovej peci neprebíha skujňovanie v pravom zmysle slova, ale zjemňuje sa štruktúra a čiastočne sa mení chemické zloženie hotovej ocele. Chemické zmeny nastávajú pri tzv. téglikovej reakcii, pri ktorej difunduje uhlík a kremík zo stien téglika do ocele a naopak. Ak je téglik prevažne grafitový, viaže kremík a uvoľňuje uhlík; šamotový téglik viaže uhlík a uvoľňuje kremík. Tégliky mali obsah 20 až 40 kg železa a do pece sa ich vmestilo viac ako 100 kusov. Pec sa podobala martinskej peci. Tégliková oceľ sa dnes vyrába iba na osobitné účely, napríklad na hodinové perá, na jemné nástroje a podobne.

## 8.4 Výroba hliníka

Hliník je najrozšírenejší kov v prírode. V zemskej kôre sa nachádza takmer 8 % hliníka. Vyskytuje sa predovšetkým vo forme hlinítokremičitanov – zlúčenín hliníka, kremíka, kyslíka a iných prvkov. Získavanie čistého kovového hliníka z týchto zlúčenín ekonomickými postupmi však nie je možné. Surovinou používanou na výrobu hliníka je *bauxit*. Hliník sa v ňom nachádza vo forme hydratovaného oxidu hlinitého znečisteného oxidom železitým a kremičitým. Je to jedna z najviac rozšírených rúd na svete. Nachádza sa vo veľkých množstvách v Austrálii, Brazílii, Guinei a na Jamaike, jedno z najstarších využívaných ložísk je pri francúzskom meste Les Baux (odkiaľ pochádza jeho pomenovanie), významné ložiská sú i na južnom Urale, pri Petrohrade a v Maďarsku.

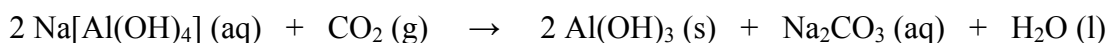
Bauxity obsahujú 35 až 75 % oxidu hlinitého, 3 až 25 % oxidu železitého, 1 až 7 % oxidu kremičitého a 2 až 3 % oxidu titaničitého.

Prvou fázou výroby hliníka je *získanie čistého oxidu hlinitého* z bauxitu. Postup závisí od zloženia použitého bauxitu.

*Bayerov proces* sa používa na spracovanie bauxitu s malým obsahom oxidu kremičitého. Jemne rozomletý bauxit sa mieša s 10 % roztokom hydroxidu sodného a zohrieva sa v autokláve (varnej nádobe pracujúcej za zvýšeného tlaku) pri teplote 150 °C a tlaku asi 400 kPa. Vznikne vo vode rozpustný tetrahydroxohlinitan sodný:



Ostatné zložky zostávajú nerozpustené vo forme červeného kalu, ktorý sa oddelí usadzovaním a filtráciou. Po premytí sa ako takmer nevyužiteľný odpad odváža na skladovanie na haldách. Čistý roztok tetrahydroxohlinitanu sodného sa po ochladení prečerpá do zrážacích nádrží, v ktorých sa rozkladá vychladnutými a vyčistenými dymovými plynmi (oxidom uhličítym z nich):



Hydroxid hlinitý sa odfiltruje a po premytí v bubnových filtroch sa suší a zahrieva na teplotu 1 200 až 1 300 °C, pričom prebehne jeho tepelný rozklad (kalcinácia) na oxid hlinitý:



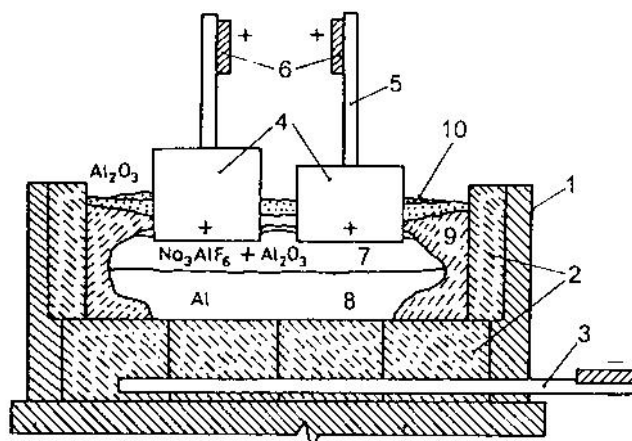
Filtrát obsahujúci roztok uhličitanu sodného sa zahutí a vracia sa späť do procesu.

Ďalší, tzv. *spekací spôsob* sa používa na spracovanie bauxitu s pomerne veľkým obsahom oxidu kremičitého. Pri tomto spôsobe sa jemne pomletý bauxit speká spolu so sódou a pomletým vápencom v rotačných peciach podobných cementárskym, pri teplote 1 200 až 1 300 °C. Získaný produkt, slinok, sa melie a vylúhuje vodou. Hliník prejde do roztoku ako rozpustný tetrahydroxohlinitan sodný a ďalší postup izolácie oxidu hlinitého je rovnaký ako pri Bayerovom spôsobe.

Druhou fázou výroby hliníka je elektrolýza taveniny oxidu hlinitého. Tu je potrebná ďalšia – pomocná surovina – kryolit, hexafluorohlinitan sodný  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Nachádza sa i v prírode, ale väčšinou sa používa vyrobený synteticky. Kryolit sa používa ako rozpúšťadlo oxidu hlinitého znižujúce jeho teplotu tavenia. Oxid hlinitý má veľmi vysokú teplotu topenia (2 050 °C), ale tavenina kryolitu s obsahom 10 % oxidu hlinitého má teplotu 900 až 950 °C.

Elektrolyzér, ktorého schéma je na obr. 60, má obdĺžnikový tvar, je približne 4 m dlhý, 8 m široký a 1 m hlboký a jeho vaňa má ocelový plášť s tepelnou izoláciou 1. Bočné steny a dno sú vyložené uhlíkovými blokmi 2, do nich sú zaliate kovové tyče 3, ktorými je

privádzaný prúd. Celé dno vane vlastne tvorí katódu. Nad vaňou sú zavesené uhlíkové bloky 4 tvoriace anódu a sú čiastočne ponorené do taveniny elektrolytu 7. Oxid hlinitý sa sype na povrch kôry vytvorenej na roztavenom elektrolyte. Na dne pece sa hromadí roztavený hliník 8. Elektrolyzátor pracuje súčasne ako elektrická pec, v ktorej sa vsádzka taví účinkom tepla vyvíjajúceho sa v dôsledku elektrického odporu celého systému. Napätie v peci je asi 5 V a na výrobu 1 kg hliníka sa spotrebuje asi 14 až 15 kWh energie.



**Obr. 60.** Elektrolytická pec na výrobu hliníka

1 plášť pece, 2 grafitové bloky, 3, 6 privody prúdu, 4 grafitové anódy, 5 kovové vodiče, 7 roztavený elektrolyt, 8 roztavený hliník, 9 stuhnutý elektrolyt, 10 oxid hlinitý (doplňanie)

Na bočných stenách a na povrchu vane sa tvorí stuhnutá kôra, ktorá sa pravidelne rozťíka, aby sa mohol prisýpať čerstvý oxid hlinitý. Na anóde sa vylučuje kyslík, ktorý pri vysokej teplote procesu reaguje s uhlíkom elektródy na oxid uhoľnatý. Anódy takto postupne vyhárajú a po čase sa musia vymieňať. Keďže má tekutý hliník vyššiu hustotu ako elektrolyt, po vylúčení na katóde sa zhromažďuje na dne vane, odkiaľ sa v pravidelných intervaloch odčerpáva. Takto vyrobený produkt je veľmi čistý, obsahuje maximálne 1 % prímiesí, väčšinou železa a kremíka.

Čistý hliník má malú hustotu, veľmi dobrú vodivosť a je odolný voči korózii vďaka vrstvičke oxidu hlinitého, ktorou sa pokrýva na povrchu. Používa sa preto na výrobu vodičov, ako konštrukčný materiál v leteckom, automobilovom a lodiarstvom priemysle (najmä vo forme zliatin s kremíkom, horčíkom, mangánom a inými kovmi), v potravinárstve a kozmetike vo forme tenkých fólií ako obalový materiál, práškový pri aluminotermii a ako prísada do farieb.

## 8.5 Výroba medi

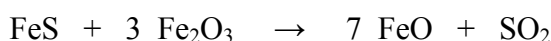
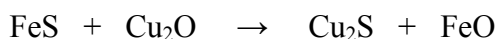
Meď sa v prírode vyskytuje najčastejšie vo forme sulfidových rúd, z ktorých najdôležitejšími sú chalkopyrit  $\text{CuFeS}_2$  ( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ ), chalkozín  $\text{Cu}_2\text{S}$  a bornit  $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$  ( $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ ). Z kyslíkatých rúd je najdôležitejší kuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ , zriedkavejšie sa vyskytujú zásadité uhličitany malachit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  a azurit  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Sulfidové rudy obsahujú do 3 % medi, kyslíkaté aj vyše 5 %. Meď sa vyskytuje aj rýdza, niekedy vo veľkých, až niekoľkotonových balvanoch. Na území Slovenska sú menšie ložiská medených rúd (chalkopyrit) pri Banskej Štiavnici a pri Krompachoch, kde je aj závod na výrobu medi.

Meď sa vyrába najčastejšie suchým (žiarovým) spôsobom, zriedkavejšie sa používa mokrý spôsob.

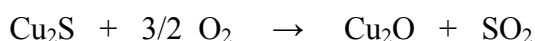
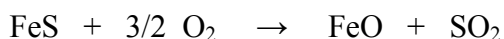
Pri *výrobe suchým spôsobom* prechádza výroba piatimi základnými fázami:

1. obohatenie rudy flotáciou na obsah medi nad 10 % (znížením obsahu hlušiny),
2. praženie koncentrátu, pri ktorom sa odstráni prevažná časť síry viazaná na železo, ale sulfid meďný sa nemení,
3. tavenie na tzv. medený kameň, pri ktorom sa oxid železnatý viaže s oxidom kremičitým na trosku,
4. redukcia koncentrovaného medeného kameňa na surovú meď,
5. rafinácia surovej medi.

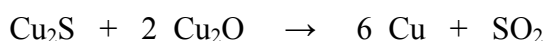
Pri flotácii sa jemne rozomletá ruda premieša s olejom a vodou, do ktorej je primiešaná povrchovoaktívna látka (detergent). Do zmesi je vháňaný stlačený vzduch, ktorý vytvára bohatú penu. Zrnká sulfidu meďného sú účinkom povrchovo aktívnej látky viazané na bublinky peny a vynášané na povrch, hlušina ostáva usadená na dne nádrže. Flotačný koncentrát sa praží v etážových peciach pri teplote 800 až 850 °C. Pri tom sa najskôr rozloží prítomný pyrit na sulfid železnatý a síru, ktoré sa ďalším pražením premenia na oxid železitý a oxid siričitý. Sulfid meďný sa pri tomto procese takmer nemení. Produkt obsahuje 15 až 25 % medi. Ďalší proces – tavenie v nistejovej peci sa uskutočňuje pri teplote 1 100 °C. Prísadou pri tavení je ruda a oxid kremičitý. Prebiehajú pri tom reakcie:



Získaná tavenina sa vypúšťa do panví, kde sa naspodku usadí ťažší medený kameň a navrchu ľahšia troska. Roztavený medený kameň sa dopravuje do ležatých valcových konvertorov dlhých asi 12 m s priemerom asi 3 až 4 m. Do konvertorov sa zboku píšťalami vháňa horúci vzduch, pričom prebiehajú nasledujúce reakcie:

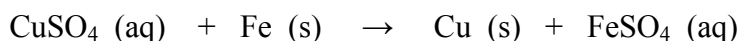


Vznikajúci oxid železnatý sa hromadí v troske. Obidve reakcie sú silne exotermické, takže teplota v konvertore stúpa, čo umožňuje priebeh endotermickej reakcie:



Opísaný dej trvá asi 24 hodín. Získaná surová meď sa zvyčajne odlieva priamo do tvaru anód určených na elektrolytickú rafináciu.

*Mokrý spôsob výroby* medi sa používa pri rudách s nízkym obsahom medi. Prirodzeným zvetrávaním sulfidových rúd (vzdušnou oxidáciou) alebo sulfatačným pražením pri 400 až 500 °C (v prítomnosti kyseliny sírovej) vzniká oxid meďnatý, z jeho roztoku sa získava meď buď elektrolyticky alebo cementáciou:



Vylúčený produkt obsahuje iba 50 až 60 % medi, zvyšok sú zásadité sírany, a preto sa musí ešte rafinovať.

Surová meď sa nakoniec rafinuje. Postup rafinácie závisí od stupňa jej znečistenia. Tzv. čierna meď, ktorá má čistotu asi 95 % a obsahuje železo, arzén, antimón, olovo, zinok, kobalt, nikel a niekedy aj zlato a striebro, sa rafinuje pretavovaním, po ktorom nasleduje elektrolýza. Pretavovanie sa uskutočňuje v nistejovej peci podobnej Martinovej, v ktorej sa meď taví za prístupu vzduchu, čiže v oxidačnom prostredí. Pri tom sa prítomné kovové

prímеси oxidujú a ich oxidy sa buď vyparia alebo zostávajú v troske. Šťasti sa zoxiduje i meď na oxid meďný, ale reakciou so sulfidom meďným sa opäť vyredukuje. Takto rafinovaná meď má čistotu asi 99,7 % a ďalej sa ešte čistí elektrolyticky.

Pri elektrolytickej rafinácii sa používa meď s čistotou najmenej 99 %. Surová meď sa odlieva do tvaru anódových platní rozmerov 100 x 100 x 5 cm. Elektrolytom je roztok síranu meďnatého a kyseliny sírovej. Meď z anódy prechádza do roztoku a opäť sa vylučuje v čistej forme na katóde, ktorú tvorí asi 1 mm hrubý plech z elektrolytickej medi. Z kalu, ktorý zostane usadený v kúpeli sa získavajú niektoré ďalšie prvky, napríklad zlato a striebro.

Meď sa vyznačuje vysokou elektrickou a tepelnou vodivosťou, vyššiu vodivosť má iba striebro. Pre túto svoju vlastnosť sa využíva predovšetkým v elektrotechnike (vodiče) a v tepelnej technike (kotly, destilačné kolóny, výmenníky tepla, chladiace zariadenia). Pre svoju chemickú odolnosť je dôležitým konštrukčným materiálom v chemickom strojárstve. Dobre odoláva kyseline sírovej, chlorovodíkovej aj octovej. Dôležité je aj jej využitie na výrobu zliatin. Najznámejšie sú mosadze (zliatiny medi a zinku) a bronzy (zliatiny medi a cínu, prípadne i iných prvkov). Veľký význam majú i soli medi, ktoré sú základom pesticídnych prípravkov fungicídov a insekticídov.

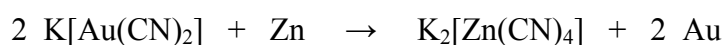
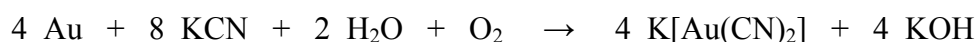
## 8.6 Výroba zlata

Zlato patrí medzi najstaršie kovy, ktoré začal človek používať. Zlato sa v prírode vyskytuje predovšetkým rýdze, v zliatinách so striebrom, meďou, bizmutom, železom a platinovými kovmi, ale aj v zlúčeninách, najmä selenidových a teluridových. Zlatonosné horniny sa spracovávajú pri obsahu najmenej 8 g zlata v 1 000 kg rudy, naplaveniny aj pri 2 g v 1 000 kg. Známe náleziská sú v Južnej Afrike, Rusku, Kanade, Austrálii, vo Švédsku. Donedávna sa ťažilo i na Slovensku pri Kremnici a Banskej Štiavnici. Najstarší spôsob ťažby je ryžovanie, starý spôsob je i amalgamácia. Dnes je najbežnejším spôsobom kyanizácia.

Pri *ryžovaní* sa ťaží zlato z nánosov odplavením ľahšej hlušiny silným prúdom vody. Moderná úprava ryžovania je tzv. *corduroyovanie*. Jemne rozomletá zlatonosná ruda preteká splavom v podobe riedkeho kalu cez vibrujúce žľaby potiahnuté tkaninou corduroy (menčester). Zlato, ako zložka zmesi s najväčšou hustotou sa zachytáva na látke a potom sa splachuje silným prúdom vody. Takto získané zlato sa ďalej ešte spracováva amalgamáciou alebo kyanizáciou. Pri takomto postupe možno využiť rudu aj s obsahom menším ako 1 g zlata v jednej tone horniny.

Pri *amalgamácii* sa stýka jemne rozomletá ruda alebo vyryžované zlato s ortuťou. Zo vzniknutého amalgámu sa ortuť odstráni destiláciou.

Pri *kyanizácii* sa využíva schopnosť tvorby rozpustných komplexných zlúčenín zlata s alkalickými kyanidmi. Účinkom kyanidu draselného vzniká dikyanozlatnan draselný  $K[Au(CN)_2]$ , z ktorého sa zlato vylúči zinkom alebo hliníkom, prípadne elektrolyticky:



V surovom zlate sa obvykle nachádza striebro, prípadne aj meď. Oba kovy sa môžu oddeliť od zlata účinkom silných anorganických kyselín s oxidačnými vlastnosťami, v ktorých sa zlato nerozpúšťa, ale striebro a meď áno. Kyselina sírová sa môže použiť na

zmes kovov ľubovoľného zloženia, v prípade veľkého obsahu striebra (asi tri štvrtiny) sa používa kyselina dusičná. Zlato v podobe zrazeniny sa odfiltruje, premyje a pretaví.

Zlato sa používa na výrobu šperkov, mincí, ale aj v technickej praxi (napr. v elektro-technike), v zubnej technike a inde. Veľké množstvá rýdzeho zlata sú uložené v podobe tzv. zlatých prútov v trezoroch bánk (zlatý prút je tehla s rozmermi 17,7 x 9,2 x 4,1 cm a hmotnosti vyše 12 kg). Čisté (rýdze) zlato je veľmi mäkké, ľahko sa otiera, a preto sa nehodí na výrobu mincí a na klenotnicke účely. Z tohto dôvodu sa k nemu pridávajú ďalšie kovy, napríklad striebro, meď a iné. Rýdzosť zlata sa udáva v tisícinách zlata v 1 000 dieloch kovu. Bežne sa používajú zliatiny s rýdzosťou 585, 750, 900, až 986 tisícín. Pôvodné vyjadrovanie rýdzosti zlata bolo v tzv. karátoch. Rýdze zlato má 24 karátov, takže jeden karát zodpovedá 1/24. Uvedeným obchodným druhom zlata teda zodpovedajú v karátoch hodnoty 14, 18, 21 a takmer 24 karátov.



## 9 Organická technológia

Paleta chemických výrobkov, ktoré sú produktmi organickej chemickej technológie je oveľa širšia a rozmanitejšia než v anorganickej technológii (výroba organických zlúčenín predstavuje asi 80 % hodnoty celej chemickej výroby), preto ich je ťažko jednoznačne rozdeliť. Podľa jedného z možných spôsobov ich možno rozdeliť na tri základné skupiny:

1. fyzikálne a chemické spracovanie palív uhlia, ropy a zemného plynu za vzniku finálnych produktov, obvykle pohonných a mazacích látok, resp. za vzniku medziproduktov pre ďalšie chemické spracovanie,
2. syntézy organických látok zo surovín získaných spracovaním uhlia, ropy a zemného plynu, ktoré sú zdrojom veľkého množstva organických zlúčenín,
3. výroby, pri ktorých sa chemicky spracovávajú, a tým menia prírodné suroviny ako drevo, kaučuk, alebo sa z nich získavajú potrebné látky, napríklad cukor z cukrovej repy a trstiny, škrob zo zemiakov a obilia, alebo sa pri nich využívajú mikroorganizmy, napríklad kvasné procesy pri výrobe piva a vína, výroba antibiotík a podobne.

### 9.1 Technológia tuhých palív

Uhlie vzniklo rozkladom odumretého rastlinného materiálu nahromadeného v mohutných vrstvách. Rozklad prebiehal účinkom mikroorganizmov bez prístupu vzduchu, za zvýšenej teploty a tlaku nadložných vrstiev, pričom po počiatočnom rozklade prebehlo až zuhoľnatenie. Najmladším produktom zuhoľnatenia je rašelina, staršie sú lignit, hnedé uhlie, čierne uhlie a antracit. Za konečnú splodinu zuhoľnatenia sa pokladá grafit. Zastúpenie jednotlivých prvkov v závislosti od štádia zuhoľnatenia ukazuje tabuľka 3.

**Tabuľka 3.** Zloženie uhlia v závislosti od veku

stupeň zuhoľnatenia	zastúpenie prvkov v %			
	C	H	O	N
drevo	56	6	43	1
rašelina	58	6	35	1
hnedé uhlie	72	6	21	1
čierne uhlie	82	5	3	1
antracit	93	3	3	1
grafit	100	–	–	–

Uhlie je dôležité tuhé palivo, ktoré sa využíva na vykurovanie tovární i domácností. Najväčšia časť uhoľnej ťažby sa spotrebuje na výrobu elektrickej energie v tepelných elektrárnach. Pri spaľovaní uhlia sa však využije iba asi 10 % jeho energie, pričom sa strácajú veľmi cenné látky. Uhlie je totiž nielen dôležitou energetickou surovinou, ale aj veľmi cennou chemickou surovinou.

Pri chemickom využití sa používa tepelné spracovanie uhlia. Patria sem dva dôležité postupy spracovania – *karbonizácia* a *splynovanie*.

### 9.1.1 Karbonizácia uhlia

Karbonizácia uhlia je jeho najvýznamnejší spôsob tepelného spracovania. Uskutočňuje sa zahrievaním uhlia bez prístupu vzduchu na vysokú teplotu. Karbonizácia je vlastne urýchlené dokončenie prírodných zuhoľňovacích procesov. Získavajú sa pri tom tri produkty: *koks*, *decht* a *karbonizačný plyn*. Koks je hlavným produktom, decht a karbonizačný plyn sú cennými vedľajšími produktmi, ktoré sa ďalej spracovávajú v chemickom priemysle. Hĺbka rozkladu a zloženie produktov závisí od použitej teploty, doby zahrievania, od druhu použitého uhlia a od spôsobu karbonizácie.

Podľa použitej teploty rozlišujeme *nízokoteplotnú karbonizáciu* uskutočňovanú pri teplote 500 až 600 °C a *vysokoteplotnú karbonizáciu* prebiehajúcu pri teplote 900 až 1 100 °C.

#### 9.1.1.1 Vysokoteplotná karbonizácia

Týmto spôsobom sa spracováva výhradne kvalitné čierne uhlie. Hlavným produktom vysokoteplotnej karbonizácie je koks pre výrobu železa vo vysokých peciach, vedľajšími produktmi sú:

- vysoko výhrevný svietiplyn,
- decht obsahujúci aromatické uhl'ovodíky (benzén, fenol, antracén, fenantrén), ďalej fenoly, dechtové oleje,
- smola,
- síran amónny.

Základom zariadenia pre vysokoteplotnú karbonizáciu sú *koksovacie pece* s vonkajším ohrevom spaľnými plynmi. Vlastná pec na výrobu koksu, tzv. koksovacia komora je 11 až 15 m dlhá, 4 až 7 m vysoká a 40 cm široká, vyložená žiaruvzdornou výmurovkou. Do jednej komory vojde asi 20 ton uhlia. Koksovacie komory sa striedajú s vykurovacími komorami, ktoré sú vyhrievané napríklad karbonizačným plynom. V zariadeniach takejto konštrukcie prebieha koksovanie asi 20 hodín. Komory sa zostavujú do batérií (asi 70 komôr) a jedna koksovňa má aj niekoľko batérií.

Proces karbonizácie je uskutočňovaný diskontinuálne. Uhoľnou vsádzkou s veľkosťou zrna 30 až 40 mm sa naplnia koksovacie komory, ktoré sa uzatvoria a vsádzka sa vyhrieva bez prístupu vzduchu. V priebehu karbonizácie sa postupne uvoľňujú prchavé splodiny (karbonizačné plyny), ktoré sa odvádzajú zo všetkých komôr spoločne na ďalšie spracovanie. Po skončení koksovania sa žeravý *koks* vytlačí von na hasenie vodnou sprchou do chladiacej veže, alebo sa môže chladieť v plynosných komorách inertným plynom, obvykle dusíkom. Suchý spôsob chladenia je výhodnejší, pretože umožňuje využitie voľného tepla koksu. Kvalitný vyrobený koks pre hutníctvo musí mať dostatočnú pevnosť – nesmie sa drobiť, musí

byť odolný voči otieraniu a musí spĺňať ešte ďalšie technologické kritériá. Okrem využitia ako redukčného činidla pri výrobe železa sa používa aj ako surovina pri výrobe acetylidu vápenatého a v menšej miere aj ako palivo v niektorých výrobách (napríklad v sklárňach).

*Karbonizačné plyny* sa z koksovacích komôr odvádzajú do uzavretých naklonených žľabov, do ktorých sa rozprašuje studená voda, v dôsledku čoho sa plyny ochladia na 60 až 90 °C. Skondenzuje pri tom všetka voda a najväčší podiel dechtových pár. Okrem dechtu je ďalším dôležitým produktom *koksárenský plyn* a *amoniaková voda*.

Pri teplotách, pri ktorých sa uskutočňuje vysokoteplotná karbonizácia (900 až 1 100 °C), prehavé organické zlúčeniny vznikajúce ako primárne produkty rozkladu z uhlia podliehajú sekundárnym reakciám, predovšetkým pyrolytickým. Tepelným rozkladom sa tak z nich tvoria ľahšie uhľovodíky, väčšinou nenasýtené a ich následnou kondenzáciou a polymerizáciou i ťažšie uhľovodíky. Reakcie pokračujú až k tvorbe aromatických uhľovodíkov a fenolov. Rozkladom dusíkatých látok vzniká kyanovodík a amoniak, zo sírnych zlúčenín sa odštiepuje sulfán, ktorý sa čiastočne mení na sírouhlík.

*Čiernouhoľný decht* je zložitá zmes cyklických uhľovodíkov a ich derivátov, zväčša tiež cyklických. Je zdrojom veľkého množstva dôležitých organických zlúčenín, z ktorých sa pripravujú napríklad rozpúšťadlá, riedidlá, dezinfekčné a impregnačné látky, sadze pre gumárenský priemysel, suroviny na výrobu liečiv, farbív, výbušnín, plastov. Decht sa najskôr odvodní zahriatím na 110 °C, potom sa rozdestiluje, podobne ako ropa, na päť základných frakcií. Z nich sa buď získavajú jednotlivé zložky alebo sa využívajú iným spôsobom. Prehľad dechtových frakcií je uvedený v tabuľke 4.

**Tabuľka 4.** Prehľad dechtových frakcií

Názov frakcie	Teplota varu v °C	Podiel v %	Obsahuje
ľahký olej	170 – 180	2 – 4	benzén a jeho homológy, fenoly, naftalén, pyridínové zásady
stredný olej	240 – 245	10 – 12	naftalén, fenoly, pyridínové zásady
ťažký olej	270 – 275	8 – 10	fenoly, naftalén, antracén
antracénový olej	300 – 400	18 – 25	antracén, fenantrén, fluorén, karbazol, akridén
dechtová smola	tuhý zvyšok	50 – 60	dechtová smola, voľný uhlík

Amoniak sa neutralizuje kyselinou sírovou za vzniku *síranu amónneho*, ktorý sa využíva ako priemyselné hnojivo.

*Koksárenský plyn* obsahuje predovšetkým vodík (50 až 60 obj. %), ďalej metán (25 až 35 obj. %) a oxid uhoľnatý (5 až 9 obj. %). Zvyšok tvorí dusík, oxid uhličitý a vyššie uhľovodíky. Sulfán a kyanovodík sa odstraňujú sorpčnými procesmi. Koksárenský plyn slúži predovšetkým na vykurovanie koksárenských pecí, v minulosti sa používal pod názvom svie-tiplyn ako vykurovací plyn v domácnostiach.

### 9.1.1.2 Nízko-teplotná karbonizácia

Na nízko-teplotnú karbonizáciu sa používa prevažne hnedé uhlie, ale surovinou môže byť každé tuhé palivo. Používa sa pri tom obvykle pec s priamym ohrevom. Vykurovací plyn vyhriaty na teplotu 600 °C sa vháňa do pece naplnenej uhlím a z pece potom odchádza spolu s dechtovými parami a ďalšími plynmi uvoľnenými z uhlia. Dechtové a uhl'ovodíkové pary sa zachytávajú kondenzáciou.

Hlavným produktom procesu je hnedouhoľný decht, tuhým produktom je polokoks a ďalšími produktmi sú karbonizačný plyn a fenolová voda. Decht vzhľadom na použitú teplotu (do 600 °C) nepodlieha sekundárnym tepelným rozkladným reakciám, a preto sú jeho hlavnou zložkou alkány, v menšej miere fenoly, naftalén a antracén. Okrem získavania týchto zložiek možno *hnedouhoľný decht* spracovať katalytickou hydrogenáciou na syntetické pohonné látky, čo bol v minulosti hlavný dôvod realizácie nízko-teplotnej karbonizácie uhlia. *Polokoks* sa svojimi vlastnosťami nehodí na výrobu železa vo vysokých peciach. Svojou štruktúrou sa blíži aktívnemu uhlíu, v dôsledku čoho má značné adsorpčné schopnosti. Je veľmi reaktívny a má sklon k samozapáleniu. Používa sa predovšetkým na výrobu vodného plynu. *Fenolová voda* vzniká z vlhkosti paliva a reakčnej vody. Obsahuje rozpustené fenoly, amoniak, pyridínové zásady a sulfán. *Karbonizačný plyn* má pomerne nízku výhrevnosť a používa sa na vykurovanie pecí.

Nízko-teplotná karbonizácia hnedého uhlia v súčasnosti stratila na význame, vzhľadom na to, že hlavnou surovinou na výrobu pohonných hmôt sa stala ropa.

### 9.1.2 Splynovanie uhlia

Splynovanie tuhých palív je ich chemická premena na plynné palivá s vysokým obsahom oxidu uhoľnatého a vodíka (generátorový plyn, vodný plyn, syntézne plyny). Tieto plyny sa okrem energetického využitia používajú najmä ako chemická surovina, pretože ich zloženie môžeme zámerne meniť výrobným postupom podľa spôsobu použitia. Splynovať možno všetky tuhé palivá, i menej hodnotné. Najčastejšie sa splynuje hnedé uhlie.

Plynné palivá sú zušľachtenou formou palív a pred tuhými majú niekoľko výhod: plyn možno ľahko dopraviť na miesto spotreby potrubím, zmena dávkovania je pohotová, manipulácia je čistá, teplotu plameňa možno presne a rýchlo regulovať, pri spaľovaní stačí malý nadbytok vzduchu, podľa potreby možno udržiavať oxidačný alebo redukčný plameň, prípadne je možné z plynných palív izolovať vodík.

*Generátorový plyn* sa vyrába prívodom vzduchu cez rozžeravené palivo v zariadení nazývanom generátor. Na rošte nastáva dokonalé spaľovanie tuhého paliva na oxid uhličitý:

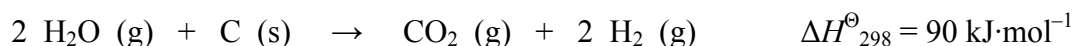


Reakcia je exotermická. Horúci oxid uhličitý stúpa cez horné vrstvy paliva, vyhrieva ho a uhlík obsiahnutý v palive s ním reaguje:

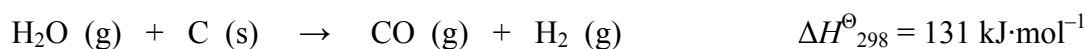


Táto endotermická reakcia spotrebuje veľké množstvo tepla. Treba udržiavať teplotu aspoň 1 000 °C, aby sa takmer všetok oxid uhličitý premenil na oxid uhoľnatý. Generátorový plyn obsahuje asi 30 % oxidu uhoľnatého, 65 % dusíka a zvyšok tvoria uhl'ovodíky, vodík a oxid uhličitý. Obsahuje všetok dusík zo vzduchu a práve jeho vysoký obsah je príčinou malej výhrevnosti generátorového plynu. Jeho spalné teplo je asi 4 000 kJ·m<sup>-3</sup>.

Ak sa privádza na rozžeravené palivo vodná para, nastáva jej rozklad. Priebeh rozkladu opisujú nasledovné endotermické reakcie. Pri teplote asi 800 °C prevláda reakcia:



Pri teplote asi 1 200 °C a dlhšom styku reaktantov prevláda reakcia:



Takto získané plynné palivo – zmes oxidu uhoľnatého a vodíka sa nazýva *vodný plyn*.

Obidve reakcie sú silne endotermické a na svoj priebeh potrebujú značné množstvo tepla. Preto sa do generátora vpúšťa okrem vodnej pary aj horúci vzduch, a to buď priamo v zmesi alebo striedavo s vodnou parou. Pri striedavom vŕhnutí vzduchu a vodnej pary pracuje generátor v dvoch periódach: studenej, keď prebieha prevažne druhá z uvedených reakcií a teplej, pri ktorej sa palivo sčasti spaľuje a rozžeravuje sa pri tom na teplotu 1 200 až 1 300 °C.

Vodný plyn obsahuje asi 40 % oxidu uhoľnatého, 50 % vodíka a zvyšok tvoria uhľovodíky, oxid uhličitý a dusík. Jeho výhrevnosť je asi 12 000 kJ·m<sup>-3</sup>.

Okrem energetického využitia sa tieto plyny používajú najmä ako chemická surovina, pretože ich zloženie môžeme v závislosti od výrobného postupu podľa potreby zámerne meniť. Najčastejšie vyrábané syntézne plyny sú na výrobu metanolu (zmes 2,2 až 2,4 H<sub>2</sub> : CO), na výrobu vodíka (plyn rôznej čistoty), na výrobu amoniaku (3 H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub>), na výrobu aldehydov z alkénov (1,1 až 1,2 H<sub>2</sub> : CO) a podobne.

## 9.2 Technológia ropy

### 9.2.1 Pôvod a zloženie ropy

Ropa je kvapalná horľavá zmes organických zlúčenín, prevažne uhľovodíkov. V prírodných náleziskách sa ropa často vyskytuje spolu s ďalšími horľavými látkami, ktoré majú zrejme spoločný pôvod s ropou. Je to zemný plyn, prírodný asfalt a zemný vosk (ozokerit). Ropa je kvapalina hnedej až čiernej farby s hustotou 0,80 až 0,95 g·cm<sup>-3</sup> (pri teplote 20 °C). Názov *ropa* pochádza z poľštiny a znamená zapáchajúci olej. Môžeme sa stretnúť i s medzinárodne používaným výrazom *nafta*, ktorý pochádza pravdepodobne z perzštiny. V rôznych jazykoch má toto slovo odlišný význam. Napríklad v ruštine sa ním označuje ropa, v angličtine ťažký benzín, v slovenčine pohonná látka pre dieselové motory. Ak pod týmto pojmom myslíme ropu, treba použiť výraz „surová nafta“.

Zemný plyn a ropa sa vyskytujú často v spoločných náleziskách, čo spolu s ich zložením – v prevažnej miere uhľovodíky – naznačuje, že majú spoločný pôvod. Tvorili sa v časovom rozpätí 600 až 700 miliónov rokov. Mechanizmus ich vzniku nie je celkom jasný. Predpokladá sa, že s najväčšou pravdepodobnosťou vznikli z odumretých tel živých a rastlín, ktoré sa účinkom mikroorganizmov, bez prístupu vzduchu, za zvýšenej teploty a tlaku nadložných vrstiev rozkladali. Zložité organické zlúčeniny tvoriace odumreté živočíšne a rastlinné telá sa postupne rozkladali na jednoduchšie, až vznikli najjednoduchšie – uhľovodíky. Spolu s ropou a zemným plynom sa vyskytuje obvykle i slaná voda. V ložisku sú

usadené podľa svojich hustôt: na spodku sa nachádza vodná vrstva, nad ňou ropa a vo vrchnej časti ložiska je sústredený zemný plyn.

Ropa je zložitá zmes plyných, kvapalných i tuhých uhl'ovodíkov a menšieho množstva kyslíkatých, sírnych a dusíkatých zlúčenín. Jej zloženie sa mení v závislosti od náleziska – každé nálezisko má iné, charakteristické zloženie ropy. Medzi uhl'ovodíkmi prevládajú nasýtené (*n*-alkány, izoalkány, cykloalkány) a aromáty. Nenasýtené uhl'ovodíky sa v rope takmer nevyskytujú a ak áno, tak iba alkény. Z kyslíkatých derivátov možno nájsť v rope predovšetkým nafténové kyseliny (do 2 %). Najväčšie zastúpenie zo sírnych zlúčenín má sulfán, ktorého prítomnosť spôsobuje problémy pre jeho korozívnosť a toxicitu, a preto sa často odstraňuje ešte na mieste ťažby. Okrem toho sa v rope vyskytuje rozpustená voľná síra, tioly, tiofén a jeho deriváty.

Hoci zloženie mnohých druhov ropy sa často veľmi líši, technologické postupy ich spracovania sú v podstate rovnaké. Rozdeľujú sa na *fyzikálne* a *chemické*. Fyzikálnymi postupmi možno izolovať z ropy iba tie látky, ktoré sú v rope obsiahnuté. Jednotlivé druhy ropy však neobsahujú také množstvá a takú kvalitu jednotlivých zložiek, ako je potrebné. Preto sa používajú chemické procesy spracovania ropy umožňujúce vyrobiť potrebné produkty v požadovanom množstve a dokonca lepšej kvality.

## 9.2.2 Fyzikálne postupy spracovania ropy

Medzi fyzikálne procesy patria odsol'ovanie a odvodňovanie, destilácia, extrakcia, absorpcia, adsorpcia a kryštalizácia.

*Stabilizácia ropy.* Ropa vyťažená z ložiska obsahuje veľa nečistôt, predovšetkým vodu, minerálne soli, piesok, hlinu a rozpustené plyny počnúc metánom až po uhl'ovodíky C<sub>5</sub>. Prvá čistiaca operácia, stabilizácia, sa realizuje už na mieste ťažby. Ropa sa ňou zbavuje rozpustených uhl'ovodíkových plynov a sulfánu, aby sa obmedzili straty a korózia pri doprave a uskladňovaní. Uskutočňuje sa jednoduchou destiláciou.

*Odvodňovanie a odsol'ovanie ropy.* V rafinérii sa ropa zbavuje najprv mechanických nečistôt, vody a solí, ktoré by sťažovali jej ďalšie spracovanie. Soli sú prítomné vo forme roztoku vo vode. Slaná voda tvorí s ropou ťažko rozložiteľnú emulziu (typu „voda v oleji“). Ako emulgátory pôsobia nafténové kyseliny, íly a vysokomolekulové ropné živice. Preto operácie uplatňované pri odvodňovaní a odsol'ovaní ropy spočívajú v rozložení emulzie. Používa sa pri tom usadzovanie za zvýšenej teploty a pod tlakom, odstred'ovanie, chemický rozklad, elektrostatický spôsob a kombinované operácie. Pri *zahrievaní* sa zvyšuje rozpustnosť emulgátorov, kvapky sa zlievajú a emulzia sa rozpadá na vodnú a ropnú fázu. Pri *odstred'ovaní* sa rozrušuje vrstva emulgátora na povrchu kvapky tlakom spôsobeným odstredivou silou. Pri *chemickom rozrážaní* pridané chemické činidlá, tzv. dezemulgátory zreagujú s látkami spôsobujúcimi vznik emulzie a porušia tak túto ich schopnosť. Pri *elektrostatickom rozrážaní* sa pôsobí na ropu striedavým prúdom s vysokým napätím (16 až 25 kV). Kvapky emulzie sa pri tom rozkmitajú a zrážajú sa s takou silou, až sa rozbijú a splynú. Veľmi jednoduchým a pritom účinným spôsobom je *pridanie veľkého nadbytku vody*, čím sa roztok solí značne zriedi a uľahčí sa oddeľovanie vodnej vrstvy. Najúčinné odvodňovanie a odsol'ovanie sa dosiahne použitím kombinácie niekoľkých z uvedených postupov. Napríklad kombináciou zahrievania, chemického a elektrostatického pôsobenia sa odstráni z ropy až 98 % vody.

*Destilácia ropy.* Kľúčovou operáciou spracovania ropy je destilácia, ktorou sa ropa rozdeľuje na niekoľko frakcií. Realizuje sa ako *rektifikácia* v kontinuálne pracujúcich kolónach. Ako prvé destilačné zariadenie býva často zaradená takzvaná *stabilizačná veža*, v ktorej sa odstraňujú rozpustené prchavé uhl'ovodíky. Tieto sa obvykle využívajú na zahrievanie ropy do varu v rúrkových peciach.

Vlastná rektifikácia sa uskutočňuje v dvoch stupňoch. Vriaca ropa sa nastrekuje do kolóny pracujúcej *pri atmosferickom tlaku* približne v jej strede. Na hlave kolóny sa odoberajú najprchavejšie frakcie a postupne smerom dole z bočných vývodov stále vyššie vrúce frakcie. Prehľad získaných frakcií je uvedený v tabuľke 5.

**Tabuľka 5.** Ropné frakcie získané atmosferickou destiláciou

názov frakcie	približné teploty varu v °C	obsah v ľahkých druhoch ropy v hmot. %	uhl'ovodíkové zloženie frakcie
<i>benzín</i>	30 – 200	20 – 30	C <sub>4-11</sub>
<i>petrolej</i>	180 – 270	5 – 15	C <sub>9-16</sub>
<i>plynový olej</i>	250 – 350	15 – 25	C <sub>15-25</sub>
<i>atmosferický mazut (destilačný zvyšok)</i>	–	40 – 50	vyššie uhl'ovodíky, ropné živice

Zvyšok rektifikácie, atmosferický mazut, možno použiť ako vykurovací olej, väčšinou sa však podrobuje druhému stupňu rektifikácie – *vákuovej destilácii* pri tlaku 5 až 8 kPa. Získava sa pri tom *ťažký plynový olej*, *viskózne oleje* a destilačný zvyšok *asfalt* alebo *vákuový mazut*. Asfalt sa používa buď priamo, napríklad na povrch vozoviek, alebo sa môže ďalej chemicky spracovávať, napríklad krakovaním, hydrogenáciou alebo splynovaním.

V rafinériách sa jednotlivé stupne rektifikácie obvykle spájajú do jedinej výrobnéj jednotky – *trojvežovej destilácie*, pri ktorej sa ropa zo stabilizačnej veže nastrekuje do kolóny pre atmosferickú rektifikáciu a zvyšok z nej ide do tretej, vákuovej kolóny.

Rektifikáciou na jednotlivé frakcie sa dosiahne iba hrubé rozdelenie ropy. V každej frakcii sa nachádza veľké množstvo zlúčenín, ktoré majú iba malé rozdiely v teplotách varu, a preto sa destiláciou nedajú od seba oddeliť. Na jemnejšie delenie ropných frakcií sa používajú ďalšie spomínané rozdeľovacie fyzikálne operácie.

*Extrakcia* Extrakciou sa najčastejšie oddeľujú aromáty od nearomátov predovšetkým z benzínov a polárnejšie podiely od menej polárnych z viskózných olejov a destilačných zvyškov.

*Sorpčné procesy.* Pri spracovaní produktov destilácie aj krakovania sa často využívajú i sorpčné procesy. *Absorpcia* sa používa najmä na izoláciu nenasýtených uhl'ovodíkov získaných krakovaním, prípadne na oddelenie metánu absorpciou v uhl'ovodíkovom absorbente. *Adsorpciou* sa oddeľujú najčastejšie polárne a nepolárne zlúčeniny. Najpoužívanejším nepolárnym adsorbentom je aktívne uhlie, na ktorom sa nepolárne látky zachytávajú tým lepšie, čím majú väčšiu mólovú hmotnosť. Z polárnych adsorbentov sa využívajú prírodné alebo syntetické hlinitokremičitany, oxid hlinitý a iné. Často používanými adsorbentmi sú molekulové sitá s charakteristickými rozmermi dutín a kanálikov, ktoré okrem

zachytávania viacerých plynných nečistôt umožňujú oddeľovať od seba napríklad nižšie a vyššie n-alkány, či alkány a izoalkány na základe rozdielných rozmerov ich molekúl.

*Kryštalizácia.* Z ľahších olejových frakcií, ktoré sa využívajú na výrobu mazacích olejov, treba odstrániť parafín – zmes makrokryštalických tuhých alkánov  $C_{26}$  až  $C_{30}$  (s teplotou topenia 46 až 56 °C), pretože by zvyšovali ich teplotu tuhnutia. Robí sa to kryštalizáciou pri nízkych teplotách (až –18 °C) a odfiltrovaním vylúčených tuhých parafínov.

### 9.2.3 Chemické postupy spracovania ropy

Najdôležitejšími chemickými procesmi používanými pri spracovaní ropy sú tepelné, katalytické a hydrogenačné krakovanie, reformovanie benzínov, ďalej polymerizačné, alkylačné a izomerizačné procesy.

Názov *krakovanie* je odvodený z anglického slova „cracking“ – štiepenie, trhanie. Pri krakovaní sa štiepia uhľovodíky s vyššou molekulovou hmotnosťou (napr. olejové) na uhľovodíky s nižšou molekulovou hmotnosťou (napr. benzínové). Účinkom vyššej teploty sa v molekulách uhľovodíkov štiepia prednostne väzby C–C, a to od 360 °C, väzby C–H sú stabilnejšie a štiepia sa až pri vyšších teplotách.

*Tepelné krakovanie* sa uskutočňuje účinkom vyššej teploty (do 600 °C), ktorá musí byť tým vyššia, čím ľahšie sú východiskové látky a čím ľahšie majú byť splodiny. Pri krakovaní mazutu je to teplota 480 až 500 °C, plynové oleje sa krakujú pri 510 až 535 °C, ťažké benzíny pri 530 až 550 °C. Používajú sa tlaky od 0,1 do 5 MPa. Termické štiepenie prebieha radikálovým reakčným mechanizmom a ako produkty získame zmes nižších alkánov a alkénov, prípadne cykloalkánov. Popri štiepných reakciách prebiehajú aj kondenzačné reakcie, ktorými môžu vzniknúť i ťažšie splodiny, dokonca až tzv. ropný koks. Benzíny, ktoré takto získame, sú nižšej kvality, pretože obsahujú málo izoalkánov a arómatov. Preto sa tepelné krakovanie dnes používa v menšej miere, iba s cieľom vyrobiť stredné oleje, vykurovacie mazuty alebo ropný koks.

*Katalytické krakovanie.* V súčasnosti sa dáva prednosť katalytickému krakovaniu, ktoré poskytuje benzíny vyššej kvality, vo väčšom množstve a produkty obsahujú menšie množstvo sírnych zlúčenín. Okrem toho proces prebieha pri nižších teplotách (450 až 500 °C) a iba pri mierne zvýšenom tlaku. Uskutočňuje sa pomocou kyslých katalyzátorov, zvyčajne prírodných alebo syntetických hlinitokremičitanov. Mechanizmus katalytického krakovania na hlinitokremičitanoch je iónový. Účinkom katalyzátora vznikajú karbokatióny, čo spôsobuje izomerizáciu vznikajúcich produktov. Preto sú v nich v značnej miere zastúpené rozvetvené uhľovodíky, ktoré sú jednou zo zložiek kvalitných (vysokooktánových) benzínov. Ako surovina sa najčastejšie používajú vákuové destiláty.

*Pyrolýza.* Ak sa uhľovodíky termicky rozkladajú účinkom vysokej teploty (nad 600 °C), hovoríme o pyrolýze. Uskutočňuje sa zvyčajne pri teplotách 850 až 1 000 °C, pri výrobe acetylénu až 1 500 °C, za atmosférického tlaku a v prítomnosti vodnej pary ako zriedovadla. Reakčný mechanizmus je radikálový, podobne ako pri tepelnom krakovaní. Produktmi sú najmä nižšie alkény (etylén, propén, butén, butadién), acetylén a čiastočne i arómatické zlúčeniny. Surovinou je najčastejšie benzín z atmosférickej destilácie ropy, možno však použiť i ostatné ropné produkty, dokonca aj surovú ropu.

*Reformovanie benzínov* je katalytický proces premeny benzínov zameraný na získanie kvalitného (vysokooktánového) benzínu, arómatických uhľovodíkov a vodíka. Podstatou je



použitie katalyzátorov, ktoré neštiepia väzbu C—C, ale prednostne štiepia väzbu C—H. Hlavným prebiehajúcim procesom je dehydrogenácia spojená s cyklizáciou. Pri výrobe sa používa dvojzložkový katalyzátor – kov, najčastejšie platina, nanosený na kyslom nosiči alumíne alebo na hlinitokremičitane. Účinkom kovu nastáva dehydrogenácia, pri ktorej prebieha i cyklizácia, kyslá zložka katalyzátora spôsobuje izomerizáciu. Proces sa uskutočňuje pri teplotách 470 až 510 °C. Surovinou na reformovanie benzínov je nízko-oktánový ťažký benzín. Výsledným produktom je kvalitný benzín obsahujúci často až 60 % arómátov, ďalej cykloalkány a izoalkány, plynné produkty obsahujúce plynné alkány C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> a predovšetkým vodík.

*Hydrogenačné krakovanie (hydrokrakovanie) a hydrogenáčná rafinácia.* Hydrogenačné krakovanie je štiepny proces prebiehajúci v prítomnosti vodíka. Štiepenie sa uskutočňuje pri nižších teplotách ako pri katalytickom krakovaní (250 až 450 °C), ale pri vyšších tlakoch (10 MPa i viac), v prítomnosti vodíka a na katalyzátoroch, ktoré nie sú citlivé na sírne zlúčeniny (napr. na sulfidoch volfrámu a molybdénu nanosených na kyslom nosiči, napr. na alumíne). V závislosti od potrieb trhu a pracovného režimu môžu byť hlavným produktom tohto procesu buď nasýtené benzíny a petroleje alebo plynové oleje. Produkty neobsahujú sírne, dusíkaté a kyslíkaté zlúčeniny, ktoré sa rozkladajú za vzniku sulfánu, amoniaku a vody. Cieľom hydrokrakovania je vyrobiť z ťažších ropných frakcií ľahšie produkty použiteľné ako pohonné látky. V súčasnosti sa tento proces používa i na priame spracovanie surovej ropy. Je to veľmi výhodný proces, pretože ropu stačí iba zbaviť nežiaducich prímies (stabilizovať, odvodniť a odsoliť) a bez destilačného spracovania sa môže priamo podrobiť procesu, ktorého produktom je výlučne kvalitný vysokooktánový benzín vyčistený od všetkých heterozlúčenín.

Hydrogenačná rafinácia sa uplatňuje i ako samostatný proces na odstraňovanie nežiaducich sírnych, dusíkatých a kyslíkatých derivátov z rôznych ropných medziproduktov. Používajú sa pri tom oxidové katalyzátory (napr. CoO.MoO<sub>3</sub>) a reakčné podmienky sú miernejšie, pretože väzby medzi uhlíkom a heteroatómami sú najlabilnejšie.

*Polymerizácia.* Plynné produkty rôznych chemických deštrukčných spracovateľských procesov – nižšie olefiny – sa spracovávajú polymerizáciou na vyššie, menej prchavé uhl'ovodíky, ktoré sa môžu použiť ako benzíny, suroviny pre chemické syntézy aj na výrobu mazacích olejov. Polymerizácie môžu v závislosti od použitého katalyzátora prebiehať radikálovým, kationovým i aniónovým mechanizmom. Reakcie prebiehajú za zvýšeného tlaku, pracovné teploty a katalyzátor závisia od použitej suroviny a želaného produktu. Teploty sú tým nižšie, čím ťažší produkt má vzniknúť a pohybujú sa v rozmedzí od –100 do +200 °C.

*Alkylácia.* Príbuzným syntéznym procesom na získanie ťažších uhl'ovodíkov je alkylácia. V technológii ropy sa pri alkyláciách adujú na olefiny nasýtené uhl'ovodíky alebo arómáty. Obvykle sa používajú kationové alkylácie, ktorými sa pripravujú vysokooktánové benzíny a dôležité suroviny chemického priemyslu, ako aj syntetické viskózne oleje a prísady do palív a olejov.

*Izomerizácia.* Vzhľadom na to, že hlavnými zložkami kvalitných benzínov sú okrem arómátov aj izoalkány, je izomerizácia dôležitým chemickým procesom používaným pri spracovaní ropných medziproduktov na pohonné hmoty. Realizuje sa obvykle ako nízko-teplotný proces (od 80 do 120 °C) a ako katalyzátor sa používa chlorid hlinitý. K izomerizácii dochádza vlastne pri všetkých spracovateľských procesoch ropy katalyzovaných kyslým katalyzátorom alebo dvojfunkčnými katalyzátormi s kyslou zložkou (napríklad pri reformovaní benzínov).

### 9.3 Spracovanie zemného plynu

Zloženie zemného plynu, podobne ako ropy, sa mení podľa miesta výskytu. Podľa zloženia klasifikujeme tri základné typy zemného plynu:

- suchý – prakticky čistý metán,
- vlhký – metán a vyššie plynné alkány,
- kyslý – s vyšším obsahom sulfánu a oxidu uhličitého.

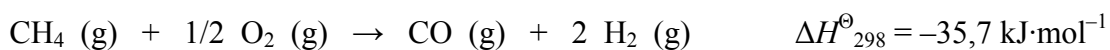
Zemný plyn sa využíva ako vysokoenergetický vykurovací plyn, aj ako surovina pre chemické spracovanie. V oboch prípadoch sa musia z neho najprv odstrániť nežiaduce zložky. Je potrebné z neho odstrániť vodnú paru, ktorá spôsobuje koróziu, pri nižších teplotách mrzne a pri väčších tlakoch môže vytvárať s metánom tuhé klatráty upchávajúce potrubie. Absorpciou, prípadne adsorpciou sa odstraňujú kyslé látky – sulfán a oxid uhličitý, ktoré najmä v prítomnosti vodnej pary pôsobia korozívne.

Na palivárske účely sa zemný plyn stlačením a ochladením rozdelí na dve frakcie: na zmes metánu a etánu a na zmes propánu a butánu. Prvá zo zmesí obsahujúca predovšetkým metán sa po odorizácii tiolmi vpúšťa do rozvodnej siete pre využitie v domácnostiach. Druhá zmes sa skvapalnená a tiež odorizovaná plní do tlakových fliaš a ako kvapalný plyn propán-bután sa používa tiež v domácnostiach alebo napríklad i ako ekologické automobilové palivo.

Veľké množstvo zemného plynu sa však využíva ako cenná chemická surovina. Používa sa na výrobu syntéznych plynov, vodíka, acetylénu, sadzí.

Ako bolo uvedené v kapitole 9.1., venovanej chemickému spracovaniu uhlia, pôvodnou surovinou na výrobu syntéznych plynov boli produkty splynovania uhlia. Tento zdroj bol vytlačený zemným plynom a ropnými produktmi. Pretože zásoby ropy a zemného plynu sú menšie ako zásoby uhlia, je možné, že v budúcnosti sa budú používať vo väčšej miere výrobné postupy založené na spracovaní uhlia.

Syntézne plyny sa zo zemného plynu vyrábajú dvoma spôsobmi: tzv. parným reformovaním a parciálnou oxidáciou uhl'ovodíkov. Postup *parného reformovania* (rozkladu metánu pôsobením vodnej pary pri vysokých teplotách) je podrobne opísaný v kapitole 6.1.4. venovanej výrobe vodíka. Princípom výroby syntézneho plynu *parciálnou oxidáciou* je neúplné spaľovanie uhl'ovodíka kyslíkom, pričom vzniká oxid uhoľnatý, resp. uhličitý a vodík:

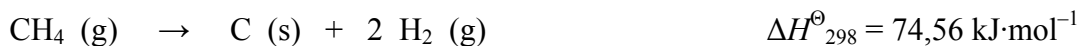


Obe reakcie sú silne exotermické. Teplo, ktoré vzniká, umožňuje následné endotermické reakcie, pri ktorých reaguje vzniknutá voda a oxid uhličitý s uhl'ovodíkom, podobne ako pri parnom reformovaní. Voľbou vhodných podmienok je teda možné viesť proces autotermicky. Používajú sa pri tom rovnaké katalyzátory ako pri parnom reformovaní, pracuje sa pri teplotách 700 až 1 000 °C. Je možné pracovať i bez katalyzátora, vtedy je potrebné použiť teplotu až 1 500 °C.

Uvedenými postupmi možno získať syntézne plyny na výrobu metanolu, vyšších alkoholov a vyšších uhl'ovodíkov (zmes CO a H<sub>2</sub>), amoniaku (zmesi H<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>), vodík na rôzne hydrogenačné reakcie.

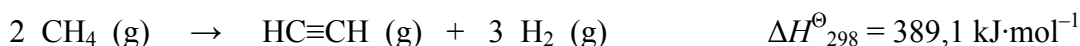
*Výroba sadzí* patrí k veľkým petrochemickým výrobám. Sadze sú dôležitým produktom pre gumársky priemysel, hlavne na výrobu pneumatík. Na 100 dielov kaučuku sa

pridáva od 40 dielov sadzí (prírodný kaučuk) až do viac ako 100 dielov (syntetické kaučuky). Majú funkciu aktívneho plniva, ktoré zlepšuje vlastnosti gumy (vláčnosť, ohybnosť, pružnosť). Gumárenský priemysel spotrebuje asi 95 % celkovej produkcie sadzí. Sadze tvorí predovšetkým jemne dispergovaný grafitický uhlík (95 až 99 %), zvyšok kyslík, vodík a prchavé látky. Zemný plyn v súčasnosti nie je hlavnou surovinou na výrobu sadzí, vo väčšej miere sa využívajú rôzne odpadné uhl'ovodíkové produkty zo spracovania ropy. Pri rôznych reakčných podmienkach možno vyrobiť sadze rôznych vlastností. Vo svete sa vyrába asi 50 druhov sadzí. Dôležitým vedľajším produktom výroby je vodík:



Výrobný postup je, podobne ako pri parnom reformovaní, uvedený v kapitole zaoberajúcej sa výrobou vodíka.

V kapitole venovanej výrobe technických plynov bolo uvedené ďalšie dôležité využitie zemného plynu – na výrobu acetylénu (kapitola 6.1.5.). Aj pri tejto výrobe vzniká ako dôležitý produkt vodík:



## 9.4 Vybrané výrobné procesy organickej technológie založené na spracovaní petrochemikálií

### 9.4.1 Nitrácia

Pod pojmom nitrácia rozumieme zavedenie nitroskupiny  $-\text{NO}_2$  do molekuly, pričom nitroskupina sa viaže na uhlík. Ako nitračné činidlo sa najčastejšie používa zmes kyseliny dusičnej a sírovej, tzv. nitračná zmes. Niektoré látky možno nitrovať aj samotnou kyselinou dusičnou, prípadne oxidom dusičným a podobne. V nitračnej zmesi má kyselina sírová dvojaký význam. Jednak pôsobí na kyselinu dusičnú za vzniku kationu  $\text{NO}_2^+$ , ktorý je vlastným nitračným činidlom, jednak viaže reakčnú vodu. Obsah kyseliny sírovej nesmie v nitračnej zmesi po skončení nitrácie klesnúť pod hodnotu koncentrácie, pri ktorej už nie je schopná viazať reakčnú vodu, pretože by nastal posun rovnováhy k nižšiemu výťažkom. Okrem toho nesmie obsah kyseliny sírovej klesnúť pod hranicu 78 %, keď pôsobí korozívne na oceľ, hlavný konštrukčný materiál výrobných zariadení.

Nitračné reakcie aromatických zlúčenín sú exotermické, napríklad nitrácia benzénu:



Počas reakcie treba preto reakčnú zmes intenzívne chladiť, pretože pri prehriatí by mohol nastať rozklad produktu sprevádzaný explóziou. Teplota nesmie prekročiť 55 °C. Hustota nitrovaného uhl'ovodíka je obvykle nižšia ako  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , hustota nitračnej zmesi je asi  $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , pričom obidve kvapaliny sú navzájom nemiešateľné – je teda potrebné intenzívne miešanie reakčnej zmesi. Produkt nitrácie sa s vyčerpanou nitračnou zmesou (tvorenou prakticky iba zriedenou kyselinou sírovou) nemieša, čo umožňuje jeho jednoduché oddelenie usadením.

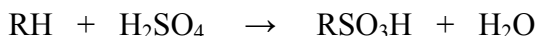
Aromáty sa nitrujú spravidla diskontinuálne v duplikátoroch, ktoré umožňujú zabezpečiť všetky potrebné reakčné podmienky: miešanie, intenzívne chladenie a konečné

oddelenie dvoch nemiešateľných kvapalín. Produkt sa po oddelení ešte prečistí, obvykle destiláciou.

Medzi významné vyrábané nitroderiváty patrí napríklad nitrobenzén, ktorý sa používa na výrobu aminobenzénu, trinitrotoluén (tritol, TNT) používaný ako priemyselná výbušnina.

### 9.4.2 Sulfonácia

Pri sulfonácii sa do molekuly organickej zlúčeniny zavádza sulfoskupina  $-\text{SO}_3\text{H}$ :



Pri sulfonácii aromatických uhlíkov sa najčastejšie používa koncentrovaná kyselina sírová a óleum, ďalej kyselina chlór-sulfónová, siričitany, hydrogensiričitany a iné. Alkány sa okrem toho sulfonujú aj plynným oxidom sírovým, nie však kyselinou sírovou. Sulfonačné činidlo sa volí podľa charakteru sulfónovanej zlúčeniny. Pri sulfonácii arómatov môžeme množstvom sulfonačného činidla, časom pôsobenia a teplotou ovplyvniť tvorbu mono-, di- a triderivátov.

Reakcia je silne exotermická, preto je v priebehu reakcie potrebné intenzívne chladenie; východiskové látky sú navzájom nemiešateľné kvapaliny, preto sa sulfonuje za intenzívneho miešania. Sulfonácia sa usutočňuje väčšinou diskontinuálne v duplikátoroch, ale aj nepretržite v prietokových reaktoroch. Produkt sa sulfonáciou zmení na zlúčeninu rozpustnú vo vode, čo sa využíva na oddelenie produktu od nezreagovaného uhlíkového. Pri sulfonácii benzénu sa produkt – kyselina benzénsulfónová – odvádza z reaktora vo forme roztoku v benzéne. Zriedením väčším množstvom vody sa od benzénu oddelí a zneutralizuje sa napríklad hydroxidom sodným alebo vápenatým na príslušnú soľ.

Aromatické sulfoderiváty sú medziprodukty pre farbiarsky a farmaceutický priemysel, ale aj pre výrobu halogénderivátov, nitroderivátov aminoderivátov, prípadne hydroxyderivátov. Soli sulfónovaných kyselín alkybenzénov s dlhým alkylovým reťazcom (alkylbenzénsulfonáty) patria k najdôležitejším tenzidom a sú zložkami mnohých pracích práškov a textilných pomocných prostriedkov.

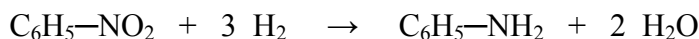
### 9.4.3 Aminácia

Pri aminácii zavádzame do molekuly organickej zlúčeniny aminoskupinu, a to primárnu  $-\text{NH}_2$ , sekundárnu  $=\text{NH}$ , resp. terciárnu  $\equiv\text{N}$ . Amináciu možno uskutočniť viacerými spôsobmi, z ktorých si uvedieme dva najznámejšie.

Jedným z postupov výroby amínov je pôsobenie amoniaku na deriváty uhlíkov, napríklad na chlórderiváty, alkoholy, prípadne sulfónové kyseliny. Substitúcia chlóru skupinou  $-\text{NH}_2$  prebieha ľahšie u alkyhalogenidov, pri arylhalogenidoch je potrebný katalyzátor, zvyčajne soli alebo oxidy medi. Pri konverzii alkoholov na amíny je potrebný dehydratačný katalyzátor, napríklad oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hydrogenfosforečnan amónny  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , prípadne elementárny fosfor; pracuje sa pri teplote 350 až 500 °C a tlaku až 20 MPa. Reakcie sa však nezastavia pri vzniku primárneho amínu, ale vzniká i sekundárny a terciárny amín. Pomer jednotlivých produktov závisí od použitých reakčných podmienok a od vzájomného pomeru reaktantov. Produkty a nezreagované suroviny sa od seba oddelia rektifikáciou.

Z amínov sa napríklad metylamín a dimetylamín využívajú ako východiskové látky na výrobu liečiv, gumárenských chemikálií a farbív.

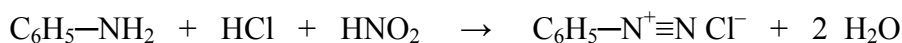
Dôležitými vyrábanými amínmi sú aromatické amíny, ktoré sa však nevyrábajú priamo, ale redukciou príslušných nitrozlúčenín katalytickou hydrogenáciou vodíkom (aromatické amíny sú dôležitými medziproduktmi pre výrobu azofarbív). Redukovadlom je vodík v stave zrodu, ktorý sa priamo v reakčnej zmesi pripravuje reakciou neušľachtitého kovu (železa, zinku alebo cínu) s kyselinou chlorovodíkovou. Pri novšom postupe, napríklad pri výrobe aminobenzénu (anilínu):



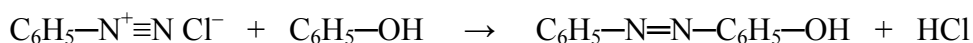
sa nitrobenzén zahriaty na teplotu 200 °C mieša s predhriatym vodíkom a zmes sa vedie do reaktora s katalyzátorom, ktorým je meď nanosená na kremičitane sodnom. Aminobenzén sa oddeľuje v separátore a dočisťuje sa destiláciou.

#### 9.4.4 Diazotácia a kopolácia

*Diazotácia* je pôsobenie alkalických dusitanov na aromatické primárne amíny v kyslom prostredí za vzniku diazóniových solí. Diazotácia sa uskutočňuje v silne kyslom prostredí, v ktorom nastáva rozklad dusitanu, takže vlastným diazotačným činidlom je kyselina dusitá. Vzhľadom na to, že kyselina dusitá sa rozkladá už pri miernom zvýšení teploty a že diazotačná reakcia je silne exotermická, musí sa reakčná zmes intenzívne chladíť. Chladí sa ľadom, ktorý sa pridáva priamo do diazotačnej kade. Diazotačná kad' je ocel'ová, kyselino-vzdorná nádoba s objemom 1 až 2 m<sup>3</sup>, v ktorej je umiestnené miešadlo. Ako príklad možno uviesť diazotáciu aminobenzénu (anilínu):



Vznikajúca diazóniová soľ sa z reakčnej zmesi neizoluje. Je to jednak preto, že je v suchom stave výbušná, ale aj preto, že je iba medziproduktom, ktorý sa okamžite ďalej spracováva. Z roztokov diazóniových solí sa *kopoláciou* získavajú azozlúčeniny. Je to reakcia diazóniových solí s fenolmi, aromatickými amínmi a ich derivátmi:



Kopolácia sa uskutočňuje v podobných kadiach ako diazotácia. K fenolu, resp. aromatickému amínu ochladenému ľadom sa za stáleho miešania pridá reakčná zmes získaná diazotáciou. Pretože je diazóniová soľ termicky labilná, udržuje sa teplota reakčnej zmesi v rozmedzí 0 až 20 °C. Produkt získaný kopoláciou – *azozlúčenina* – sa vzhľadom na svoju nízku rozpustnosť čiastočne vylučuje sama. Na úplné vylúčenie sa používa vysol'ovanie chloridom sodným, ktorý objemné molekuly azozlúčeniny z roztoku vytlačí. Vysolený produkt sa oddeľuje filtráciou napríklad v kalolisoch alebo odstred'ovaním.

Všetky azozlúčeniny sú farebné látky, tzv. *azofarbivá* a sú najdôležitejšími synteticky vyrábanými farbivami, pretože tvoria skoro polovicu všetkých farbív vôbec. Je to predovšetkým preto, že sa dajú vyrobiť v najpestrejšej farebnej palete od svetložltých farieb až po tmavočierne a technológia ich výroby je veľmi jednoduchá.

### 9.4.5 Halogenácia

Halogenácia je zavádzanie jedného alebo viacerých atómov halogénu do molekuly organickej zlúčeniny. Najčastejšie sa uskutočňuje chlorácia, veľký technický význam má aj fluorácia, menej sa používa bromácia, najmenej jodácia.

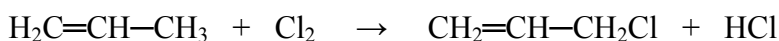
Fluorácia je silne exotermická reakcia, pri ktorej sa uvoľňuje také veľké reakčné teplo, že túto reakciu nemožno kontrolovať. Dochádzalo by totiž pri nej k štiepeniu väzieb C—C, a preto sa uhľovodíky nefluorujú priamo, ale fluorderiváty sa vyrábajú nepriamo z chlórderivátov. Aj chlorácia je exotermická reakcia, ale neprebíha tak prudko a v niektorých prípadoch treba použiť i katalyzátor. Bromácia má podobný priebeh ako chlorácia, lenže miernejší.

Chloráciu obvykle uskutočňujeme plynným chlórrom, pričom môže ísť o reakcie substitučné (chlorácia alkánov) alebo adičné (chlorácia alkénov). Niektoré zlúčeniny možno chlórvať kyselinou chlorovodíkovou. Nasýtené uhľovodíky sa chlórujú ľahko, netreba používať katalyzátor, ba niekedy treba priebeh reakcie spomaliť, napríklad nadbytkom uhľovodíka. Príkladom takejto chlorácie môže byť chlorácia metánu, pri ktorej vznikajú štyri chlórderiváty:

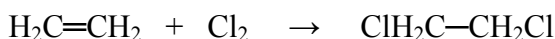


Táto reakcia sa realizuje vo vežovitom reaktore zhotovenom z ocele, vystriekanom tenkou vrstvou jemného betónu (kyselinovzdorná výmurovka). Pri pomere  $\text{CH}_4:\text{Cl}_2 = 1:2$  a teplote  $400\text{ }^\circ\text{C}$  vzniká asi 48 %  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , 35 %  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 3 %  $\text{CCl}_4$ . Plynné reakčné produkty opúšťajúce reaktor sa ochladzujú na  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , prechádzajú sústavou absorberov skrúpaných vodou, kde sa vypiera vzniknutý chlorovodík. Jeho zvyšok sa odstraňuje vypieraním roztokom hydroxidu sodného. Napokon sa pary chlórderivátov ochladia na  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  a súčasne stlačia na 1 MPa, pričom skondenzujú. Kvapalná zmes všetkých štyroch derivátov sa rozdestiluje v trojici za sebou nasledujúcich rektifikačných kolón.

Nenasýtené uhľovodíky sa chlórujú buď substitučne, napríklad:

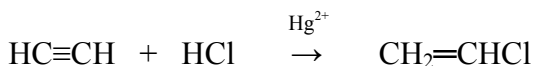


alebo adične, pričom sa nasycuje príslušná dvojitá alebo trojitá väzba, napríklad:



Substitučná chlorácia prebieha pri vyššej teplote, adičná pri nízkej teplote. Adičná chlorácia plynným chlórrom prebieha pod tlakom za pôsobenia katalyzátora, ktorým bývajú chloridy železa, zinku, cínu a podobne.

Nenasýtené uhľovodíky sa chlórujú aj kyselinou chlorovodíkovou za katalytického pôsobenia ortuťnatých solí, napríklad:



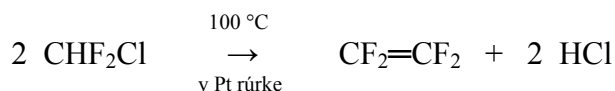
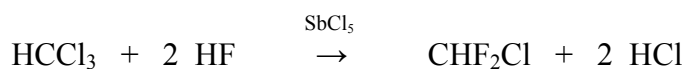
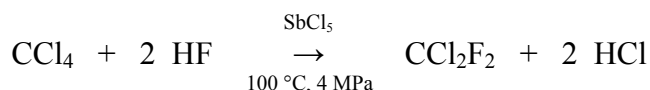
Vinylchlorid je monomérom pre výrobu dôležitého polyméru polyvinylchloridu (PVC).

Chloráciou alkánov i alkénov vznikajú rôzne chlórované alkány, často používané ako rozpúšťadlá alebo ako východiskové látky pre organickú syntézu. Napríklad chloráciou metánu sa získa zmes chlórmetánu, dichlórmetánu (metylénchloridu), trichlórmetánu (chloroformu) a tetrachlórmetánu (chloridu uhličitého). Všetky tieto látky majú svoje priemyselné využitie: chlórmetán ako metylačné činidlo, metylénchlorid ako vynikajúce extrakčné činidlo,

chloroform a chlorid uhličitý ako rozpúšťadlá, extrakčné činidlá, suroviny na výrobu freónov (fluórchlóralkánov), chlorid uhličitý aj ako náplň do hasiacich prístrojov.

Chlorácia aromatických uhľovodíkov môže prebiehať v závislosti od reakčných podmienok buď ako elektrofilná substitúcia alebo radikálová adícia, pri ktorej zanikne aromatický charakter uhľovodíka. Substitučná chlorácia je katalyzovaná chloridom železitým; napríklad chloráciou benzénu vznikne chlórbenzén a uvoľní sa chlorovodík. Adičná reakcia je katalyzovaná ultrafialovým žiarením, reakcia sa uskutočňuje v olovených alebo sklenených reaktoroch (v žiadnom prípade nesmie byť prítomné železo, pretože katalyzuje substitučnú reakciu) a chloráciou benzénu vznikne hexachlórkyklohexán (HCH). Obidva chloračné postupy sa vo výrobe využívajú. Chlórbenzén je najdôležitejším aromatickým chlоровaným uhľovodíkom. Slúži ako východisková surovina pre ďalšie spracovanie rôznymi postupmi (nitrácia, aminácia, sulfonácia a pod.) na pestrú paletu medziproduktov pre výrobu textilných farbív a pigmentov. Hexachlórkyklohexán je stále často používaným insekticíd, ktorý je asi desaťkrát účinnejší ako DDT a nie je taký nebezpečný pre vyššie organizmy.

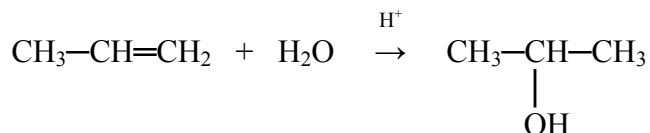
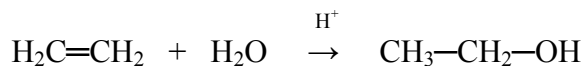
Ako už bolo uvedené v úvode kapitoly, fluórované deriváty uhľovodíkov sa pripravujú nepriamo z chlórderivátov pôsobením bezvodého fluorovodíka pri zvýšenom tlaku a teplote a v prítomnosti katalyzátora:



Difluórdichlórmetán  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  patrí medzi freóny, tetrafluóretylén  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  je monomérom na výrobu polytetrafluóretylénu (teflónu).

#### 9.4.6 Hydratácia

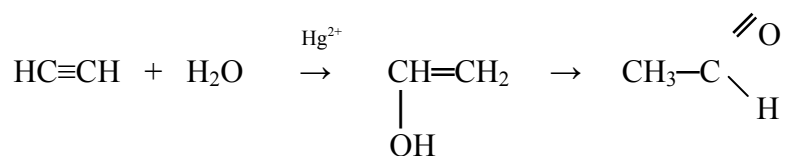
Hydratácia je adícia vody na organické nenasýtené zlúčeniny. Na alkény sa voda viaže veľmi ťažko, preto adícia prebieha iba pri zvýšenom tlaku, teplote a pôsobením kyslých katalyzátorov, pričom vznikajú alkoholy, napríklad:



Ako katalyzátor sa používa napríklad roztok kyseliny sírovej alebo kyseliny fosforečnej, pracuje sa pri tlaku 30 MPa a teplote 200 až 300 °C. Reakcia nie je kvantitatívna, po kondenzácii vznikajúceho alkoholu sa nezreagované plyny vracajú do výroby.

Hydratácia alkénov, predovšetkým etylénu, propylénu a butylénu má veľký technický význam. Tieto alkény sú ľahko dostupné zo spracovania ropy a ich hydratáciou možno vyrobiť syntetické alkoholy – etanol, izopropanol, t-butanol a iné.

Hydratáciou acetylénu v prítomnosti solí ortuti vzniká najprv vinylalkohol, ktorý sa okamžite prešmykuje na tautométny acetaldehyd:

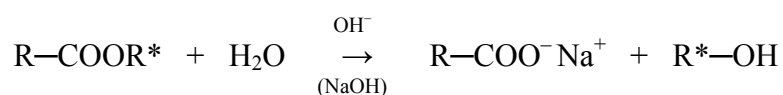
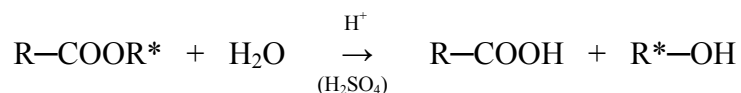


Acetylén s miernym pretlakom (asi 130 kPa) prechádza vodou obsahujúcou rozpustený katalyzátor síran ortutnatý a ohrievanou na teplotu tesne pod 100 °C. Reakčné produkty v plynnej fáze odchádzajú z hornej časti reaktora. Vodný roztok katalyzátora je z hornej časti reaktora privádzaný späť, takže stále cirkuluje. Odchádzajúce plyny kondenzujú a rozdeľujú sa destiláciou, pričom nezreagovaný acetylén sa vracia späť do reakcie.

### 9.4.7 Hydrolýza

Hydrolýza je zámena rôznych funkčných skupín hydroxylovou skupinou. Uskutočňuje sa pôsobením vody v prítomnosti kyselín alebo zásad na organické zlúčeniny: halogéndriváty, estery karboxylových kyselín, kyanidy a podobne.

Hydrolýzou esterov karboxylových kyselín v kyslom alebo zásaditom prostredí vznikajú karboxylové kyseliny, resp. ich soli a príslušný alkohol:



Alkalická hydrolýza sa uplatňuje pri dôležitej výrobe organickej technológie, pri výrobe mydla. Tento proces (alkalická hydrolýza esterov) sa nazýva i zmydelnenie. Význam mydla ako prírodného tenzidu je síce v súčasnej dobe značne obmedzený syntetickými tenzidmi, ale stále je dosť veľký, pretože v mnohých oblastiach aplikácie, napríklad v kozmetike, nie je možné mydlo nahradiť syntetickými tenzidmi. Ekonomickou nevýhodou mydla je, že pri jeho výrobe sa používajú prírodné živočíšne a rastlinné tuky, ktoré sú vhodné aj na výživu. Najkvalitnejšie mydlo sa vyrobí z najkvalitnejších jedlých tukov. Keďže rastlinné a živočíšne tuky sú estery vyšších nasýtených i nenasýtených mastných kyselín s glycerolom, produktmi ich alkalického hydrolýzy sú alkalické soli mastnej kyseliny – mydlá – a glycerol. Druh mastnej kyseliny, teda dĺžka reťazca, počet násobných väzieb, zastúpenie jednotlivých mastných kyselín a použitý alkalický hydroxid, majú podstatný vplyv na vlastnosti vyrobeného mydla. Najkvalitnejšie druhy mydla sa vyrábajú ako sodné soli nasýtených mastných kyselín C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub>, ktoré sú tuhé. Nenasýtené kyseliny sú kvapalné (oleje), ich sodné soli majú relatívne nízku teplotu topenia a poskytujú mydlá horšej kvality, ktoré sa používajú obyčajne ako technické mydlá. Pri použití hydroxidu draselného vznikajú vždy, bez ohľadu na použitý tuk, mydlá mazľavé. Veľké množstvo mydla sa vyrába aj z takzvaných stužených tukov. Takto sa dobre zužitkujú i menej hodnotné tuky, ktoré by bez stuženia nebolo možné v mydlárstve vôbec použiť.

Pri výrobe mydla sa varí tuk v nadbytku vodného roztoku hydroxidu sodného (prípadne draselného) dovtedy, kým sa nevytvorí číry, tmavo sfarbený roztok (alkalické soli mastných kyselín a glycerol sú vo vode rozpustné). Roztok obsahuje aj prímеси nečistôt,



rastlinné alebo živočíšne bielkoviny atď. Mydlo sa z tohto roztoku izoluje obvykle vysolovaním chloridom sodným, ktorý pri svojom rozpúšťaní vytláča menej rozpustné alkalické soli mastných kyselín. Výsledkom vysolenia je mydlový koláč plávajúci nad takzvaným spodným mydlárskym lúhom, ktorý obsahuje glycerol, soľ a nečistoty. Z uvedeného mydlárskeho lúhu sa destiláciou izoluje cenný vedľajší produkt glycerol. Mydlový koláč sa roztaví, pridajú sa do neho plnivá, penivá, vonné látky, farbivá a podobne. Nakoniec sa mydlo spracuje liatím a lisovaním do foriem.

Veľký priemyselný význam má hydrolýza makromolekulových prírodných látok. Hydrolyzujú sa bielkoviny, škrob, glykogén, celulóza, tuky, vosky, glykozidy a podobne. Hydrolýzou škrobu získavame dextríny a glukózu. Dextríny sa uplatňujú pri apretúre tkanín, pri zahusťovaní textilných farbív, ako náhrada arabskej gummy a podobne. Hydrolýzou škrobu vzniká glukóza vo forme sirupu, ktorý sa používa napríklad na výrobu etanolu, vitamínu C, čiže ako východisková látka pri biochemických výrobách. Hydrolýza prírodných látok sa uskutočňuje za katalytického účinku buď minerálnych kyselín alebo enzýmov.

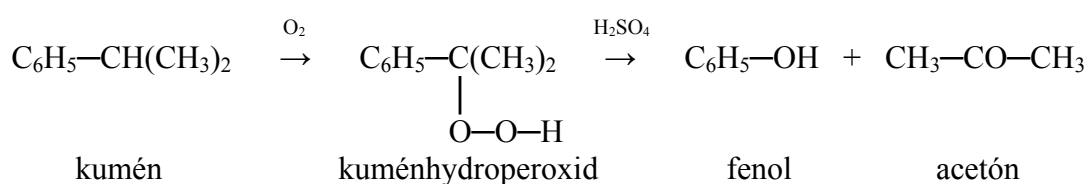
#### 9.4.8 Oxidácia

Oxidáciou označujeme vo všeobecnosti premenu organických zlúčenín pomocou oxidačných činidiel. Často je sprevádzaná zvýšením počtu atómov kyslíka, prípadne znížením počtu atómov vodíka. Ide o proces, ktorý patrí v organickej technológii medzi najvýznamnejšie. Oxidácie delíme na:

- úplné, kedy dochádza k oxidácii organickej látky až na oxid uhličitý a vodu za vývoja veľkého množstva tepla (energetické využitie palív, výbušniny),
- neúplné, kedy sú produktom oxidácie rôzne organické zlúčeniny.

Ako oxidačné činidlá sa používajú najmä vzduch, kyslík, ďalej kyselina dusičná a v ostatnom čase aj organické peroxidy. Pre niektoré špeciálne malotonážne chemikálie sa používajú ako oxidačné činidlá manganistany, oxid chrómový alebo dichrómán, prípadne peroxidy niektorých kovov. Všetky oxidácie sú exotermické reakcie.

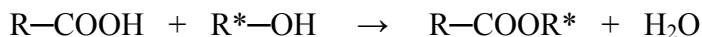
Veľmi efektívnou oxidačnou reakciou je napr. výroba fenolu a acetónu oxidáciou izopropylbenzénu (kuménu) vzdušným kyslíkom:



Reakcia sa uskutočňuje v kvapalnej fáze pri teplote 80 °C a tlaku 0,4 MPa. Oxiduje sa kyslíkom alebo zmesou kyslíka a vodnej pary v emulzii kuménu a zriedeného vodného roztoku hydroxidu sodného. Pri dosiahnutí asi 30 % obsahu kuménhydroperoxidu sa oxidácia prerušuje. Potom sa reakčná zmes zahusťuje odparovaním na koncentráciu peroxidu 70 až 90 % a pridáva sa kyselina sírová. Kuménhydroperoxid sa v kyslom prostredí rozloží na fenol a acetón. Obidva produkty sa z reakčnej zmesi nakoniec izolujú destiláciou. Výroba je veľmi jednoduchá, robí sa pri miernych teplotách a v jednoduchom zariadení, nie je potrebný katalyzátor, okrem kuménu a kyslíka sa nespotrebovávajú žiadne ďalšie suroviny. Kumén je ľahko dostupná zlúčenina – je produktom spracovania ropy.

### 9.4.9 Esterifikácia

Pri esterifikácii sa nahradzuje vodík v alkohole acylovou skupinou, pričom hlavným produktom je ester. Reakciu vo všeobecnosti opisuje rovnica:



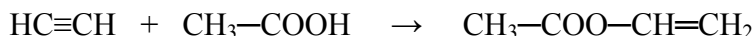
Prakticky možno esterifikáciu uskutočniť viacerými postupmi: priamou reakciou alkoholu s kyselinou (organickou i minerálnou), preesterifikáciou (alkoholýzou), čiže výmenou zvyšku jedného alkoholu za zvyšok iného alkoholu, pôsobením anhydridov mono- aj dikarboxylových kyselín na alkoholy, pôsobením kyseliny na acetylén.

Reakcia je katalyzovaná obvykle minerálnymi kyselinami, prípadne i inými katalyzátormi, napríklad octanom zinočnatým pri výrobe vinylacetátu. Esterifikačné reakcie sú vratné, a preto sa v záujme väčšieho výťažku snažíme rušiť ustáľovanú rovnováhu. Pre posun rovnováhy v smere vzniku esteru sa používa buď nadbytok jednej z reagujúcich zložiek, prípadne sa robí plynulým odvádzaním jedného z produktov – či už vody alebo esteru. V menších výrobách sa esterifikuje v duplikátoroch s chladiacim hadom a miešadlom, pri väčších vyrábaných objemoch sa pracuje v kontinuálnych zariadeniach, ako sú napríklad destilačné kolóny, v ktorých súčasne dochádza k oddestilovaniu produktov.

Takto sa vyrába napríklad etylester kyseliny octovej priamou reakciou kyseliny octovej s etanolom, katalyzovanou kyselinou sírovou. Z hlavy kolóny odchádza ako destilát ternárna zmes ester–etanol–voda, ktorá sa po zriedení vodou rozdelí na svoje zložky. Spotrebovaná kyselina octová a etanol sa v rektifikačnej kolóne nepretržite dopĺňajú. Kyselina sírová ako katalyzátor sa nespotrebováva, a preto ju netreba dopĺňať. Etylester kyseliny octovej sa používa ako výborné rozpúšťadlo predovšetkým v priemysle náterových hmôt. Na tento účel sa vyrábajú aj estery vyšších alkoholov s kyselinou octovou, predovšetkým butylester, ktorý má ešte väčšiu rozpúšťaciu schopnosť ako etylester a je menej prchavý.

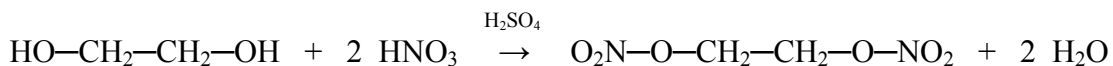
Preesterifikácia sa využíva napríklad pri výrobe polyesterových vlákien na báze kyseliny tereftalovej. Postupom ich výroby sa zaoberá kapitola 9.4.11.3. venovaná výrobe vybraných makromolekulových látok.

Výroba vinylacetátu sa uskutočňuje pôsobením kyseliny octovej na acetylén v prítomnosti katalyzátora octanu zinočnatého, ktorý je nanosený na aktívnom uhlí:



Výroba je kontinuálna. Reakčná zmes acetylénu a kyseliny octovej v mólovom pomere 6:1 sa získava prebublávaním acetylénu cez kyselinu octovú. Zahreje sa na 180 °C a plynulo sa vedie do rúrkového reaktora vyplneného katalyzátorom. Zreagovaná zmes sa ochladí na 6 °C a v separátore sa odstráni acetylén, ktorý sa vracia do výroby. Kondenzát vznikajúci v separátore obsahuje asi 45 % vinylacetátu, 50 % kyseliny octovej, zvyšok je acetaldehyd a iné vedľajšie produkty. Kondenzát prechádza odplynovacou kolónou, kde sa odstraňuje rozpustený acetón a oddestilováva sa voda v podobe binárnej zmesi s vinyl-esterom. Surový vinylester odteká do rektifikačnej kolóny, odkiaľ sa odoberá ako hotový výrobok. Destilačný zvyšok sa vedie do regeneračnej kolóny, kde sa získava kyselina octová, ktorá sa tiež vracia do procesu.

Na esterifikáciu alkoholov možno použiť i minerálne kyseliny. V tomto prípade netreba používať katalyzátor. Príkladom takejto výroby je esterifikácia etándiolu (etylén-glykolu) kyselinou dusičnou za vzniku etándioldinitrátu („nitroglykolu“), ktorý sa používa ako priemyselná výbušnina:



Reakcia sa uskutočňuje nitračnou zmesou (v tomto prípade esterifikačnou zmesou), čiže zmesou 40 % kyseliny dusičnej a 60 % kyseliny sírovej, ktorá tu pôsobí ako katalyzátor i ako činidlo viažuce vznikajúcu vodu. Reakcia sa uskutočňuje v kontinuálne pracujúcich zariadeniach, ktoré zabezpečujú, že v reakčnej časti zariadenia je vždy iba malé množstvo produktu, čo je dôležitý parameter predovšetkým z hľadiska bezpečnosti prevádzky. Zariadenie – nitrátor z nehrdzavejúcej ocele má tvar rúry so zabudovaným propelerovým miešadlom a rúrkovým chladičom. Reakčná teplota sa udržiava na hodnote 30 °C. Etándiol sa zmiešava s nitračnou zmesou na jemnú emulziu. Reakčná zmes vystupuje nahor a z hlavy reaktora odchádza do separátorov, kde sa ťažší produkt usadzuje na dne ako olejovitá kvapalina. Premýva sa vodou a neutralizuje zriedeným roztokom sódy. Podobným spôsobom sa vyrába i propántrioltrinitrát („nitroglycerín“). Vyrobený etándioldinitrát sa okamžite spracováva na výbušninu dynamit, čo je vlastne etándioldinitrát zmiešaný s pórovitým materiálom (hlinky, kremelina, drevené piliny a pod.).

#### 9.4.10 Hydrogenácia

Hydrogenácia je proces pôsobenia vodíka na organické zlúčeniny. Možno ju rozdeliť na tri typy:

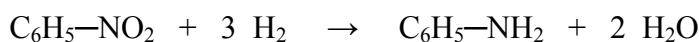
- adícia vodíka na násobné väzby (C=C, C≡C, C=O, C=NH, C≡N atď.),
- pôsobenie vodíka, pri ktorom sa odštiepuje z molekuly organickej látky heteroatóm, pričom vzniká voda, sulfán, amoniak alebo iná látka neobsahujúca uhlík (napr. hydrogenačná rafinácia ropy),
- deštrukčná hydrogenácia, takzvaná hydrogenolýza, pri ktorej sa štiepia väzby medzi uhlíkmi (napr. hydrogenačné krakovanie ropy).

Hydrogenácia je typickým katalytickým procesom, ktorý bez prítomnosti katalyzátorov nemožno uskutočniť. Používajú sa väčšinou heterogénne katalyzátory, a to buď kovy, resp. ich oxidy a sulfidy, ktoré sa vyznačujú rozličnou katalytickou aktivitou a citlivosťou na katalytické jedy.

Hydrogenácia dvojitej väzby nižších alkénov prebieha ľahko a produktom sú zodpovedajúce alkány. Pracuje sa pri normálnom tlaku s katalyzátorom niklom. Prchavé látky sa hydrogenujú v plynnej fáze, reakcia prebieha pri teplote 100 až 200 °C. Vyššie alkény, ktoré nie sú dostatočne prchavé, sa zvyčajne hydrogenujú v kvapalnom stave. Reakcia prebieha pri teplote 150 °C a tlaku až 10 MPa.

Hydrogenačné reakcie tvoria základ mnohých priemyselných výrob. Niektoré z nich sme už spomínali v predchádzajúcich kapitolách, napríklad hydrogenačné krakovanie a hydrogenačná rafinácia ropy, výroba aminobenzénu (anilínu) z nitrobenzénu jeho redukciou vodíkom.

Pri výrobe aminobenzénu je redukovačom vodík v stave zrodu, ktorý sa priamo v reakčnej zmesi pripravuje reakciou neušľachtitého kovu (železa, zinku alebo cínu) s kyselinou chlorovodíkovou:



Pri novšom postupe sa nitrobenzén zahriaty na teplotu 200 °C mieša s predhriatym vodíkom a zmes sa vedie do reaktora s katalyzátorom, ktorým je meď nanosená na kremičitane sodnom. Aminobenzén sa oddeľuje v separátore a dočisťuje sa destiláciou.

Dôležité využitie má hydrogenácia i pri spracovaní tukov, pri ich takzvanom stužovaní. Rastlinné a niektoré živočíšne tuky obsahujúce vo svojej molekule nenasýtenú masťnú kyselinu sú tekuté, teda oleje. Prítomnosť násobných väzieb v molekulách tukov zhoršuje ich kvalitu z hľadiska ich využitia v potravinárskom aj mydlárskom priemysle. Preto sa oleje menia hydrogenáciou na nasýtené zlúčeniny, ktoré majú za normálnej teploty tuhé skupenstvo. Napríklad triacylglyceroly kyseliny olejovej, linolovej a linolénovej sa hydrogenáciou menia na triacylglyceroly kyseliny stearovej. Hydrogenácia sa uskutočňuje pri teplote 100 až 250 °C pri miernom pretlaku (do 1 400 kPa). Ako katalyzátor sa používa kovový nikel v rôznych formách – práškový voľne nasypaný alebo nanosený na nosiči, či kompaktný v podobe sieťky. Volia sa mierne reakčné podmienky, aby sa neporušila štruktúra tukov a zachovali sa ich chuťové vlastnosti. Hydrogenačné aparátúry majú rôzne konštrukcie. Líšia sa v princípe tým, že pri jednom type sa katalyzátor rozptyľuje v oleji vírivým miešaním (práškový), v druhom type cirkuluje olej cez pevne uložený katalyzátor (nanosený na nosiči, sieťkový). V oboch prípadoch sa olej vyhrieva na reakčnú teplotu a nasycuje plynným vodíkom. Zariadenia pracujú väčšinou nepretržite.

#### 9.4.11 Makromolekulové látky

Makromolekulové látky tvoria vysokomolekulové polymérne systémy – *makromolekuly* s veľkou relatívnou molekulovou hmotnosťou, ktoré možno formovať teplom, tlakom alebo ich kombináciou na ľubovoľný tvar. Začiatok štúdia makromolekulových látok siaha približne do dvadsiatich rokov dvadsiateho storočia. Zistili sa súvislosti medzi štruktúrou a vlastnosťami týchto látok a vypracovali sa postupy ich výroby, ktorá v súčasnosti patrí medzi najdôležitejšie výrobné odvetvia organickej technológie.

Makromolekula sa skladá z veľkého počtu jednoduchých molekúl navzájom viazaných chemickými väzbami. Za makromolekulovú považujeme každú zlúčeninu, ktorej molekula obsahuje najmenej 1 000 atómov a má rozmer aspoň 10 nm. Prírodné makromolekulové látky (celulóza, kaučuk) majú relatívnu molekulovú hmotnosť asi 500 000, syntetické polymérne látky 50 000 až 1 000 000, syntetické polykondenzáty 10 000 až 30 000.

Makromolekulové látky možno podľa pôvodu rozdeliť na dve veľké skupiny:

- makromolekulové látky vyrobené chemickým spracovaním prírodných polymérov, tzv. *modifikované prírodné polyméry*,
- makromolekulové látky *vyrobené polyreakciami* (polymerizáciou, polyadíciou, polykondenzáciou).

Vlastnosti makromolekulových látok závisia od rozličných faktorov. Patrí medzi ne napríklad stupeň polymerizácie, tvar alebo štruktúra makromolekúl. Podľa tvaru rozlišujeme makromolekuly:

- *lineárne (reťazcové)*, ktoré sú jednorozmerné, rastú len do dĺžky; takýto tvar majú napríklad makromolekuly polyetylénu a polyvinylchloridu,
- *sieťované (rozvetvené)*, v ktorých sú medzi lineárnymi reťazcami vytvorené priečne väzby, sú teda dvojrozmerné, napríklad vulkanizovaný kaučuk, kde sú lineárne uhlíkovodíkové reťazce spojené sírnymi mostíkmi,
- *priestorové*, ktoré sú trojrozmerné, napríklad fenoplasty.

Ďalší faktor, ktorý ovplyvňuje vlastnosti makromolekúl, je charakter ich väzieb. Okrem kovalentných väzieb sa v nich môžu nachádzať aj vodíkové väzby, ktoré výrazne menia správanie sa makromolekulových látok, napríklad spôsobujú nerozpustnosť celulózy, zvýšenú pevnosť orientovaného syntetického vlákna a podobne.

#### 9.4.11.1 Mechanizmy tvorby makromolekulových látok

Makromolekulové látky vznikajú polyreakciami, podmienkou priebehu ktorých je prítomnosť násobnej väzby alebo dvoch reaktívnych funkčných skupín v molekulách reagujúcich východiskových látok (monomérov). Makromolekulové látky sa vyrábajú tromi spôsobmi:

- polykondenzáciou,
- polymerizáciou,
- polyadíciou.

*Polykondenzácia* je vlastne mnohonásobná kondenzácia. Východiskové monoméry musia mať aspoň dve funkčné skupiny, aby sa kondenzačná reakcia mohla opakovať. Pri kondenzácii reagujú monoméry za vzniku väčšej molekuly, pričom sa uvoľňuje vedľajší reakčný produkt – malá jednoduchá molekula (voda, chlorovodík, amoniak, alkohol a pod.). V sústave sa ustáľuje rovnováha, a preto treba počas reakcie neustále odvádzať vznikajúci vedľajší produkt. Keďže vysoko viskózne reakčné prostredie spôsobuje, že isté množstvo vedľajšieho produktu v reakčnej zmesi vždy zostáva, polykondenzáty majú menšiu priemernú relatívnu molekulovú hmotnosť ako polyméry. Polykondenzačné reakcie sa dajú ľahšie ovplyvňovať ako polymerizačné.

*Polymerizácii* podliehajú zlúčeniny, ktoré obsahujú aspoň jednu dvojitú väzbu. Je to polyreakcia, pri ktorej vznikajú makromolekuly (polyméry) postupnou adíciou veľkého počtu monomérov, pričom nevzniká žiaden vedľajší produkt. Polymerizovať môžu rovnaké alebo rozličné monoméry. Ak sa na výrobu polyméru používajú dva rôzne monoméry, hovoríme o *kopolymerizácii*, produkt sa nazýva *kopolymér*. Na rozdiel od polykondenzácie, ktorá je rovnovážnou reakciou, polymerizácia je reťazová reakcia. Po iniciovaní prebieha samovoľne, a to tak dlho, kým reagujúca makromolekula nestratí svoju aktivitu.

Vznik makromolekuly pri polymerizácii prebieha v troch stupňoch:

1. *Iniciácia* (aktivácia molekúl), pri ktorej nastane štiepenie násobnej väzby monoméru. Iniciácia monoméru sa uskutočňuje tepelnou energiou (termicky), ožiarením (fotochemicky) alebo pomocou iniciátorov (chemicky), napríklad peroxidov, alkalických kovov a podobne. Podľa použitého iniciátora rozdeľujeme polymerizačné reakcie na radikálové alebo iónové, iónové môžu byť kationové a aniónové. Radikálovú polymerizáciu vyvolávajú peroxidy (peroxid vodíka, organické peroxidy, dibenzoylperoxid, peroxosírany), ktoré sa ľahko štiepia na radikály. Vzniknutý radikál potom homolyticky rozštiepi násobnú väzbu v molekule monoméru, čím iniciuje polymerizáciu. Kationovú polymerizáciu vyvolávajú elektrofilné molekuly, napríklad chlorid hlinitý, fluorid boritý, kyselina sírová a podobne. Aniónovú polymerizáciu vyvolávajú nukleofilné zlúčeniny, ktoré sú charakteristické voľným elektrónovým párom, napríklad alkalické kovy, ich hydridy, amidy, organokovové zlúčeniny a podobne.
2. *Propagácia* (rast reťazca), pri ktorom aktivované molekuly monoméru reagujú navzájom za vzniku makromolekulového produktu.

3. *Terminácia* (ukončenie reťazca). V tomto stupni polymerizačnej reakcie nastáva dezaktivácia reagujúcej molekuly buď vzájomným zreagovaním dvoch narastajúcich makromolekúl alebo zrážkou s nečistotou, prípadne na stene nádoby.

Pri *polyadícii* reagujú navzájom molekuly dvoch rôznych monomérov, z ktorých jeden obsahuje násobnú väzbu a druhý funkčnú skupinu. Reakcia je vlastne stupňovitá adícia, pri ktorej sa molekula monoméru s funkčnou skupinou aduje na násobnú väzbu molekuly druhého monoméru. Počas reakcie nevzniká žiaden vedľajší produkt.

#### 9.4.11.2 Výroba a spracovanie makromolekulových látok

Polymerizácia sa prakticky realizuje viacerými spôsobmi. Môže sa uskutočňovať v bloku, v roztoku, v suspenzii, v emulzii a ako takzvaná kanálová polymerizácia.

*Polymerizácia v bloku* sa uskutočňuje polymerizáciou čistého kvapalného monoméru bez použitia rozpúšťadla. Ako iniciátor sa používa organický peroxid. V priebehu polymerizácie celý monomér stuhne na jednoliaty blok. Tento je málo vodivý, takže reakčné teplo sa ťažko odvádza, čo má vplyv na kvalitu polyméru. Uvedený spôsob sa hodí iba na výrobu tenších platní.

Výhodou *polymerizácie v roztoku* je ľahké odvádzanie reakčného tepla. Vznikajú pri tom však pomerne malé molekuly polyméru v dôsledku prenosu radikálu na molekuly rozpúšťadla. Používajú sa pri tom buď rozpúšťadlá, v ktorých sa rozpúšťa monomér aj polymér (polymér sa nevylúči, ale zostane už rozpustený v roztoku, ktorý sa môže priamo použiť) alebo rozpúšťadlá rozpúšťajúce iba monomér (polymér sa potom vylučuje v podobe prášku).

*Polymerizácia v emulzii* sa používa najčastejšie. Podobne ako v predchádzajúcom prípade dochádza k rýchlemu odvodu reakčného tepla. Monomér sa rozmieša v kvapaline, do ktorej bol pridaný emulgátor, na jemnú emulziu. Potom sa do emulzie pridá iniciátor a polymér sa vylúči ako veľmi jemná zrazenina.

Pri *polymerizácii* uskutočňovanej *v suspenzii* (tzv. *perličkovej*) sa tuhý monomér disperguje v kvapaline vo forme malých kvapôčok. Potom sa vyvolá polymerizačná reakcia účinkom iniciátora rozpusteného v disperznej kvapaline a polymér sa vylúči vo forme malých guľôčok.

*Kanálová polymerizácia* využíva niektoré kryštalické látky, ktoré majú vo svojej kryštálovej štruktúre systém kanálikov (napríklad močovina). Tieto kanáliky sa vyplnia molekulami monoméru, ktoré v prítomnosti iniciátora polymerizujú na makromolekuly s veľmi pravidelnou štruktúrou. Pomocná kryštalická látka sa potom rozpustí vo vode.

Po výrobe polymérnej zlúčeniny sa makromolekulová látka ďalej spracováva na finálny produkt alebo medziprodukt pre ďalšie spracovanie. Vlastnosti polyméru určujú postup spracovania. Termoplastické látky (*termoplasty*), ktoré vplyvom teploty mäknú, sa dajú formovať po zahriatí, keď prejdú do plastického, prípadne až tekutého stavu. Po vytvarovaní a vychladnutí opäť stvrdnú a zachovávajú si svoj tvar i chemické zloženie. Termoplasty patria medzi polyméry s lineárnymi makromolekulami. *Termosety* sú látky, ktoré sa účinkom zvýšenej teploty vytvrďujú. Pri zahrievaní spočiatku prechádzajú do plastického stavu, ale ďalším zahrievaním stvrdnú a stávajú netaviteľné. Spôsobuje to vznik zosieťovaných a priestorových makromolekúl.

Termoplasty sa môžu spracovávať striekaním do formy (tekuté) alebo lisovaním (zmäknuté). Termosety sa spracovávajú predovšetkým lisovaním do foriem pod tlakom 30 MPa, pričom forma sa vyhrieva asi na 160 °C. Ďalšia možnosť je vytlačenie zohriatej

suroviny cez tvarovaci hubicu s rozličným profilom (tyč, rúra, pásy a pod.). Hrubé fólie (podlahoviny) sa vyrábajú ťahaním, prípadne valcovaním. Tenké fólie sa vyrábajú z roztažených polymérov tak, že tavenina sa pretláča cez kruhovú štrbinu do ktorej sa fúka vzduch, čím vznikne tzv. rukáv. Rukáv sa spracováva na vrecúška zváraním. Vláknotvorné polyméry sa tvarujú na vlákna pretláčaním cez jemné otvory buď do zrážacieho kúpeľa alebo v prípade termoplastu sa vytiahnuté vlákno iba ochladí. Hotové výrobky z plastov prechádzajú ešte mechanickou úpravou, pričom termoplasty sa opracovávajú ľahšie ako termosety.

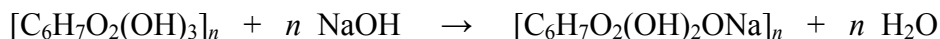
#### 9.4.11.3 Výrobné postupy vybraných makromolekulových látok

##### *Viskózové vlákna*

Viskózové vlákna patria medzi modifikované prírodné polymérne vlákna získané chemickou úpravou prírodných makromolekúl celulózy. Celulóza je prírodný polymér zložený z glukózových jednotiek, ktoré tvoria lineárne makromolekuly. V prírode je najčistejšou celulózou vlákno bavlny (90 %), no najdostupnejším zdrojom je drevo, ktoré obsahuje asi 50 % celulózy. Na izolovanie čistej celulózy z dreva sa používa niekoľko metód, najčastejšie používaný je tzv. sulfitový spôsob. Makromolekuly celulózy získané z dreva však nemajú dostatočnú dĺžku na to, aby sa dali priamo spracovať spriadaním.

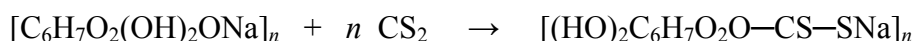
Pri výrobe viskózových vlákien sa celulóza upravuje do stavu, v ktorom sa z nej dajú vytiahnuť vlákna vhodné na spriadanie. Celulóza je však vo všetkých známych rozpúšťadlách nerozpustná. Rozpustné sú iba jej deriváty – estery alebo étery. Pri výrobe viskózy sa premení celulóza na rozpustný ester, tzv. xantogénan celulózy.

Používa sa pri tom sulfitová celulóza vylisovaná do hárkov rozmerov približne 1 x 1 m, hrubých asi 4 mm. Prvým stupňom výroby je výroba alkaliceľulózy, pri ktorej sa celulózové hárky ponárajú do 18 % roztoku hydroxidu sodného pri teplote 20 °C na 1 až 2 hodiny. Reagujú pri tom voľné hydroxylové skupiny nachádzajúce sa v molekulách glukózy:



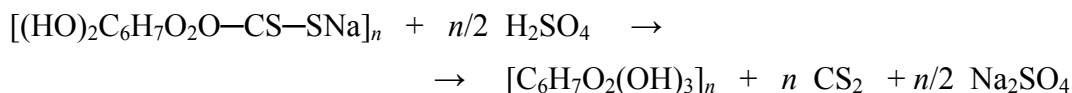
Dostatočne dlhým máčaním celulózy v roztoku hydroxidu sodného možno všetky atómy vodíka hydroxylových skupín celulózy nahradiť atómom sodíka. Zo vzniknutého alkoholátu (alkaliceľulózy) sa po reakcii odstráni roztok hydroxidu sodného lisovním. Alkaliceľulóza sa rozvlákni a podrobí sa takzvanému predzrievaniu v predzrievacích bubnoch. Účelom predzrievania je čiastočne degradovať (depolymerizovať) makromolekuly alkaliceľulózy, aby sa z nej mohol pripraviť roztok potrebnej viskozity. Kratšie molekuly dávajú menej viskózny roztok. Predzrievanie prebieha v otáčavých bubnoch pri teplote 30 až 40 °C počas asi 30 hodín. Obsah bubna sa prevzdušňuje a vplyvom vzdušného kyslíka nastáva oxidačné štiepenie, a tým skracovanie makromolekúl a znižovanie ich polymerizačného stupňa.

V ďalšom stupni sa alkaliceľulóza podrobuje sulfidácii, pri ktorej sa na ňu pôsobí sírouhlíkom pri teplote 20 až 25 °C asi 3 hodiny. Pôvodne biela alkaliceľulóza sa mení na oranžovo sfarbený xantogénan celulózy:



Xantogénan celulózy je sodná soľ kyseliny celulózo-xantogénovej a je rozpustný vo vode. V procese výroby viskózových vlákien sa rozpúšťa v 4 % roztoku hydroxidu sodného na hustý žltohnedý roztok – viskózu. Viskóza sa nechá zrieť 3 až 4 dni pri teplote 10 až 20 °C vo vákuu (aby sa odstránili vzduchové bubliny). Pred zvlákňovaním sa viskóza ešte prečistí filtráciou na kalolisoch. Čistá viskóza sa potom pretláča cez hubice s jemnými otvormi do zrážacieho kúpeľa. Hubice sú zhotovené z platiny alebo zliatiny zlata a platiny. Pre výrobu

viskózového hodvábu majú asi 60 otvorov s priemerom 0,07 až 0,09 mm, pre kordové vlákno (na výrobu pneumatík) obsahujú 300 až 1 000 otvorov a pre viskózovú striž sú hubice jemnejšie a počet otvorov majú až 3 600. Zrážací kúpeľ obsahuje 10 % kyseliny sírovej, 20 až 22 % síranu sodného a 1 % síranu zinočnatého. V kyslom prostredí zrážacieho kúpeľa pri teplote 40 až 50 °C sa xantogénan celulózy rozkladá a prebieha zrážanie (koagulácia) regenerovanej celulózy vo forme dlhých vlákien.

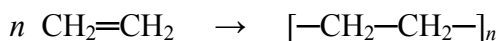


Po vyzrážaní sa vlákno napína a predlžuje, čím nastáva orientácia makromolekúl rovnobežne so smerom jeho napínania. Tým sa vlákno stáva pevnejšie a pružnejšie. Vlákno sa ešte vypiera, povrchovo upravuje avivážou a suší, čím získame viskózový hodváb. Viskózové vlákno je lesklé a dá sa dobre farbiť.

Ak sa viskóza pretláča do zrážacieho kúpeľa cez úzku štrbinu, nastáva regenerácia celulózy vo forme fólie a získava sa *celofán*. Ďalšie spracovanie je podobné ako pri vláknach. Celofán prechádza ešte glycerínovým kúpeľom, čím zmäkne a získava ohybnosť.

### *Polyetylén*

Podľa štruktúry patrí polyetylén k najjednoduchším makromolekulovým látkam. Vyrába sa polymerizáciou etylénu, pričom vznikajú reťazce s rozličnou relatívnou molekulovou hmotnosťou:



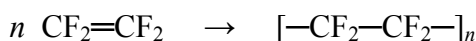
Polyméry s najnižším polymerizačným stupňom sú plynné (butén) až kvapalné (mazacie oleje) a najvyššie polyméry sú tuhé plastické látky. Na polymerizáciu sa používa veľmi čistý etylén.

Polymerizuje sa dvoma spôsobmi: pri vysokom tlaku (tzv. vysokotlakový polyetylén) alebo pri normálnom tlaku (tzv. nízkotlakový polyetylén). Pri prvom spôsobe sa používa tlak 150 až 200 MPa a teplota asi 200 °C, malé množstvo kyslíka alebo peroxidov (napr. dibenzoylperoxidu) pôsobí ako iniciátor. Takto vyrobený polymér má priemernú relatívnu molekulovú hmotnosť asi 50 000. Pri druhom spôsobe polymerizácia prebieha pri normálnom tlaku a teplote 50 až 70 °C za prítomnosti Zieglerovho katalyzátora (trietylhlínik aktivovaný chloridom titaničitým). Zieglerov katalyzátor umožňuje vyrobiť polyméry s veľkou relatívnou molekulovou hmotnosťou (až 3 000 000). Polyetylén vyrobený pri normálnom tlaku má lineárnu štruktúru, kým vyrobený pri vysokom tlaku je čiastočne zosieťovaný. Nevýhodou prvého je pomerne rýchle starnutie (degradácia).

Polyetylén je termoplast s teplotou topenia asi 110 °C, má výborné dielektrické vlastnosti, preto sa používa v elektrotechnike ako izolačný materiál. Výrobky majú široké použitie, predovšetkým fólie ako obalový materiál, na výrobu vodovodných potrubí a iné. Kvapalné polyméry sa uplatňujú ako mazacie oleje, náterové hmoty a na impregnáciu rôznych látok.

### *Polytetrafluóretylén (teflón)*

Vyrába sa polymerizáciou tetrafluóretylénu pri teplote asi 60 °C a tlaku 3 až 7 MPa v prítomnosti dusičnanu strieborného alebo peroxidov. Vzniká polymér s podobnou štruktúrou, ako má polyetylén:

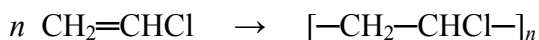




Je to biela látka, chemicky i tepelne veľmi odolná. Dobre odoláva účinku takmer všetkých anorganických aj organických zlúčenín, tepelne je odolný od  $-70$  do  $200$  °C, pri teplote vyššie  $300$  °C mäkne a pri teplote asi  $450$  °C sa termicky rozkladá. Je nehorľavý. Vzhľadom na svoje vlastnosti sa polytetrafluóretylén používa ako izolačný materiál na špeciálne účely v elektrotechnike a v chemickom priemysle, na výrobu tesnení do chemických reaktorov, na antiadhéznú úpravu povrchu kuchynského riadu a podobne.

### *Polyvinylchlorid*

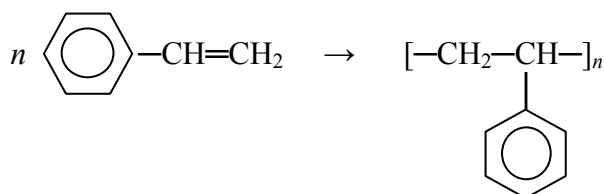
Polyvinylchlorid (PVC) je jeden z najrozšírenejších plastov. Polymerizáciou východiskového monoméru vinylchloridu sa získava polymér s lineárnym reťazcom:



Polymerizácia sa uskutočňuje vo vodnej emulzii v prítomnosti peroxidu ako iniciátora. Zmes sa zahreje na teplotu  $40$  až  $45$  °C a keďže ide o exotermickú reakciu, treba reakčnú teplotu počas polymerizácie udržiavať na požadovanej hodnote chladením. Pracovný tlak je  $0,5$  až  $0,8$  MPa. Vzniknutý polymér sa izoluje sušením v sušiarňach, v ktorých sa rozprašuje proti prúdu horúceho vzduchu. Získa sa tak biely prášok polyvinylchloridu, ktorý možno bez zmäkčovadiel spracovávať na tvrdý produkt, tzv. novodur (napr. rúry, tyče, platne, vodoinštalčný materiál, rámy okien) alebo použitím zmäkčovadiel na ľubovoľne zmäkčený materiál, tzv. novoplast (napr. podlahové krytiny, hadice, zátky, nepremokavé plášte, fólie, obuv). Polyvinylchlorid je termoplast a možno ho zvätať pomocou horúceho vzduchu a tyčinky z PVC.

### *Polystyrén*

Vyrába sa polymerizáciou vinylbenzénu (styrénu):

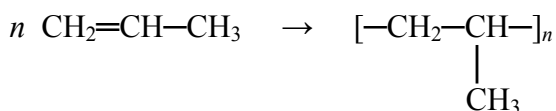


Čistý styrén sa spracováva polymerizáciou v bloku, v emulzii alebo v roztoku s použitím peroxidov ako iniciátorov. Polymerizácia sa iniciuje aj osvetlením alebo zohriatím. Blokovaná polymerizácia prebieha postupne pri teplote  $150$  až  $220$  °C. Vznikajúci polymér má relatívnu molekulovú hmotnosť  $60\,000$  a používa sa na výrobu lakov. Polymér s vyššou relatívnou molekulovou hmotnosťou sa izoluje v tuhej forme ako granulát, ktorý sa spracováva ďalej bežnými spôsobmi.

Je to priehľadná, bezfarebná termoplastická látka, ktorá má výborné izolačné vlastnosti. Dá sa veľmi dobre striekať, takže z neho možno vyrábať aj zložité súčiastky. Fólie polystyrénu sa používajú v obalovej technike. Penový polystyrén je veľmi ľahký, má nízku tepelnú vodivosť, je odolný proti vlhkosti a plesniam a používa sa preto ako tepelný a zvukový izolátor v stavebníctve a v chladiarenskej technike.

### *Polypropylén*

Vzniká polymerizačnou reakciou monoméru propénu:



Polypropylén je prvý priemyselne vyrábaný polymér, pri výrobe ktorého sa zvládlo priestorové usporiadanie monomérnych jednotiek v reťazci v priebehu polymerizácie, a tým sa položili základy nového odvetvia makromolekulovej chémie – *stereošpecifickej polymerizácie*. Touto metódou možno dnes pripraviť veľký počet rôznych druhov *stereoregulárnych polymérov*. K objavu prípravy týchto polymérov došlo pri riešení nízkotlakovej polymerizácie etylénu s použitím Zieglerovho katalyzátora. Použitie tohto katalytického systému dalo podnet na podrobné štúdium heterogénnej polymerizácie. Zistilo sa, že použitie tuhej fázy katalyzátora umožňuje polymerizovať etylén a propén na lineárne vysokomolekulové polyméry pri nízkom tlaku. Monomér a organokovová zložka sa adsorbujú na povrchu tuhej fázy, čím sa dosiahne orientácia každého monoméru pred jeho pripojením k narastajúcemu reťazcu.

Podľa podmienok polymerizácie môže mať polypropylén rôznu štruktúru podmienenú rozličným typom usporiadania a rozdielnou pravidelnosťou polohy metylovej skupiny vzhľadom na uhlíkový reťazec polyméru. Podľa toho sú možné tri štruktúry:

- *izotaktická* – všetky skupiny  $-\text{CH}_3$  sú na tej istej strane reťazca, a to pod alebo nad rovinou, v ktorej ležia atómy uhlíka základného reťazca,
- *syndiotaktická* – skupiny  $-\text{CH}_3$  sú usporiadané pravidelne, striedavo nad a pod rovinou základného reťazca. Pri týchto štruktúrach sú možné rôzne nepravidelnosti priestorového usporiadania,
- *ataktická* – extrémny prípad neusporiadania skupín  $-\text{CH}_3$ .

Jednotlivé stereoizoméry (izotaktické, syndiotaktické a ataktické), ktoré možno pripraviť z toho istého monoméru, sa svojimi fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami do značnej miery líšia. Napríklad ataktický polypropylén má teplotu topenia asi  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , izotaktický  $160$  až  $170\text{ }^\circ\text{C}$  a na rozdiel od ataktického polypropylénu je rozpustný len v niektorých rozpúšťadlách, a to iba pri teplotách nad  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Najlepšie vlastnosti má izotaktický polypropylén.

Na výrobu polymérov so stereoregulárnou štruktúrou sa používajú v podstate dva postupy:

- polymerizácia v prítomnosti heterogénnych katalyzátorov, pričom vznikajú izotaktické polyméry. Rozhodujúci vplyv na izotaktické usporiadanie má povrch použitého tuhého katalyzátora a adsorpčné procesy na ňom. Na povrchu tuhého katalyzátora (chloridu titanitého) nastane jeho interakcia s ostatnými zložkami sústavy (monomérom propénom a organokovovou zlúčeninou trialkylhlinikom). Adsorpcia vedie k tvorbe polymerizačných aktívnych centier, čím sa utvárajú podmienky na to, aby prebiehala opakovaná, *stereo* usmernená adícia monoméru na rastúcu makromolekulu,
- polymerizácia v homogénnom prostredí, pričom vznikajú polyméry väčšinou syndiotaktickej štruktúry.

Izotaktický polypropylén sa vyrába polymerizáciou propénu v prítomnosti *stereošpecifického* katalyzátora. Polymerizácia sa uskutočňuje v autokláve pri tlaku do  $3\text{ MPa}$  a pri teplote asi  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Okrem propénu a katalyzátora je prítomný heptán ako rozpúšťadlo. Vznikajúca suspenzia polyméru sa prefiltruje, polymér sa vypiera vodnou parou a suší sa.

### *Syntetický kaučuk*

Pri výrobe syntetického kaučuku sa vychádza predovšetkým z butadiénu alebo jeho derivátov 2-metylbuta-1,3-diénu (izoprénu) a 2-chlórbuta-1,3-diénu (chloroprénu) ako monomérov.

Polymerizácia butadiénu sa môže uskutočňovať v bloku i v emulzii. Pri blokovom postupe spôsobuje nerovnomerný odvod reakčného tepla veľké rozdiely v hodnote relatívnej molekulovej hmotnosti získaného polyméru. Reakcia je iniciovaná kovovým sodíkom. Je to príklad aniónovej polymerizácie, pri ktorej sodík odovzdáva svoj valenčný elektrón molekule butadiénu. Tá sa tým aktivuje a získava náboj, čiže vzniká anión. Butadiénový anión, ktorý je nestály, má snahu stabilizovať sa adíciou ďalších molekúl butadiénu. Pracuje sa pri teplote do 80 °C a tlaku 0,1 MPa. Pri nižšej teplote prevláda polymerizácia v polohe 1,2, pri vyššej teplote polymerizácia v polohe 1,4.

Pri polymerizácii v emulzii sa skvapalnený butadién rozmieša na emulziu s vodným roztokom emulgátorov. Získa sa kaučukové mlieko (emulzia polyméru), ktoré sa ďalej spracováva podobne ako prírodný kaučuk. K reakčnej zmesi sa pridávajú regulujúce látky, napríklad fenoly, sírne zlúčeniny alebo alkylamíny, ktoré podporujú adíciu do polohy 1,4 a obmedzujú adíciu do polohy 1,2, čím sa získava kvalitnejší produkt. Polymerizácia sa po dosiahnutí potrebného stupňa zastavuje pridaním hydrochinónu.

Hlavné druhy syntetického kaučuku sú tieto:

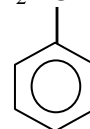
- *butadiénový kaučuk* (Buna)  $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$

Vyrába sa polymerizáciou butadiénu. Spracováva sa horšie ako prírodný kaučuk, ale je odolnejší voči oxidácii. Pri vyššej teplote stráca pružnosť, horšie však odoláva nízkej teplote. Lepšie odoláva aj rozpúšťadlám.

- *chloroprénový kaučuk* (Neopren)  $[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$

Vyrába sa polymerizáciou chloroprénu. Má výbornú elasticnosť a odolnosť voči olejom, rozpúšťadlám a starnutiu, je málo horľavý. Jeho použitie je univerzálne, a tým sa blíži používaniu prírodného kaučuku.

- *butadiénstyrénový kaučuk* (Buna S)  $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-]_n$



Vzniká kopolymerizáciou butadiénu s 25 % vinylbenzénom (styrénom). Je to najvyrábanejší druh syntetického kaučuku (až 80 %). Jeho syntéza prebieha najľahšie a je najlepšou náhradou prírodného kaučuku, pretože má podobné viaceré vlastnosti (pružnosť, pevnosť, odolnosť voči opotrebovaniu, malá stálosť voči olejom). Najviac sa ho používa na výrobu pneumatík, dopravných pásov, hadíc, káblov, obuvi a podobne.

- *butadiénakrylonitrilový kaučuk* (Buna N)  $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-]_n$

Vzniká kopolymerizáciou butadiénu s 20 až 40 % akrylonitrilom. Je odolný voči olejom a rozpúšťadlám.

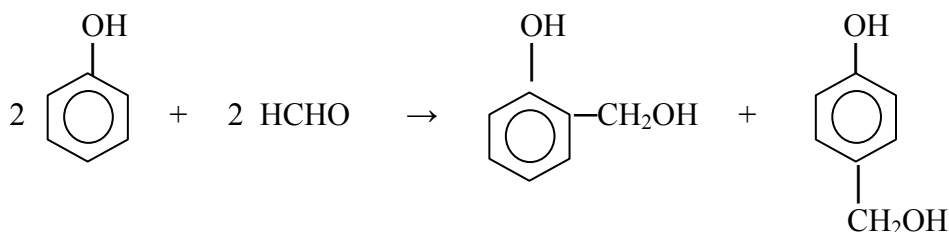
- *izoprénový kaučuk*  $[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$

Niektoré jeho druhy majú lepšie vlastnosti ako prírodný kaučuk. Jeho nevýhodou je vysoká cena.

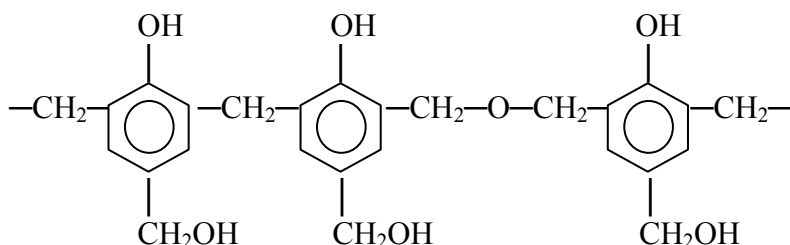
### Fenoplasty

Fenolformaldehydové živice (fenoplasty) patria medzi najstaršie, ale aj najrozšírenejšie plastické látky. Vyrábajú sa polykondenzáciou fenolov a aldehydov, predovšetkým fenolu, krezolov a xylenolov s formaldehydom. Konečný výsledok reakcie závisí od použitého iniciátora a vzájomného pomeru východiskových surovín. V kyslom prostredí vznikajú lineárne makromolekulové látky, tzv. *novolaky*, ktoré sú rozpustné a tavitel'né. V zásaditom prostredí môžu postupne vznikáť rozvetvené až priestorové makromolekuly, takže konečný produkt je nerozpustný a netaviteľný. Reakcia v alkalickom prostredí prebieha v troch stupňoch. Polykondenzačný produkt získaný v prvom stupni sa nazýva *rezol*, je rozpustný a ľahko tavitel'ný. V druhom stupni vzniká *rezitol*, ktorý je nerozpustný a zohrievaním len mäkne. V treťom stupni vzniká *rezit*, tvrdá, nerozpustná a netaviteľná látka.

Iniciátormi na výrobu novolakov sú minerálne kyseliny, na výrobu rezolov zásadité látky ako amoniak, alkalické hydroxidy alebo uhličitany. Predpokladá sa, že v prvých štádiách reakcie reaguje fenol s formaldehydom za vzniku *o*- a *p*-hydroxymetylderivátov fenolov podľa pravidiel substitúcie benzénového jadra:



Primárne vzniknuté hydroxymetylphenoly polykondenzujú s molekulami fenolu alebo medzi sebou navzájom za vzniku makromolekúl, ktoré majú benzénové jadrá pospájané metylénovými a éterovými mostíkmi:



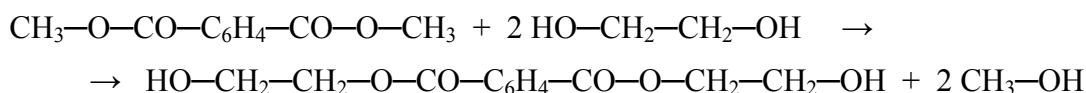
Novolaky vznikajú polykondenzáciou v kyslom prostredí. Po zalkalizovaní reakčného prostredia a pridaní ďalšieho formaldehydu sú schopné reagovať ďalej. Utvorili sa tak podmienky pre zosieťovanie lineárnych makromolekúl. Vzniká pri tom tuhá netaviteľná a nerozpustná živica s priestorovou štruktúrou – rezit. Novolaky sa používajú na výrobu lakov.

Rezoly vznikajú polykondenzáciou v prítomnosti alkalického iniciátora s použitím nadbytku formaldehydu. Vzniknutý rezol sa zahrievaním pri teplote 150 až 200 °C mení na rezitol, čo sa prejaví sieťovaním makromolekuly všetkými smermi. Éterové mostíky sa pri tom menia na metylénové. Dlhším zohrievaním polykondenzácia pokračuje, priestorová makromolekula narastá a vzniká rezit. Polykondenzáciu treba ukončiť v štádiu rezolu. Rezolová živica sa vypustí z reakčného priestoru a nechá sa stuhnúť. Potom sa rozdrví, zmieša sa s hexametyléntetraamínom, s mazadlom (steáran vápenatý) a plnivom (drevené piliny, azbest, celulóza). Zmes sa dôkladne zhomogenizuje asi pri 100 °C a po vychladnutí a stuhnutí sa melie a lisuje do tabliet. Z tabliet sa lisujú rozličné výrobky pri teplote 150 až 180 °C a tlaku 15 až 50 MPa, pričom sa dokončuje polykondenzačné zosieťovanie polymérnych reťazcov a rezol sa mení na rezit. Rezit je vo všeobecnosti známy pod menom *bakelit*.

*Polyestery*

Makromolekuly polyesterov vznikajú polykondenzáciou viacsýtnych alkoholov s dikarboxylovými kyselinami. Štruktúra polyesterov môže byť lineárna, ak sa použije dvojsýtny alkohol alebo priestorová, ak sa použije aspoň trojsýtny alkohol. Pri výrobe sa ako východisková látka nepoužíva voľná dikarboxylová kyselina, ale jej ester, najčastejšie dimetyléster.

Preesterifikácia sa využíva napríklad pri výrobe polyesterových vlákien na báze kyseliny tereftalovej (kyseliny benzen-1,4-dikarboxylovej). Kyselina tereftalová je schopná esterifikácie na oboch karboxylových skupinách. Ak sa na esterifikáciu použije dvojsýtny alkohol, vznikne lineárny polymérny reťazec polyesteru, v ktorom sa pravidelne striedajú zvyšky molekúl alkoholu a kyseliny. Výroba najbežnejšieho polyesteru kyseliny tereftalovej s etylénglykolom (etándiolom) by sa však priamou esterifikáciou realizovala problematicky, preto sa vyrába nepriamo preesterifikáciou. Východiskovou látkou je dimetyléster kyseliny tereftalovej, v ktorom sa nahradí jeho alkoholová zložka (metanol) molekulami etylénglykolu:



Zo vzniknutého medziproduktu dietylénglykoltereftalátu sa vyrába konečný produkt – polyetylénglykoltereftalát – jeho polykondenzáciou pri teplote 280 °C:



Polyester sa ďalej spracováva väčšinou na textilné vlákna vyťahovaním roztaveného polyméru a ich následným ťahovaním až na päťnásobnú dĺžku.

## 10 Chemické spracovanie dreva

Drevo sa skladá z troch základných zložiek: z celulózy, hemicelulózy a lignínu.

*Celulóza* je základnou stavebnou látkou rastlinných buniek. Je to lineárny polysacharid, ktorého základnou stavebnou zložkou je  $\beta$ -D-glukopyranóza a jej molekuly sú navzájom viazané  $\beta$ -glykozidovou väzbou v polohe 1 $\rightarrow$ 4. Relatívna molekulová hmotnosť celulózy je 50 000 až 300 000 a drevo jej obsahuje 40 až 50 %, podľa druhu dreva. Nie je rozpustná vo vode ani v organických rozpúšťadlách.

*Hemicelulózy* sú vo vode rozpustné, pretože účinkom kyselín a zásad ľahko hydrolyzujú a prechádzajú do roztoku. Sú to polysacharidy zložené z pentóz a hexóz, ich makromolekuly však majú podstatne menšiu relatívnu molekulovú hmotnosť ako makromolekuly celulózy. Hemicelulózy priaznivo ovplyvňujú spájanie vlákien pri výrobe papiera a drevovláknitých dosiek, pri chemickom spracovaní celulózy sú však nežiaduce. Pri karbonizácii dreva vzniká z nich kyselina octová a drevný cukor, z ktorého možno získať etanol. Obsah hemicelulózy v dreve je 20 až 30 %.

*Lignín* stmeluje jednotlivé celulózové vlákna v dreve, čím mu udeľuje pevnosť a tuhosť. Chemické zloženie lignínu nie je presne známe. Je to zložitá chemická zlúčenina obsahujúca aromatické zlúčeniny s viacerými funkčnými skupinami. Hydroxylové skupiny sú slabo kyslé a spôsobujú rozpustnosť lignínu v silne alkalických roztokoch. Metoxyskupiny ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ) spôsobujú vznik metanolu pri karbonizácii dreva. Obsah lignínu v dreve je 17 až 30 %.

Okrem uvedených látok sa v dreve nachádzajú prchavé éterické oleje, živice, tuky, farbivá, triesloviny, organické dusíkaté zlúčeniny a anorganické zlúčeniny (popol). Obsah týchto zložiek sa pohybuje v pomerne širokých medziach podľa veku, polohy rastu a najmä druhu stromu. V tabuľke 6 je uvedený prehľad chemického zloženia vysušeného smrekového dreva.

**Tabuľka 6.** Chemické zloženie vysušeného smrekového dreva

prvky	hmot. %	látky	hmot. %
uhlík	50,31	buničina	56
kyslík	43,08	lignín	30
vodík	6,20	ostatné sacharidy	10 až 14
dusík	0,14	bielkoviny	0,7
popol	0,37	živice, tuk, popol, ...	3,5 až 5

Poznámka:

*Buničina* je látka, ktorá obsahuje menej ako 6 % lignínu a 15 % hemicelulózy. Je to vláknitý materiál získaný chemickým spracovaním dreva, pri ktorom sa odstráni väčšina lignínu, čím dôjde ku vzájomnému oddeleniu rastlinných buniek, ktoré potom obsahujú ako základné zložky celulózu a hemicelulózy. Buničina teda nie je celulóza, ale ju obsahuje ako hlavnú zložku.

Podľa toho, do akej miery zbavíme drevo inkrustačných (necelulóзовých) látok, poznáme výrobu:

- *drevoviny* (všetky inkrustačné látky ostali vo výrobku),
- *buničiny* s čiastočným alebo prakticky úplným odstránením inkrustačných látok,
- čistej *celulózy*, tzv.  $\alpha$ -celulózy (obsah  $\alpha$ -celulózy je vyše 97,5 %, lignín je takmer celkom odstránený, vo výrobku zostáva len asi 2 % hemicelulózy).

Surovinou na výrobu buničiny a celulózy je u nás prakticky výhradne drevo. V prírode sa celulóza nachádza vo všetkých rastlinách v rozličnom pomere. Najviac celulózy (99 %) obsahujú vlákna z oplodia bavlníka a trochu menej ostatné vláknité rastliny v stonkách. Pôvodnou surovinou na výrobu papiera boli ľanové a bavlnené handry, dnes však je množstvo papiera vyrobeného z handier veľmi malé, používa sa len na výrobu niektorých špeciálnych druhov papiera.

## 10.1 Výroba drevoviny a celulózy

Najhospodárnejší spôsob využitia dreva na papier a lepenku je výroba drevoviny. *Drevovina* je vláknitá látka, ktorá sa získava postupným obrusovaním dreva zbaveného kôry, pričom dochádza k mechanickému oddeľovaniu vlákien z povrchu dreva. No preto, že vlákna získané brúsením sa zle splstňujú a zle vytvárajú list, na výrobu papiera sa používa zmes drevoviny a buničiny. Pretože drevovina obsahuje všetok lignín z dreva, papier z nej vyrobený je krehký a na svetle žltne. Na výrobu novinového, tlačového a jasného baliaceho papiera sa používa biela drevovina, na výrobu pevnejšieho hnedého baliaceho papiera a hnedej lepenky zasa hnedá drevovina.

*Biela drevovina* sa získava obrusovaním očistených polien brúsnym kameňom za súčasného pridávania vody. Drevo na brúsenie musí byť čerstvé a má mať aspoň 30 % vlhkosti. Kazy dreva, ako napríklad hniloba, sfarbenie a pod. kvalitu drevoviny znižujú, hrče v dreve sťažujú brúsenie. Takto vyrobená drevovina je pomerne jasná, s miernym odtieňom do žltá. Bieli sa hydrogensiričitanom sodným alebo chlóróm. Belosť, ktorú takto nadobudne, nie je stála, po dvoch až troch mesiacoch drevovina opäť zožltne, najmä ak je na svetle.

*Hnedá drevovina* sa získava podobným spôsobom, ale drevo treba najprv zmäkčiť vodnou parou v parákoch pri tlaku 0,5 až 0,7 MPa po dobu 7 až 9 hodín. Je to už čiastočne chemické spracovanie vlákniny, keďže pri ňom prechádza do roztoku časť inkrustačných látok. Kondenzát z parenia obsahuje kyselinu mravčiu, octovú, metylalkohol a iné látky, preto je kyslý. Na výrobu hnedej drevoviny sa používa predovšetkým smrek, pretože má najdlhšie celulózové vlákno. Podľa dĺžky parenia sa drevo sfarbuje od vytvorených farbív jasno- až tmavohnedo, preto sa vyrobená a prepraná drevovina niekedy varí vo vode s prídavkom kyseliny siričitej, aby bola jasnejšia.

Kvalitnejším materiálom je *polobuničina*, ktorú získame čiastočným odstránením inkrustačných látok, a to jej prevarením v roztokoch chemických činidiel a jej rozvláknením. Vlákno má vysokú pevnosť a často sa používa ako náhrada za handrovinu a celulózu.

Najkvalitnejší materiál na výrobu papiera a na ďalšie chemické spracovanie je *celulóza*. Celulóza je významnou látkou na výrobu papiera, syntetického (viskóзовého) hodvábu, celofánu, dusičnanov a acetátov celulózy a iných chemických výrobkov.

Princíp výroby celulózy z dreva je založený na jej odolnosti voči chemickým zlúčeninám, pôsobením ktorých lignín a hemicelulózy prejdú do roztoku. Podľa toho, akými látkami sa pôsobí na drevnú hmotu, poznáme niekoľko spôsobov výroby celulózy. Najznámejšími sú:

- sulfitový spôsob,
- sulfátový spôsob,
- nátronový spôsob.

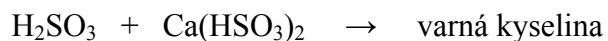
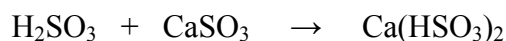
Sulfátový a nátronový spôsob výroby celulózy patria medzi alkalické výrobné spôsoby. Alkalická výroba je stará už vyše 2000 rokov, pretože Číňania už v roku 105 pred n. l. spracovávali bambus a trstinu varením s lúhom draselným a z takto získaného produktu vyrábali papier. Znovu vynájdená nátronová výroba sa datuje od roku 1854 a sulfátová výroba od roku 1884. U nás sa najviac používa sulfitový spôsob, ale čoraz viac sa uplatňuje sulfátový spôsob, pretože sa ním dá spracovať aj drevo listnatých stromov a borovic.

Prvou fázou všetkých výrobných postupov je úprava dreva. Z lesných závodov sa do celulózk dopravauje obvykle už zbavené kôry. V skladoch sa uskladňuje na určitý čas, ktorý závisí od spôsobu spracovania. Kým drevošina sa vyrába z čerstvého dreva, pre sulfitový spôsob výroby musí byť drevo uskladnené aspoň pol roka, aby zoxidovali živice. Drevo sa musí dobre vytriediť od nahnitých a modrastých kusov, prípadne aj od príliš hrčovitých a potom vyčistiť od zvyškov kôry, lyka a iných nečistôt. Pre niektoré druhy buničiny sa musia vyvítať aj hrče. Potom sa polená rozsekajú v sekačke na štiepky – kúsky dreva veľkosti približne zápalkovej krabičky, ktoré sa triedia, aby sa odstránili väčšie kusy, drobné triesky a piliny.

#### *Výroba celulózy sulfitovým spôsobom*

Týmto spôsobom sa spracováva najmä drevo ihličnatých stromov (smrek, jedľa). Drevo listnatých stromov (buk, topoľ, osika) sa používa v menšej miere, pretože z nich získaná celulóza má oveľa kratšie vlákna ako celulóza z dreva ihličnatých stromov. Pomocnými surovinami sú síra alebo pyrit na výrobu oxidu siričitého, vápenec, chlór, veľké množstvo vody a vodnej pary.

Pri výrobe sulfitovej celulózy sa štiepky varia s tzv. varnou kyselinou, čo je roztok hydrogensiričitanu vápenatého s malým množstvom kyseliny siričitej (odtiaľ názov výrobného postupu: sulfít = siričitan). Varná kyselina sa získava pôsobením oxidu siričitého a vody na vápenec. Najprv vzniká kyselina siričitá, ktorá potom ďalej reaguje s vápencom až na varnú kyselinu:



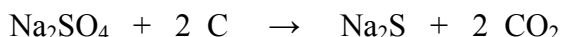
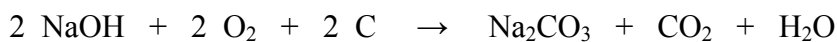
Drevené štiepky sa varia s varnou kyselinou vo varných kotloch pri tlaku asi 0,5 MPa a teplote 120 až 150 °C počas 8 až 12 hodín. Proces varenia celulózy je zložitý a jeho chemizmus presne nepoznáme. Hydrogensiričitan vápenatý reaguje s lignínom a tvorí rozpustný lignínsulfónan vápenatý. Väčšina hemicelulóz hydrolyzuje na monosacharidy a prechádza tiež do roztoku (skvasením týchto sacharidov sa získava etanol). Celulóza s varnou kyselinou nereaguje a oddelí sa filtráciou. Vyrobená celulóza sa perie vodou, odstraňujú sa z nej pritom aj nerozpustené kúsky dreva. Bieli sa chlórrom alebo chlórnanom vápenatým.



Celulóza sa potom na odvodňovacom stroji odvodňuje, splštuje, lisuje a suší, pričom vzniká biela celulózová lepenka.

#### *Výroba celulózy sulfátovým spôsobom*

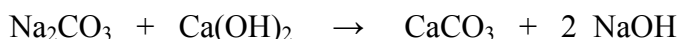
Výhodou tohto spôsobu výroby je skutočnosť, že ním možno spracovať všetky druhy dreva, čo sulfitový spôsob nedovoľuje. Na prípravu varného roztoku sa používa zmes 65 % NaOH, 25 % Na<sub>2</sub>S a 10 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Úbytok alkálií počas varenia sa dopĺňa prídavkom síranu sodného (odtiaľ názov výrobného postupu: sulfát = síran), ktorý sa redukuje na sulfid sodný. Zmes na prípravu varného roztoku sa získava zahrievaním v spaľovacej peci:



Varenie prebieha pri teplote 160 až 175 °C a pri tlaku 650 až 700 kPa. Várka trvá 4 až 6 hodín, teda menej než várka sulfitovej celulózy. V priebehu várky sa dvakrát vypúšťajú z varného kotla plyny, ktorých kondenzáciou sa získava cenný vedľajší produkt surový terpentínový olej.

Sulfátová celulóza je tmavšia, ale pevnejšia ako sulfitová. Bieli sa ťažšie, a to pomocou oxidu chlórčitého. Možno ju vyrobiť v pomerne čistom stave, a tak sulfátový spôsob súťaží so sulfitovým.

Odpadové výluhy sa regenerujú – hydroxid sodný sa získava späť kaustifikáciou hydroxidom vápenatým:



#### *Výroba celulózy nátronovým spôsobom*

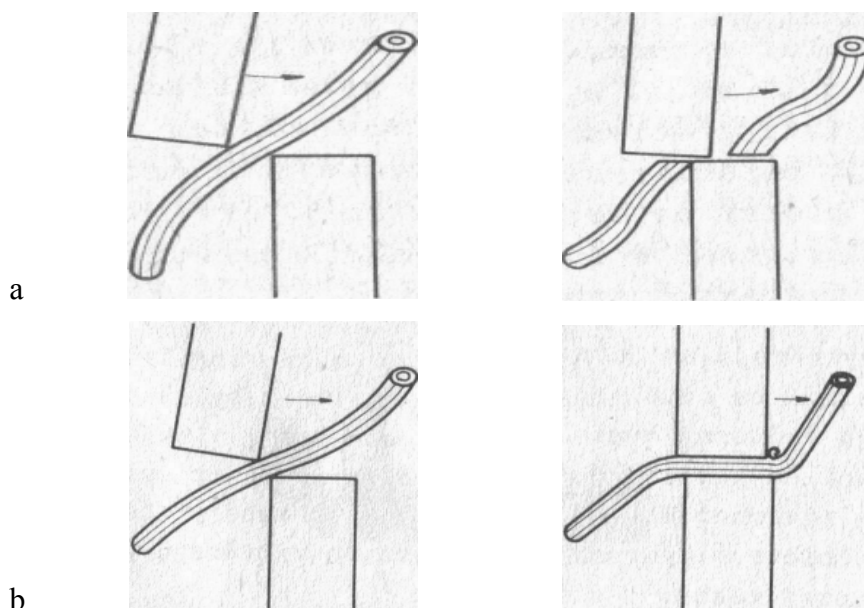
Je to najstarší spôsob izolácie celulózy z dreva. Na drevo sa pôsobí hydroxidom sodným s malým obsahom sódy. Lignín sa pri tom premieňa na rozpustný alaklilignín. Ako surovina sa používa drevo listnatých stromov. Získa sa mäkká, málo pevná celulóza, ktorá je sfarbená do hnedá a má obmedzené použitie.

## 10.2 Výroba papiera

Papier je produkt vyrobený splštovaním celulózových vlákien. Vlákniťa papierenská surovina (drevovina, odpadový papier, polobuničina, handrovina, celulóza) sa po zmiešaní s vodou melie. Mletie je jedným z najdôležitejších papierenských procesov, lebo od jemnosti a spôsobu mletia závisí kvalita vyrábaného papiera. Dochádza pri tom ku skracovaniu vlákien ich priečnym preseknutím alebo pretrhnutím a k ich rozštiepeniu v pozdĺžnom smere na veľmi jemné vlákna, tzv. fibrily (obr. 61). Vzniká pri tom kašovitá látka – papierovina.

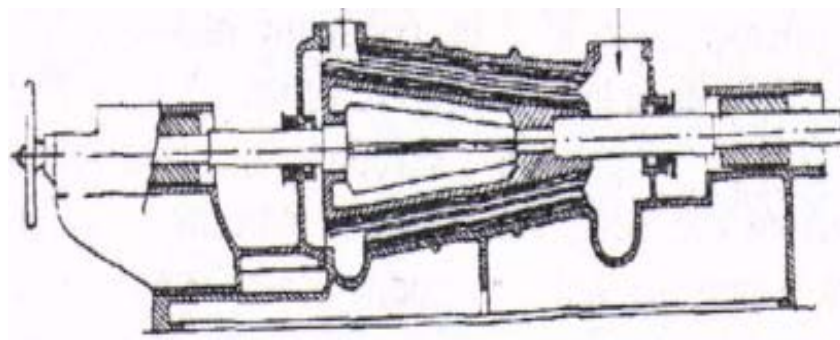
Na mletie sa používa niekoľko typov mlecích zariadení rôznej konštrukcie.

Historicky prvým mlecím zariadením je *valcový mlyn* – tzv. *holender*. Zariadenie sa skladá z veľkej betónovej vane valcovitého tvaru, v ktorej sa nachádza rotujúci valec. Na statickej aj rotujúcej časti sú pripevnené ocelové nože, medzi ktorými sa surovina drví a rozvlákňuje. V súčasnosti sa tieto zariadenia už nepoužívajú, pretože mali veľkú spotrebu energie, malý výkon a pracovali diskontinuálne.



**Obr. 61.** Pôsobenie nožov mlecieho zariadenia na vlákna celulózy  
*a* rezanie vlákna, *b* fibrilácia vlákna

*Kuželový mlyn* (obr. 62) má stator kuželového tvaru so sklonom 15 až 25 °, v ktorom sa veľkou rýchlosťou otáča kuželový rotor. Rotor sa môže v istom rozmedzí posúvať, čím sa dá nastaviť tlak pri mletí, čo umožňuje dosiahnuť rôznu kvalitu rozvláknenia. Surovina vstupuje do mlyna v mieste menšieho priemeru kužela a vystupuje na širšej strane, čiže zariadenie pracuje kontinuálne. Tieto zariadenia ešte v niektorých papierňach pracujú, ale ich používanie sa obmedzuje najmä pre ich vysokú energetickú náročnosť a zložitý spôsob výmeny opotrebovaných nožov.



**Obr. 62.** Konštrukcia kuželového mlyna

Najmodernejšie a v súčasnosti najpoužívanejšie zariadenia sú *diskové mlyny*, ktoré majú nože umiestnené na rovnej diskovej ploche rotora aj statora. Používajú sa dve modifikácie:

- jednokomorové mlyny, ktoré majú jeden rotujúci disk a jeden stacionárny disk,
- dvojkomorové mlyny, ktoré majú v strede rotujúci disk s nožmi umiestnenými po oboch stranách a po bokoch komôr sú diskové statory.

Prívod látky je v strede a odvod na kraji diskov. Nože sa dajú ľahko vymeniť. Tlak mletia sa nastavuje posunom jedného z diskov, ktorý sa dá v prípade akéhokoľvek problému rýchlo oddialiť.

Do rozomletej papieroviny sa pridávajú plnivá, glejivá, prípadne aj farbivá.

*Plnivá* sú vo vode nerozpustné, nevláknité, väčšinou anorganické biele zlúčeniny (napr. vápenec, titánová bieloba, kaolín, baryt, krieda, mastenec), ktoré zaplňajú póry medzi vláknami, znižujú priehľadnosť papiera, zlepšujú jeho priľnavosť pre tlačiarenské farby, zvyšujú rozmerovú stabilitu a celkovo upravujú jeho povrch. Pridávanie plniva však výrazne zhoršuje mechanické vlastnosti papiera. Intenzita plnenia závisí od účelu, na ktorý bude vyrábaný papier slúžiť, napr. papier pre tlačiarne sa plní intenzívne, papier na kreslenie málo a filtračný papier sa neplní vôbec. Plnivá sa do papieroviny dávajú buď už v mlecom zariadení alebo v osobitnej miešacej nádrži.

Papier sa ďalej glejí. *Glejenie* je zvyšovanie odolnosti papiera voči vnikaniu vody. Buničínové vlákna sú totiž hydrofilné, a preto sa veľmi dobre zmáčajú vodou. Pri písaní na papier vodnými roztokmi farbív sa čiara rozpíja a atrament a tlačiarenské farby prenikajú na druhú stranu. Účinkom vlhkosti sa mení aj rozmer papiera, môže sa zvlniť a stráca potrebné mechanické vlastnosti. Je to najstaršia zušľachtovacia operácia. Papier sa glejil už v stredoveku, a to namáčaním hárkov papiera do vodného roztoku živočíšneho gleja.

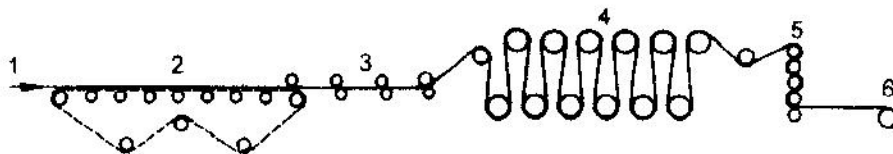
V súčasnosti sa používajú dva spôsoby glejenia:

- povrchové glejenie,
- glejenie v papierovine, čiže vnútorné glejenie.

Na povrchové glejenie sa používa škrob, karboxymetylcelulóza, bielkovinové látky – kazeín a sójové bielkoviny, latexy, disperzie voskov a parafínov a viaceré syntetické polyméry. Na glejenie v papierovine sa v minulosti používali glejivá v prítomnosti síranu draselnohlinitého v kyslom prostredí (pH = 4), čo výrazne znižovalo stabilitu hotového papiera. V súčasnosti boli preto vyvinuté glejivá pôsobiace v neutrálnom, prípadne až alkalickom prostredí. Medzi takéto glejivá patrí napr. živcové mydlo (zmydelnená živica z borovicového dreva). V poslednej dobe sa zavádzajú do výroby nové syntetické glejivá nazývané reaktívne glejivá. Molekula reaktívneho glejiva sa skladá z hydrofóbnej časti a reaktívnej funkčnej skupiny, ktorá je schopná reagovať s hydrofilnými hydroxylovými skupinami celulózy, čím ich zablokuje. V praxi sa používajú anhydridy a dialkylketéndiméry vyšších mastných kyselín.

Upravená papierovina sa vedie do papierenského stroja (obr. 63), ktorý sa skladá z troch základných častí: sitovej, lisovacej a sušiackej. Na bežiacom a trasúcom sa drôtenom site 2 sa papierovina ukladá, splstňuje a súčasne z nej odkvapkáva voda, a to vlastnou tiažou a odsávaním na konci sitovej časti. Mokrý pás papiera prechádza lisovacou časťou stroja 3, kde sa tlakom medzi valcami odstráni ďalšia časť vody. Potom sa papier vedie do sušiackej časti 4, v ktorej prechádza sústavou otáčavých, parou vykurovaných valcov, medzi ktorými sa suší. V sústave chladiacich valcov na konci stroja sa papier chladí. Vyrobený papier sa môže

aj hladit' na valcových strojoch, tzv. *kalandroch* 5. Napokon sa navíja na kotúče 6 alebo reže na hárky rozmanitých rozmerov, balí a expeduje.



**Obr. 63.** Schéma papierenského stroja

1 prítok papieroviny na sito, 2 sitová časť, 3 lisovacia časť,  
4 sústava sušiacich valcov, 5 hladiaci kalander, 6 navijací kotúč

### 10.3 Nízkotepločná karbonizácia dreva

Nízkotepločná karbonizácia dreva je rozklad dreva uskutočňovaný bez prístupu vzduchu pri teplote 400 °C. Vznikajú pri tom produkty plynné (vodná para, oxid uhoľnatý, oxid uhličitý), kvapalné (drevný ocot, drevný decht, metanol, uhľovodíky) a tuhé (drevné uhlie).

Na karbonizáciu sa používa suché drevo listnatých stromov, najmä bukové. Pri teplotách 150 až 200 °C sa drevo suší. Pri vyšších teplotách (200 až 280 °C) sa začínajú vyvíjať plyny, napr. oxid uhoľnatý, oxid uhličitý, kyselina octová. Najväčšia časť kyseliny octovej vzniká pri 300 °C. Pri ďalšom zvyšovaní teploty (do 380 °C) unikajú z dreva uhľovodíky, metanol a dechtové látky. Drevo sa počas týchto procesov postupne premieňa na uhlie.

Karbonizácia sa uskutočňuje diskontinuálne v železných zariadeniach nazývaných *retorty*. Sú vyhrievané nepriamo a drevo sa do nich umiestňuje naložené na vozíkoch. Karbonizácia trvá niekoľko hodín, presný čas závisí od konštrukcie retorty, druhu použitej suroviny a stupňa jej vysušenia. Po skončení karbonizácie sa vozíky prevezú do chladiacich komôr, kde drevné uhlie vychladne bez prístupu vzduchu.

Plynné produkty prúdia cez chladič, v ktorom ťažšie produkty skvapalnia. Vyčistené plyny sa potom odvádzajú naspäť k retortám, ktoré sa nimi vykurujú. Kvapalné produkty sa rozdelia na dve vrstvy:

- surový drevný ocot (horná vrstva),
- drevný decht (dolná vrstva).

*Surový drevný ocot* obsahuje asi 2 % metanolu, 0,5 % acetónu, 4 až 7 % dechtových látok a 7 až 9 % kyseliny octovej, zvyšok je voda. *Drevný decht* získaný z dreva listnatých stromov obsahuje asi 2 % kyseliny octovej, 0,6 % metanolu, 5 % ľahkého oleja, 10 % ťažkého oleja, 60 % smoly a vodu. Olejové produkty a smola sú zdrojom viacerých cenných organických zlúčenín.

Hlavným produktom karbonizácie je *drevné uhlie*, ktoré sa používa na výrobu sírouhlika, čierneho pušného prachu, farmaceutických výrobkov, v hutníctve, na cementáciu oceľových súčiastok a na výrobu aktívneho uhlia.

Pri výrobe *aktívneho uhlia* sa drevné uhlie upravuje v tzv. aktivačných peciach pri vysokej teplote pôsobením vodnej pary alebo vzduchu. Aktivačným činidlom je voľný alebo chemicky viazaný kyslík, účinkom ktorého sa dechtové usadeniny zoxidujú na plynné zlúčeniny alebo sa z nich vylúči uhlík. Pri aktivovaní časť uhlia zhorí. Kyslíkom sa aktivuje pri teplote 400 až 450 °C, vodnou parou pri 750 až 950 °C. Po aktivácii sa aktívne uhlie ešte zbavuje popola praním zriedenou anorganickou kyselinou.