Průmyslová chemie

Hana Cídlová, Jan Lebloch

Brno 2021

OBSAH

Průmyslová chemie 6
Cílové kompetence 6
Proč se učíme průmyslovou chemii 6
Co se budeme učit 6
Úvodem 7
Přehled učiva o výrobách v různých učebnicích 8
Těžit – ano či ne? 10
Kde postavit novou továrnu? 10
Příklad vývoje dolu 10
Zdroje energie ..... - 12 -
Neobnovitelné zdroje ..... - 12 -
Uhlí ..... - 12 -
Ropa ..... - 13 -
Zemní plyn ..... - 15 -
Jaderná energie ..... - 15 -
Speciální zdroje energie ..... - 18 -
Galvanické články ..... - 19 -
Uchovávání (skladování) elektrické energie ..... - 25 -
Obnovitelné zdroje ..... - 25 -
Sluneční energie ..... - 25 -
Energie větru ..... - 25 -
Energie vody ..... - 25 -
Geotermální energie ..... - 25 -
Využití biomasy ..... - 25 -
Koroze ..... - 25 -
Znečištění životního prostředí ..... - 29 -
Polutanty ve vzduchu ..... - 29 -
Polutanty ve vodě ..... - 29 -
Polutanty v půdě ..... - 30 -
Voda ..... - 31 -
Technologie úpravy vod ..... - 31 -
Čištění odpadní vody ..... - 32 -
Recyklace surovin ..... - 33 -
Důvody k recyklaci ..... - 33 -

Barvy kontejnerů na tříděný odpad - 33 -
Recyklační symboly - 33 -
Výroba amoniaku a kyseliny dusičné - 34 -
Výroba amoniaku - 34 -
Výroba kyseliny dusičné - 34 -
Výroba síry - 35 -
Těžba elementární síry - 35 -
Získávání síry z ropy a zemního plynu - 35 -
Použití síry a kyseliny sírové - 36 -
Výroba kyseliny sírové - 37 -
Materiály silikátového průmyslu - 38 -
Vápenec a vápno - 38 -
Výroba NaOH, H_2 a Cl_2 elektrolýzou solanky - 39 -
Výroba a využití sody - 41 -
Výroby technicky důležitých kovů - 43 -
Zastoupení prvků v zemské kůře - 43 -
Měď, stříbro, zlato - 44 -
Výskyt - 44 -
Výroba: - 44 -
Použití - 45 -
Hliník - 46 -
Výskyt - 46 -
Výroba - 46 -
Použití - 46 -
Alkalické kovy - 47 -
Výskyt - 47 -
Výroba - 47 -
Použití - 47 -
Železo - 49 -
Výskyt - 49 -
Výroba - 49 -
Použití - 49 -
Zinek, rtuť - 50 -
Výskyt - 50 -
Výroba - 50 -

Použití ..... - 50 -
Olovo ..... - 51 -
Výskyt ..... - 51 -
Výroba ..... - 51 -
Použití ..... - 51 -
Výroba technicky důležitých plynů ..... - 52 -
Kyslík ..... - 52 -
Výskyt ..... - 52 -
Výroba ..... - 52 -
Použití ..... - 52 -
Dusík ..... - 54 -
Výskyt ..... - 54 -
Výroba ..... - 54 -
Použití ..... - 54 -
Vzácné plyny ..... - 55 -
Výskyt ..... - 55 -
Výroba ..... - 55 -
Použití ..... - 55 -
Vodík ..... - 56 -
Výskyt ..... - 56 -
Výroba ..... - 56 -
Použití ..... - 56 -
Halogeny ..... - 57 -
Výskyt ..... - 57 -
Výroba ..... - 57 -
Použití ..... - 57 -
Výroba methanolu a ethanolu ..... - 58 -
Methanol ..... - 58 -
Ethanol ..... - 58 -
Výroba piva (samostudium). ..... - 58 -
Cukrovarnictví (výroba sacharózy) ..... - 59 -
Výskyt ..... - 59 -
Výroba ..... - 59 -
Použití ..... - 59 -
Škrob ..... - 60 -

Výskyt ..... - 60 -
Výroba ..... - 60 -
Použití ..... - 61 -

Průmyslová chemie

Cílové kompetence

- mít základní představu o tom, jak se vyrábí některé látky
- mít základní představu o tom, jak se některé vybrané látky používají
- u vybraných výrobních postupů umět zvážit jejich výhody a nevýhody
- být si vědom poškozování životního prostředí různými výrobami a umět popsat některé způsoby, jak se jeho následky zmírňují.

Proč se učíme průmyslovou chemii

- Všeobecný přehled
- Část z toho se učí na základní škole
- Pomoc žákům při soutěžích
- Vybrané zajímavosti lze využít k motivaci žáků

Co se budeme učit

- Výroby zařazené do současných českých učebnic chemie pro ZŠ
- Výroby zařazené do učebnice Chemistry Made Clear (Oxford - úvodní kurs chemie od úplného začátku po zkoušku GCSE – přibližná obdoba maturity)
- Vybrané zajímavosti

Z čeho se budeme učit:

- Tento text (TM)
- Mach, Plucková, Šibor – Nová škola
- Jan Lebloch: Bakalářská práce (BP)
- Jan Lebloch: Diplomová práce (DP)
-

• Úvod – kde těžit a kde vyrábět, pohled do historie (TM)
• Neobnovitelné zdroje energie. Ropa, uhlí a zemní plyn. Zpracování a jeho dopad na životní prostředí a člověka. Jaderná energie. Další zdroje. (TM)
• Obnovitelné zdroje energie. (TM)
• Koroze, znečištění životního prostředí. (TM)
• Voda, technologie úpravy vod. Čištění odpadních vod. (TM)
• Recyklace odpadu. (TM)
• Výroba amoniaku (BP 38)a kyseliny dusičné (BP 80)a její dopad na životní prostředí a člověka.
• Výroba kyseliny sírové a její dopad na životní prostředí a člověka (DP 83).
• Silikátový průmysl a jeho dopad na životní prostředí a člověka (DP 68). Zpracování vápence a jeho dopad na životní prostředí a člověka (BP 48).
• Výroba hydroxidu sodného a jeho dopad na životní prostředí a člověka (DP 27).
• Výroba sody a její dopad na životní prostředí a člověka (DP 25).
• Výroby technicky důležitých kovů a jejich dopad na životní prostředí a člověka (Cu, Ag, Au: BP 41, Al: BP 41, alkalické kovy: DP 17, Fe: DP 48, Zn + Hg: DP 60, Pb: DP 70)..
• Výroba technicky důležitých plynů (kyslík BP 33, dusík BP 36, vodík DP 11, vzácné plyny DP 14, halogeny DP 91).
• Výroba methanolu (BP 31) a ethanolu (BP 32). Výroba piva (samostudium).
• Cukrovarnictví (BP 24), škrob (BP 26).

Úvodem

Na počátku 20. století byl chemický průmysl dominantou Německa a během První světové války narostl do celosvětových proporcí. Významným trendem byl **odklon od kamenouhelného dehtu** jako primárního zdroje syntézy organických látek; **jeho místo převzaly ropné produkty a produkty zemědělství**.

Obě světové války stimulovaly expanzi průmyslu. Byly zkoumány a využívány nové přírodní zdroje a byly vyráběny nové látky, aby uspokojily nenasytné potřeby válečného úsilí. Po příchodu míru využívání nových přírodních materiálů pokračovalo a bylo vynaloženo značné úsilí, které odklonilo využívání nových produktů k mírovým účelům (např. yperit – bojový plyn; dusíkatý yperit – základ léku proti rakovině).

Zejména Druhá světová válka měla obrovské požadavky na chemický průmysl, nejen na tradiční výbušniny a ostatní chemické látky, ale také na lehké kovy, syntetický kaučuk, vysoce kvalitní letecké benzíny, syntetické oleje a tuky, léčiva a čisté izotopy pro nukleární zbraně.

Období studené války mělo také značný vliv na chemický průmysl, který musel vyhovět požadavkům jaderného výzkumu, poskytnout vhodná paliva pro trysková letadla a rakety,... **Kosmický věk** obrátil pozornost na řadu prvků a sloučenin, které dříve bývaly vzácnými zajímavostmi v laboratořích jedinců. Tím se takové kovy jako titan nebo zirkonium a paliva jako hydrazin nebo borany náhle staly předmětem poptávky.

Vývoj průmyslové chemie 20. století se týká **výroby standardních chemikálií, průmyslových plynů, rozpouštědel, řady dalších organických látek, chemických látek získávaných z produktů zemědělství, nových kovů a slitin, syntetických léků, výbušnin a dalších bojových látek, průmyslu ropy, plastů, textilií, průmyslu kaučuku a látek důležitých pro zemědělství.**

Přehled učiva o výrobách v různých učebnicích

téma	Mach, Plucková, Šibor – Nová škola		Škoda, Doulík - Fraus		Gallagher, Ingram - Oxford
	Chemie 8	Chemie 9	Chemie 8	Chemie 9	Chemistry Made Clear
Výroba O_2 ze vzduchu	s. 24		33		100
Výroba N2 ze vzduchu	s. 24		31		100, 155
Výroba vzácných plynů ze vzduchu	s. 24				100
Ze zemního plynu H_2	48				152
O_2	49				
halogeny	51				
Si	54	15			
Fe	56		70		146
CaO	66				
Pálené a hašené vápno, tuhnutí malty			86	96	181
HCl	71				
Elektrolýzou (mořské) vody H_2			35	93	
NaCl z mořské vody			115		
Elektrolyticky NaOH, H_2, Cl_2		18		67	82, 140, 174
Elektrolyticky Al		18		67	145
Elektrolyticky H_2, O_2		18			
Galvanické pokovování		18			82
Galvanické čištění kovů					82
Galvanické články		19,20		71	137
Koroze		20		64-65	148
Zdroje energie		21		88	187
Uhlí		21	52		
Ropa		23-24	60,123	100	196
Zemní plyn		25	53		
Gumárenský průmysl				101	
Elektrárny v ČR		26-28			
Methanol		56	95		
ethanol		56	95		195
Kys. octová		64	103		
Kys. citronová			104		
Chemie a výživa – konzervace potravin		84			
Prášek do pečiva					181
Chemie a zemědělství – hnojiva		88	119	94	
pesticidy		89		95	
Eutrofizace vod			120		
Odstranění sinic z vody v čističkách			121		

Chemie a zdraví – léčiva		91		98	
Chemie a zdraví – přípravky osobní hygieny		92	111		
Chemie a zdraví – přípravky pro čistotu domácnosti		93			
Polymery		94			193,198
Biotechnologie (pečivo, víno, pivo, mléčné výrobky)		98			
Chemické havárie		101		102	
Chemie a životní prostředí		102			
sacharóza				16	
Alkoholové kvašení				26	
Mléčné kvašení				27	
Máselné kvašení				27	
Octové kvašení				27	
Obnovitelné zdroje energie		27		106	189
Recyklace surovin	6			107	141
Polutanty v ovzduší		102		108	102
Polutanty ve vodě		102		109	112-113
Polutanty v půdě		102			
Úprava vody					106
Čistička vody					107
Tvrdá a měkká voda					109
Změkčování vody					110-111
Průmyslové získávání solí					127
Zvážení místa pro zahájení těžby					139
Ostatní metody průmyslového získávání kovů					140-141
Amoniak, kys. dusičná					158-159
Zvážení polohy pro novou chemickou továrnu					163
Kys. sírová					173

Těžit – ano či ne?

Jak mnoho rudy na místě je?
Jak mnoho kovu z ní získáme?
Existují nějaké problémy spojené s těžbou rudy?
Jak finančně nákladné bude těžit rudu a získávat z ní kov? (cena zahrnuje budovy, těžební stroje, vybavení pro získání kovu z rudy, transport, palivo, chemikálie, platy,…)
Za jako cenu budeme schopni kov prodávat?
Vyplatí se to, když se do toho pustíme?
Vliv na lidi v okolí (pokažené životní prostředí, příležitost k práci…)

Kde postavit novou továrnu?

Jak daleko jsou suroviny?
Jak daleko jsou přístavy nebo jiné možnosti importu surovin?
Jaká je v blízkosti silniční / železniční síť pro expedici produktů?
Jsou dostupné zdroje vody?
Jsou dostupné zdroje energie?
Budeme schopni opatřit kvalifikovaný personál?
Kolik bude stát odkoupení / nájem pozemku?
Přispěje nám nějakými finančními prostředky vláda? Získáme nějaký grant?
Názory lidí v blízkosti továrny (strach, horší životní prostředí, příležitost k práci)

Odpovědi se s časem mění: cena paliv, cena kovů na trhu, postupné vyčerpávání ložisek, …

Příklad vývoje dolu

Chuquicamata – povrchový důl v poušti Atacama na severu Chile, jedno z nejsušších míst na Zemi. ***Největší měděný důl na světě***, též obsahuje zlato. Ovál 4,5 x 3,5 km, hluboký cca 1 km. Povrchová těžba (ryzí měď) doložena již 500 př. n. l., těžba využívající chemické přeměny odhadována do cca 6. stol. n. l. Těžba v dnešním slova smyslu začala na přelomu 19. a 20. století. Po výrazném zvětšení dolu a změně těžebních postupů byli v období 1991-2007 obyvatelé hornického města přesidlováni kvůli
škodlivinám v ovzduší na jih do města Calama vzdáleného asi 20-25 km. Chile je hlavní světový producent mědi a dodává na trh asi třetinu mědi vůbec.

Vývoj způsobu těžby:

Pravěk – sběr povrchově – ryzí měď – odvážela se a zpracovávala jinde.

6. stol. n. l.: archeologicky doložena existence a využívání „dolu“, odhaduje se získávání mědi s využitím vysokých teplot, snad něco jako vysoká pec. V nalezišti byly původně oxidické rudy mědi, které je možné zpracovat na měď přímou redukcí koksem za vysoké teploty. Existují o tom pouze dohady.

16. stol. n. l.: Písemně doložena produkce měděných výrobků, ale není znám způsob těžby.

Přelom 19.-20. stol: Měď získávána elektrolyticky z oxidických rud (např. kuprit Cu_2O, tenorit CuO). Ruda byla rozemleta a smíchána se zředěnou kyselinou sírovou a tento roztok byl elektrolyzován. Ovšem důl je v oblasti velké pouště, kde není ani možnost vodní elektrárny ani zdroj fosilních paliv. Nakonec byla postavena elektrárna cca 120 km západně na pobřeží u přístavu Tocopilla, kam bylo uhlí dováženo loděmi, a pak byla elektrickým vedením vedena elektřina k oblasti dolů. Napětí při přenosu bylo 100 000 V a na místě transformováno na 5000 V a přímo u strojů na obvyklých cca 230 V. Bylo s tím spousta problémů. Především to vše bylo postavené v zóně častých zemětřesení. Vše bylo transportováno neschůdným terénem ve výšce více než 2000 m.n.m. (srovnatelné s Vysokými Tatrami). Chladicí voda se získávala destilací mořské vody a hnala potrubím na místo. Vybavení (stroje apod.) byly dovezeny z Německa (hlavní majitelé a investoři byli z Německa a z Velké Británie), ale protože vše bylo stavěno během 1. světové války, tak s tím byla spojená řada politických problémů. Dílo dokončeno r. 1916.

Současnost: Kolem r. 1950 byly oxidické rudy téměř vyčerpány a bylo nutno přejít na zpracování rud sulfidických. Většina (85 %) světové výroby mědi dnes využívá chalkopyrit $CuFeS_2$, který oproti kupritu Cu_2O obsahuje jen cca třetinu mědi. Kromě toho se na sulfidické rudy změnila původní ložiska kvůli vylévání odpadu z původní těžby (rozpouštění oxidických rud v kyselině sírové). Protože šlo o roztoky, prosákly se horniny níže a nyní je nutno je těžit z podstatně větší hloubky (vděčně „paběrkujeme“ na „smetišti“).

Dnešní postup – zjednodušeně: 1. krok je pražení, cílem je odstranit síru a převést sulfidy na oxidy. 2. krok je tavení na kamínek neboli měděný lech při vysoké teplotě za přítomnosti koksu a struskotvorných přísad – SiO_2. Tím se odstraní FeS_2 převedením do strusky. Přítomný Cu_2S se usadí na dně spolu s dalšími látkami jako kamínek/lech. 3. krok je besemerování lechu – vhánění kyslíku do taveniny: Část síry z Cu_2S se tím převede na Cu_2O. Reakcí Cu_2S a Cu_2O vzniká Cu. Ta se pak dá různě čistit a upravovat, např. elektrolyticky.

Zdroje energie

Energie = schopnost hmoty (látky nebo pole) konat práci.
Jednotky: J (joule). eV (elektronvolt), starší cal (kalorie). 1 eV = $1{,}602.10^{-19}$J, 1 cal = 4,185 J

Zdroje energie:

- Obnovitelné: sluneční, vodní, větrná, geotermální, biomasa
- Neobnovitelné: fosilní paliva (uhlí, ropa, zemní plyn – současně i suroviny CHEMICKÉ), jaderná energie

Uvažuje se o existenci i tzv. **temné (skryté) energie**, pomocí které by bylo možno vysvětlit zrychlování současného rozpínání vesmíru. Nemáme však zatím žádné experimenty, které by existenci temné (skryté) energie mohly potvrdit či vyvrátit.

ÚKOLY:
Zvažte výhody a nevýhody využití obnovitelných a neobnovitelných zdrojů energie.
Co je to rekultivace krajiny?

Neobnovitelné zdroje

Uhlí

Hnědá až černá hornina, obsahující 75 % (hnědé uhlí) – 92 % (černé uhlí) uhlíku a další prvky, např. vodík, kyslík, síru a dusík.
Vznik z rostlin pohřbených do země, pravděpodobně při zemětřesení nebo vulkanické erupci. Názory na dobu, kdy k tomu došlo, se v literatuře dosti různí. Každopádně černé uhlí je starší a je uloženo hlouběji než uhlí hnědé.
Výhřevnost: množství tepla, které se uvolní dokonalým spálením zvoleného množství paliva.
Černé uhlí: 18/30 MJ/kg
Hnědé uhlí: 15-20 MJ/kg

Nevýhody uhlí: přeprava pouze po povrchu (ne např. potrubím), nebezpečná těžba v dolech, vznik škodlivých látek při spalování.
Využití: zisk energie (75 % uhlí), chemický průmysl (25 %).
Tepelným rozkladem (1100 °C) bez přístupu vzduchu (karbonizací) se z něj získá **koksárenský plyn** (svítiplyn), **černouhelný dehet**, **koks**.

Koksárenský plyn: hlavně CO. Dříve užíván v domácnostech jako palivo, dnes je nahrazen zemním plynem. Nadále se jako palivo využívá v průmyslu.
Černouhelný dehet: kapalná směs především aromatických uhlovodíků a fenolů.
Koks: palivo s vysokou výhřevností. Vyrábí se z něj syntézní plyn (obsahuje hlavně CO a H_2), dělá se z něj vodík, methanol, uhlovodíky a další látky.

ÚKOLY:
Jak byste od sebe rozdělili složky černouhelného dehtu?
Která jiná významná surovina se dělí stejnou metodou?
Proč je zemní plyn při použití v domácnosti méně nebezpečný než svítiplyn?

Ropa

Ropa je hnědá až černá olejovitá směs kapalných a plynných uhlovodíků a dalších látek. Vznikla v dávných dobách z odumřelých mikroorganismů a malých živočichů. Byla prokázána i ropa abiotického původu, ale její množství je zanedbatelně malé.

Složení ropy značně kolísá podle místa výskytu. Má typický zápach. Obvykle se vyskytuje společně se zemním plynem, těží se až z hloubky 8 km, nejhlubší vrt byl přes 10 km. Její množství se měří na barely, protože v počátcích její těžby se převážela koňskými spřeženími v dřevěných sudech - barelech. 1 bbl = 159 litrů

Ropovod: ocelové potrubí o vnitřním průměru 30-122 cm, používá se i pod mořem do hloubky cca 400 m. Rychlost toku je 1-6 m/s.

Názvy některých ropovodů: *Big Inch* (USA, 2190 km), *Interprovincial* (Kanada, 3787 km), *Družba* (z Ruska směrem na západ, 5502 km).

Nevýhody ropy: možnost ekologických katastrof při těžbě a transportu, uvažuje se i o zvýšení počtu zemětřesení apod.

Využití: zisk energie, chemický a farmaceutický průmysl.

Těžba ropy:

Ropa je obvykle uložena několik kilometrů hluboko, často se těží z mořského dna. Po navrtání buď tryská pod tlakem, nebo musí být čerpána.

Specializované technické zařízení, určené k těžbě ropy z mořského dna, se nazývá **vrtná (ropná) plošina**. Je ukotvená k mořskému dnu (různě – zabetonovaná, ukotvená lany, vybavená vlastními posouvacími nohami). Existují i **vrtací soupravy na lodi**, ty se používají pro největší hloubky.

Z vrtu se ropa dopraví do rafinerie (potrubí, tanker).

ÚKOLY:

Jaká je hustota ropy ve srovnání s vodou?

Co je to tanker?

Popište ropnou katastrofu, její možné následky a naznačte postup jejich odstraňování / zmírňování.

Co všechno ohrožuje ptáky v mořských oblastech zasažených ropnou skvrnou?

Čím je možno odstranit ropu, která znečistí peří ptáků nebo srst zvířat?

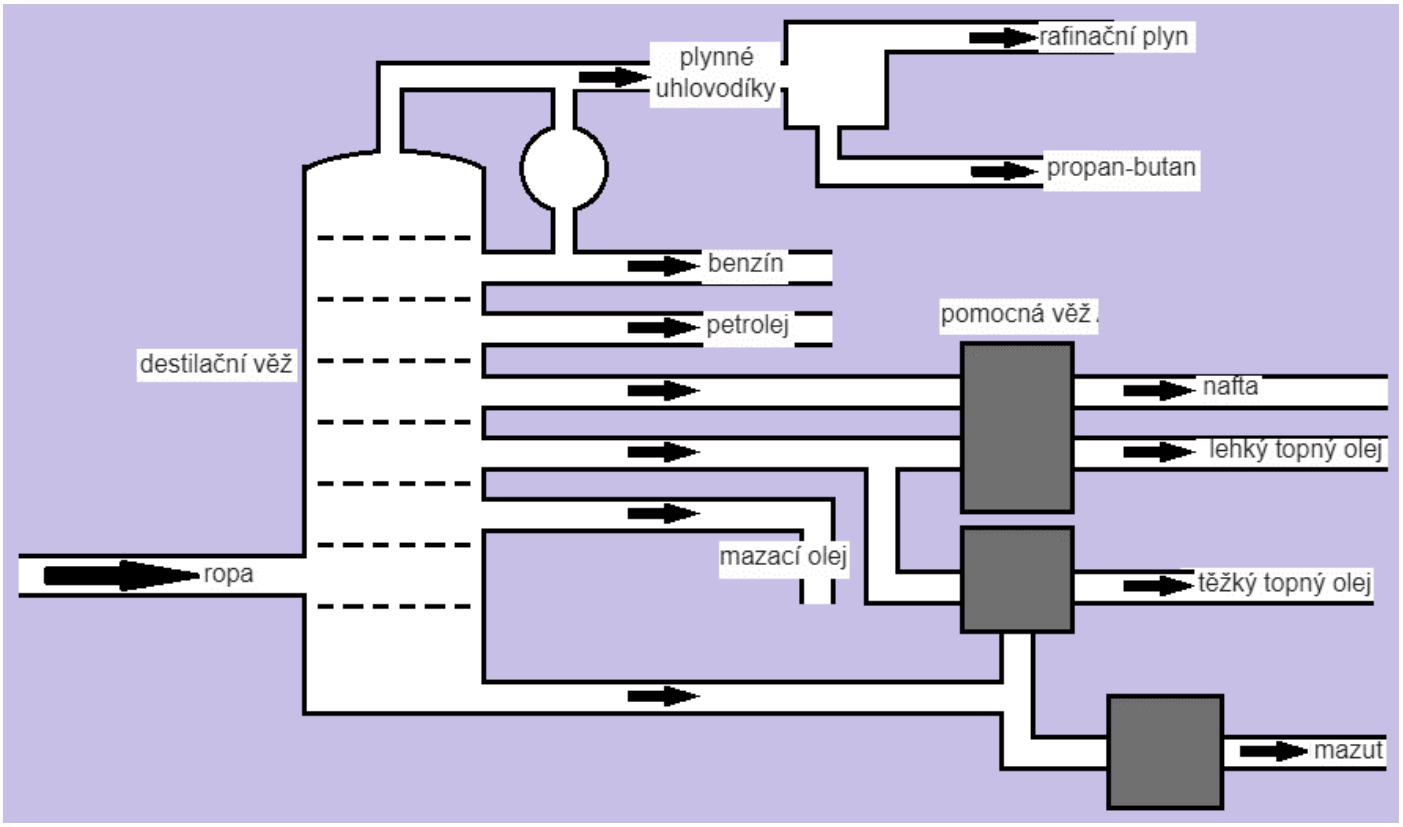
Jakou naději na záchranu mají ptáci po vyčištění od ropy?

Zpracování ropy v rafinerii:

- Odstranit sůl (způsobuje korozi zařízení, usazuje se v potrubí, deaktivuje katalyzátory), a mechanické nečistoty. Sůl v ropě je obvykle rozpuštěná ve vodě. Dělá se to elektrostaticky odstraněním kapiček vody z ropné emulze za zvýšené teploty a tlaku.
- Dělení frakční destilací/rektifikací – pozor, hořlavé! Teplota varu látek závisí na počtu atomů uhlíku v daném uhlovodíku, těžší uhlovodíky mají vyšší bod varu (zjednodušeno).

- Důzné rafinerie mají mírně odlišná konkrétní uspořádání, proto neexistuje jediné „správné“ schéma rafinace ropy ani pořadí jednotlivých destilačních operací. V principu ale platí, že na hlavní destilační koloně se produkty odebírají v různých výškách, přičemž čím výše, tím chladněji. Zatímco spodní část má přes 400 °C, nejvrchnější část má kolem 25 °C. V horní části se tedy odebírají snadno vroucí látky (plyny), v dolní části naopak látky vroucí velmi obtížně (mazut). Ze schématu je též patrné, že některé frakce se po prvním dělení podrobují další destilaci, anebo také již oddělené frakce se před další destilací opět spojí apod.

-



- Názvy jednotlivých frakcí plynou ze schématu výše, anebo též z tabulky níže

ropné frakce	použití
30 °C plyn	topné plyny, LPG, propan-butan, topení, vaření
30 °C–100 °C benzin	pohonné hmoty pro spalovací motory
100 °C–180 °C střední destiláty, petrolej	pohonné hmoty pro letadla
180 °C–250 °C plynový olej	motorová nafta pro Dieselovy motory, vytápění domů
250 °C–360 °C mazut	pohonné hmoty pro lodní motory a palivo pro teplárny
>360 °C	Z mazutu se další destilací (za sníženého tlaku) získávají **mazací oleje**. Zbytkovým produktem je **asfalt**.

- **Krakování:** Některé získané frakce jsou pro nás užitečnější než jiné. Například je větší poptávka po benzínu než po mazacích olejích nebo po motorové naftě. Pokud těžší uhlovodíky dostatečně zahřejeme v přítomnosti správného katalyzátoru, dojde ke štěpení delších uhlovodíků na kratší. Tento děj se nazývá krakování. Nyní dokážeme nastavit takové reakční podmínky, abychom cíleně získávali látky, které se nám hodí – uhlovodíky vhodné pro benzín a lehké uhlovodíky s dvojnými vazbami (např. ethen, propen), které se hodí pro chemické syntézy dalších látek (např. výroba polyethylenu, výroba ethanolu,…).

Porovnání paliv (benzín vs. nafta):

Výhody benzínového motoru: auta s benzínovým motorem jsou relativně levnější, méně hlučná, mají levnější opravy motoru, v zimě je menší riziko nenastartování.

Nevýhody benzínového motoru: dražší palivo, větší spotřeba, motor je choulostivější na kvalitu paliva

Výhody dieselových motorů (na naftu): menší spotřeba paliva, zvládne větší zátěž – vhodné pro terénní vozy, vožení velkých nákladů apod., delší životnost motoru, levnější palivo.

Nevýhody dieselového motoru: vyšší pořizovací cena, citlivost na nízkou teplotu a vlhkost, výrazně se opotřebovává při častém popojíždění na krátké vzdálenosti, hlučnější.

Úkoly:

- Co je tzv. oktanové číslo?
- Co znamenají názvy typu Natural 95, Natural 98 apod.?
- K čemu se používají v autech tzv. antidetonační přísady?
- Zjistěte rozdíly v použití nafty a benzínu: spotřeba paliva,

Zemní plyn

Zemní plyn je směs lehkých uhlovodíků (methan, ethan, propan, butan), může obsahovat stopy jiných plynů. Obsahuje většinu methanu. Je hořlavý. Nachází se buď samostatně, nebo společně s ropou nebo uhlím. Jeho spalováním sice vzniká méně CO_2 než spalováním uhlí nebo nafty / benzínu, ale sám je vedle CO_2 také skleníkovým plynem a jeho úniky při manipulacích s ním jsou poměrně značné. Jeho využití jako paliva místo jiných fosilních paliv je proto dosti sporné, některé studie se dokonce vyjadřují negativně.

Značí se při použití ve vozidlech CNG (stlačená forma – compressed natural gas) nebo LNG (zkapalněná forma – liquefied natural gas).

Výhody: snadná doprava (plynovody, tankery), při spalování nevzniká popel ani oxidy síry, tvorba CO_2 je menší než u jiných fosilních paliv.

Nevýhody: nebezpečí požárů a výbuchů při úniku. Protože je bez barvy a bez zápachu a jeho únik se tak obtížně rozpozná, záměrně se odorizuje přidáváním ostře odporně páchnoucích látek, např. thioly nebo sulfan. Byly učiněny pokusy i s látkami libě vonícími (např. fialková esence), ale nemělo to potřebné varovné účinky.

Využití: Zdroj energie.

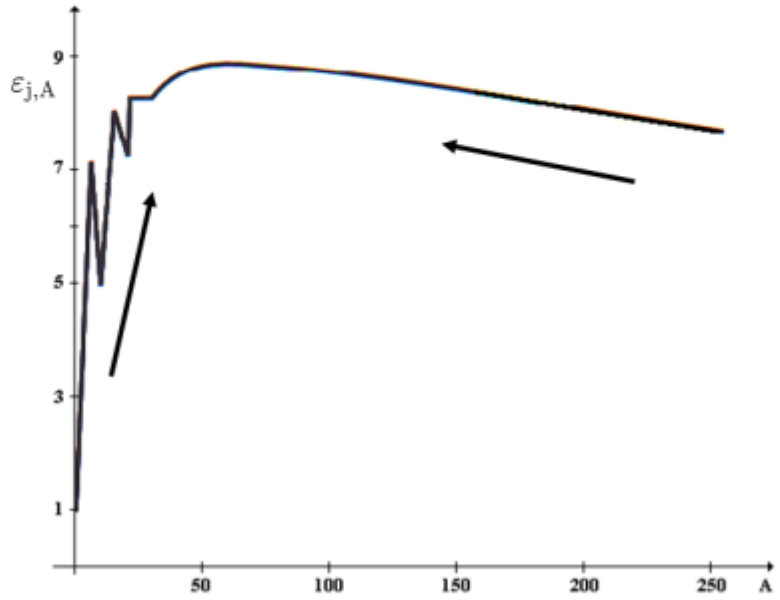
Jaderná energie

Energie se uvolní při slučování lehkých jader, nebo při štěpení těžkých jader, viz vazebná energie jádra.

$$\varepsilon_{j,A} = \frac{\varepsilon_j}{A} \qquad (5\text{-}1)$$

$\varepsilon_{j,A}$ ..... vazebná energie jádra vztažená na jeden nukleon
ε_j ..... vazebná energie (celého) jádra
A ..... nukleonové číslo

Čím větší má $\varepsilon_{j,A}$ hodnotu, tím je dané jádro stabilnější.



Obr. 5-2: Závislost $\varepsilon_{j,A}$ na nukleonovém čísle A u jader přírodních nuklidů. Šipky vyznačují směr samovolné přeměny jader. Upraveno dle http://fyzika.jreichl.com/data/Mikro_4jaderka_soubory/image019.png.

Obr. 1: Vazebná energie jádra v závislosti na nukleonovém čísle. Opakování z obecné chemie.

Štěpení uranu

Jako palivo (zdroj energie) v jaderných reaktorech se používá uran, který podléhá tzv. jadernému štěpení. Jádro ^{235}U je ostřelováno neutrony, přičemž při účinném zásahu dojde k jeho rozpadu na jádra dvou lehčích prvků v hmotnostním poměru přibližně 2:3 a několik neutronů (v průměru 3). Přitom se uvolňuje značné množství energie (připomeňme si tzv. vazebnou jadernou energii).

Jaderné elektrárny sice konkrétně při svém provozu neznečišťují životní prostředí, ale pokud chceme vyhodnotit jejich vliv na životní prostředí objektivně, je nutno uvažovat o celém procesu, tj. včetně přípravy paliva a uložení odpadu. Při tomto celkovém pohledu již jaderné elektrárny tak „čistě“ nepůsobí.

Těžba uranu: V historii je provoz mnoha uranových dolů spojen s nedostatečnou zdravotní péčí o horníky a též s problematickým využíváním nesvobodných pracovních sil.

Doly na uran lze dělit na:
- povrchové,
- hlubinné
- těžba chemickým loužením: do podzemí se vstříkne 96% H_2SO_4, v ní se uran rozpustí a roztok vzniklých solí se vyčerpá na povrch. Velké nebezpečí je v možnosti prosáknutí loužicích roztoků do nežádoucích míst, zejména kontaminace pitné vody, ale i změna hydrogeologických poměrů.

Na Liberecku má ČR podzemní ložisko uranu odhadnuté na 115 000 tun, přičemž roční spotřeba uranu v ČR je cca 650 tun. Vytěžit to ovšem dokážeme jen chemicky, a kvůli ekologickým rizikům se nyní ani do budoucna s těžbou nepočítá.

Při provozu dolů a úpravny uranu vzniká velké množství hlušiny, odvalů a kalů, které obsahují uran a další radioaktivní látky a s větrem nebo vodou se šíří dál i po uzavření dolu. Při těžbě se z dolů odčerpává spodní voda, která je kontaminovaná, a musí se „někam" vypustit. Kromě toho její odčerpání způsobuje pokles hladiny spodní vody v okolí, tj. vysychání studní apod.
Doly se musí odvětrávat, tím se do ovzduší dostává nejen radioaktivní prach, ale také radon.
Staré větrací šachty opuštěných dolů jsou sice zaslepeny, ale přesto z nich radon proniká nahoru.

Na našem území je celkem 67 takových odvalů. Zvažovalo se jejich přetěžení, využití kameniva pro silnice apod., ale místní obyvatelstvo má obavy – zvýšení prašnosti, nový zásah do krajiny, roznesení radioaktivního materiálu na větší území,… Haldy mimo jiné ovlivňují klima v oblasti.

Odkaliště s odpadní vodou po zpracování uranové rudy jsou radioaktivní, mohou kontaminovat půdu i podzemní vodu. Nebezpečné při živelné katastrofě (povodeň, zemětřesení,…).
Závod na zpracování uranové rudy pracuje s velkým množstvím nebezpečných agresivních chemikálií. Vyžaduje velké množství energie na provoz, a ta energie se musí nějak získat…

Obohacování uranu: Přírodní uran obsahuje 0,7 % ^{235}U, ale jaderné reaktory potřebují koncentraci 3-5 % ^{235}U. Nebezpečí z hlediska uranu a z hlediska práce s fluorem.

Současné metody obohacování:
- pomocí difúze plynného UF_6. Molekuly obsahující lehčí izotop uranu se pohybují rychleji a proto i snadněji difundují (Grahamův zákon). Potřebný počet přepážek pro difúzi je však velmi velký (odhad stovky-tisíce). V USA na to má licenci cca 10 továren.
- Plynová centrifuga: Plyn UF_6 se dá do dlouhého válce a rychle se roztočí. Těžší molekuly rychleji sedimentují dále od osy otáčení. Frakci u osy otáčení, která obsahuje trochu víc lehčích molekul, odsajeme a centrifugaci opakujeme znova a znova a znova… V USA na to má licenci 1 továrna, na netu jsou zprávy o státech, které tuto centrifugu provozovaly a zavírají ji.
- Laserová separace – pracuje se slitinou uranu, ne s plynným UF_6. Pokud látku ozáříme monochromatickým zářením zcela přesné vlnové délky, podaří se nám excitovat jen zvolený izotop, ten pak chemicky změnit a následně odseparovat. V USA na to nemá licenci žádná továrna. Nově objevený postup.

Problém s uložením odpadu. U nás cca 450 tun odpadu ročně. Ztužit, slisovat, dát do sudu, utěsnit cementem/asfaltem, celé dát do dalšího sudu, meziprostor vyplnit betonem, antikorozně natřít. Skladovat v bazénu, pak v meziúložišti, pak hlubinné úložiště.
Problém uložení jaderného odpadu není jen v nebezpečí přirozeného úniku radioaktivity při přírodní katastrofě nebo nepředvídané nehodě, ale také úložiště může někdo zneužít, i ve velkém měřítku.
Vysoká cena provozu: problémy sw uložením vyhořelého paliva, rostoucí ceny za údržbu elektráren apod.
Rizika jaderných havárií: dosud v celosvětovém měřítku evidováno 800 jaderných nehod typu roztavení jádra reaktoru, únik radioaktivity (včetně malých úniků), selhání systému. Problém také je, že jaderné elektrárny má stále více zemí – různé zkušenosti personálu, morálka, politická situace,… (lidský faktor).
??? problém epidemií – každá pracovní pozice v jaderné elektrárně je z bezpečnostních důvodů obsazená více osobami (cca 3 lidé), ale co kdyby…

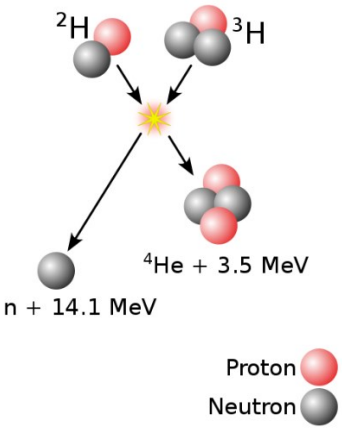
Nehody v elektrárnách: stupnice 0 (odchylka) -7 (velmi těžká havárie).
- 1979 Pensylvánie, st. 5 (přehřátí a roztavení jádra reaktoru) – vzrostla novorozenecká úmrtnost o 30 %
- 1977 Jaslovské Bohunice, st. 4: nehoda při doplňování paliva, dekontaminace do r. 2033

- 1986 Černobyl, st. 7 – zamořeno ¾ Evropy radioaktivním cesiem
- 2011 Fukušima, st. 7: zemětřesení a vlna tsunami. Tavení paliva, únik radioaktivní páry, zřícení reaktorové budovy, mimo jiné i požár bazénu s vyhořelým palivem.

Jaderná fúze

Neumíme ji cíleně využít kromě termonukleárních zbraní, ale je zdrojem energie hvězd (a tu umíme částečně zachytit a využít).

V termonukleárních zbraních je hlavním zdrojem energie reakce deuteria s tritiem na helium. Tritium, protože je nestabilní, se dá „připravit“ z izotopů lithia (ve formě deuteridu lithného) působením neutronů, které se uvolní při jaderném výbuchu. Deuterid lithný je mimo jiné výhodný i proto, že za běžných okolností se na rozdíl od vodíku vyskytuje v pevném skupenství a tedy se s ním lépe manipuluje. Klasický jaderný výbuch předcházející vlastní termonukleární reakci je jednak zdrojem neutronů nutných pro přeměnu lithia na tritium, jednak je zdrojem vysoké teploty nutné pro spuštění jaderné fúze (jaderná fúze se nastartuje jen při velmi vysokém tlaku a teplotě).



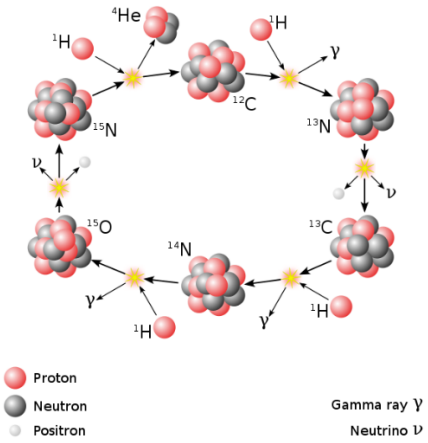
Energie hvězd:

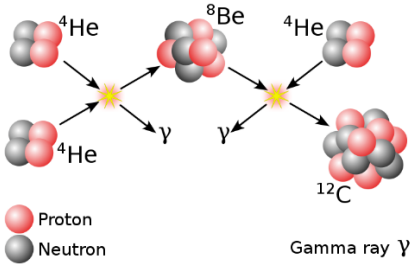
Slunce a hvězdy jemu podobné: **slučování jader vodíku na helium**. Jde o sled následných reakcí, kde na začátku je spojení dvou protonů na jádro deuteria

Hvězdy větší než 1,5 násobek Slunce: do jaderné fúze jsou zapojeny izotopy N, C a O.

Ve starších hvězdách též běží fúze atomů helia na beryllium a následně uhlík

Mohou vznikat i jiné prvky, nanejvýš však Fe (prvek s nejstabilnějším jádrem).





Speciální zdroje energie

Chemické děje vedoucí k získávání tepelné, případně elektrické energie, můžeme dělit do dvou skupin:

Oxidace kyslíkem, neboli hoření[1], spalování (využití ropy, uhlí, zemního plynu). Teplo získané při hoření je možno následně převést na elektrickou energii, se kterou umíme zacházet v mnoha případech obratněji než s ohněm.

- 1

- Hoření je obecně chemický děj, při kterém se při chemické přeměně látek uvolňuje teplo a světlo. Podmínkou nemusí být přítomnost kyslíku. Např. sodík v přítomnosti chloru hoří plamenem za vzniku chloridu sodného.

Ostatní chemické děje. Patří k nim mimo jiné i elektrochemické děje probíhající v galvanických článcích (bateriích), ale také třeba biochemické procesy probíhající v organismech (získávání energie z potravy).

Reakce acetylidu vápenatého s vodou

Jedním z velmi elegantních řešení byla tzv. „karbidka“. Dnes je známá především jako svítilna, která se dříve používala v jeskyních a dolech a pro velkou svítivost plamene je mezi jeskyňáři ještě stále relativně oblíbená. Zdrojem energie je hoření acetylenu, který se uvolňuje postupnou reakcí acetylidu vápenatého (zvaného karbid) s kapající vodou. Odtud rčení Kape voda na karbid.

$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

$$C_2H_2 + O_2 \rightarrow 2CO + H_2 + \text{teplo}$$

$$2CO + H_2 + 3O \rightarrow 2CO_2 + H_2O + \text{teplo}$$

Využití takto získaného světla bylo zpočátku velmi rozšířené a rozmanité (včetně domovních osvětlení, světlometů aut, baterek apod.). Postupně však byly karbidky vytlačeny elektřinou.

Hoření acetylenu se však využívá např. při kyslíko-acetylenovém svařování. Teplota plamene může dosáhnout až 3 300 °C.

Hoření hořčíku

Na přelomu 18. a 19. stolení se jako fotografický blesk (rychlý silný zdroj světla) používal kovový hořčík v různých variantách propojení s fotoaparátem.

Galvanické články

Jsou situace, kdy pro osvětlení hořící plamen použít nemůžeme a potřebujeme se pohybovat svobodně, bez napojení na elektrickou síť. V takovém případě budeme vděční za baterku, teda za galvanické články. O galvanických článcích se obvykle hovoří ve spojitosti s elektrochemií, nikoli v souvislosti se zdroji energie. Důvodem je zřejmě kromě typu učiva (elektrochemie) i skutečnost, že náklady vynaložené na výrobu galvanických článků jsou velmi vysoké a energii lze snadněji a levněji získat jiným způsobem. Nicméně v některých případech jsou nenahraditelné.

- Pro účely získávání energie se však o hoření uvažuje vždy jen ve spojitosti s hořením v kyslíku.

6.10 Chemické zdroje elektrického proudu v praxi

Elektrická baterie je kombinací 1 nebo více galvanických článků, používaných k přeměně chemické energie na energii elektrickou.

Galvanické články

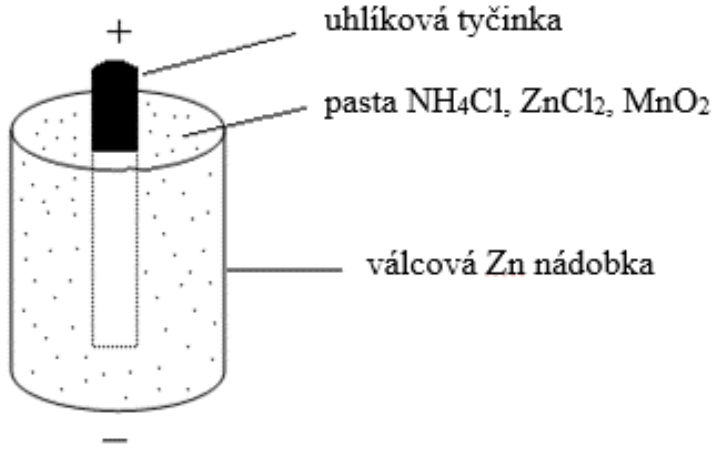
Galvanické články dělíme do 3 skupin: primární, sekundární a palivové.

Primární články

Funkci primárních článků (při vybití znehodnoceny) si vysvětlíme na Leclancheově článku – nejobvyklejší 1,5 V baterie (do baterky).

Schéma článku: $Zn \mid NH_4Cl + ZnCl_2 \mid MnO_2 \mid C$

Uspořádání:



Obr. 6. 47: Leclancheův článek.

Pozn. Kladný pól je u primárních článků vždy tam, kde přečnívá střed baterie ven.

Reakce probíhající v článku:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

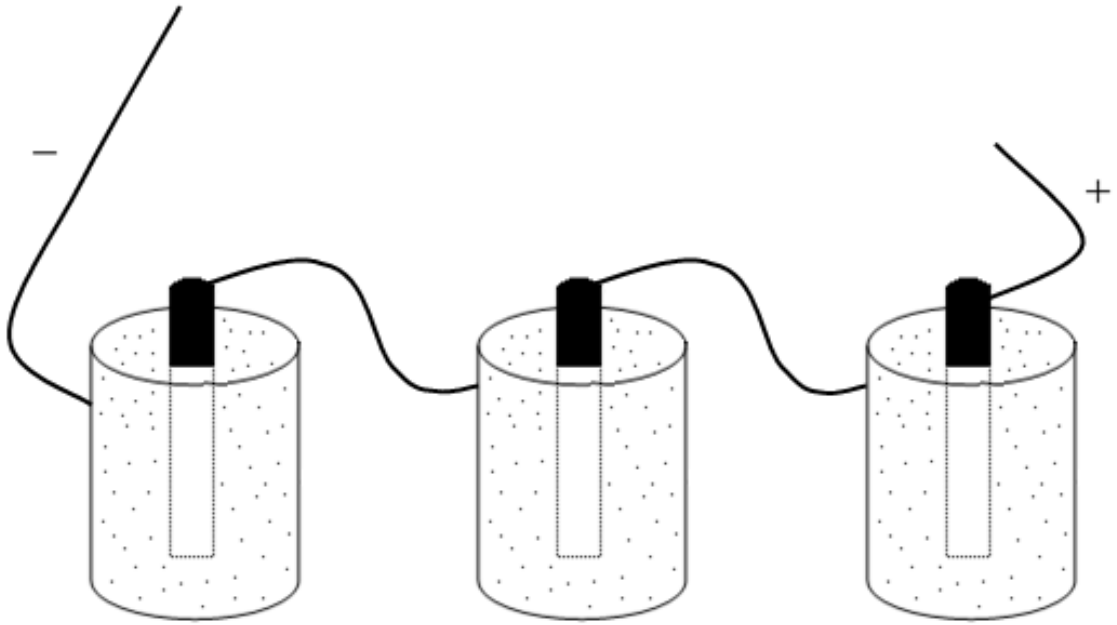
$$2\,NH_4 + 2e^- \rightleftarrows 2\,NH_3 + H_2$$

Produkty (H_2, NH_3) jsou odstraňovány reakcemi:

$$H_2 + 2\,MnO_2 \rightleftarrows H_2O + Mn_2O_3$$

$$xNH_3 + Zn^{2+} \rightleftarrows Zn(NH_3)_x^{2+}$$

Spojením tří Leclancheovvch článků dostaneme obvyklou plochou baterii (obr. 6. 48).



Obr. 6. 48: Plochá kapesní baterie – vzniká spojením tří Leclancheovvch článků.

Životnost primárních článků

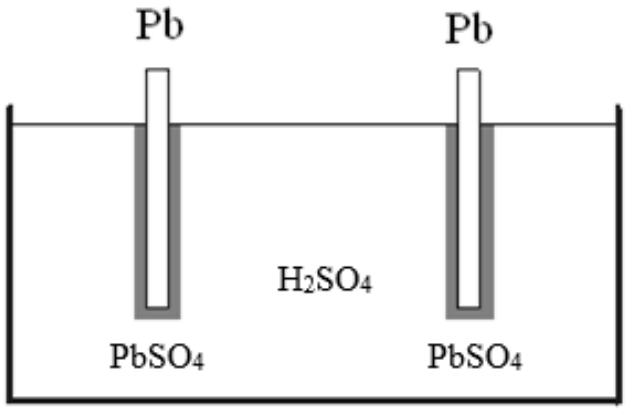
I kdyby primární články nikdy nebyly vyňaty z originálního balení, mohou při teplotách 20–30 °C ztrácet 8–20 % své původní energie ročně. Tento jev je způsoben bezproudovým průběhem vedlejších chemických reakcí, které v článku probíhají, i když není zapojen do obvodu. Rychlost těchto dějů klesá, pokud jsou baterie skladovány při nízké teplotě. Je však nutno pamatovat na to, že se některé baterie zmrznutím mohou poškodit.

Sekundární články

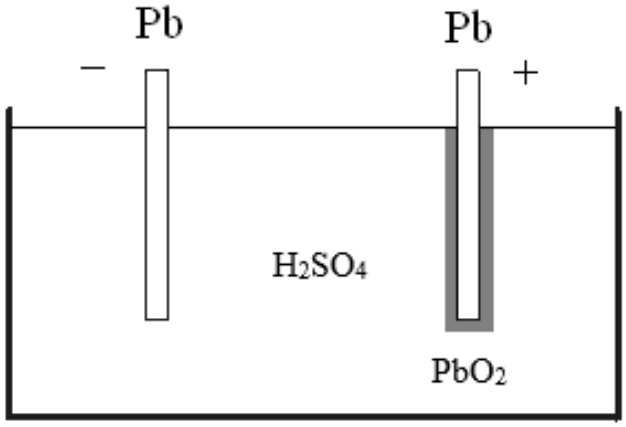
Funkci sekundárních článků si vysvětlíme na olověném akumulátoru – používaný v automobilech. Akumulátory je možné vrátit po vybití dodáním elektrické energie do původního stavu a znovu používat jako zdroje.

Olověný akumulátor je galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová. Olověné akumulátory jsou nejpoužívanějším sekundárním elektrochemickým zdrojem energie. Vyrábějí se v kapacitách řádově od 1 do 10 000 Ah. Hlavními výhodami je dobře zvládnutá technologie výroby, relativně nízká cena a vysoký výkon – např. pro startování automobilu by se jiné články než olověné použít prakticky nedaly.

Schéma článku: $Pb \mid PbSO_4 \mid H_2SO_4\ 20-30\% \mid PbO_2 \mid Pb$



Obr. 6. 49: Vybitý olověný akumulátor – obě elektrody jsou obaleny $PbSO_4$ [9].



Obr. 6. 50: Nabitý olověný akumulátor – katoda je čisté olovo, anoda je pokryta PbO_2 [9].

Reakce probíhající v článku:

$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \underset{\text{nabíjení}}{\overset{\text{vybíjení}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (6.34)$$

Životnost sekundárních článků

Samovybíjení sekundárních článků je rychlejší než u článků primárních, zejména u článků obsahujících nikl. Čerstvě nabitá nikl-kadmiová baterie ztrácí 10 % své energie během prvních 24 hodin a pak její energie klesá rychlostí cca 10 % měsíčně. Většina článků obsahujících nikl je částečně vybita už při zakoupení v obchodě a před prvním použitím se musejí nabíjet. Moderní lithiové články se vybíjejí pomaleji, ale i přesto jsou v tomto ohledu horší než články primární.

Přestože sekundární články mohou být opakovaně nabíjeny, jsou v každém nabíjecím cyklu částečně znehodnoceny. Články NiMH (nikl + hydrid kovu) mohou být opětovně nabity cca 500–1000x, Nikl-kadmiové baterie vydrží cca 1000 cyklů. Rychlé nabíjení vede k rychlejšímu opotřebování sekundárních článků než pomalé nabíjení. Avšak pokud nabíječka nemá detekci plného nabití baterie, pak může dojít k „přebití" baterie, které baterii taktéž může poškodit. K degradaci obvykle dochází z toho důvodu, že elektrolyt migruje pryč od elektrody nebo protože odpadává materiál z elektrod. NiCd baterie mají tu stinnou stránku, že by měly být před opětovným nabitím zcela vybity. Pokud nejsou plně vybity, pak na elektrodách mohou vznikat krystaly, které zmenšují aktivní povrch elektrod a zvyšují vnitřní odpor článku. To snižuje kapacitu baterií a způsobuje „paměťový efekt" (článek si „pamatuje", že byl pouze částečně nabit, a rychle se vrací k tomuto stavu. Je proto obtížné nabít jej zcela. Paměťový efekt je typický pro NiCd články, pokud jsou nabíjeny po nedokonalém vybití). Uvedené elektrodové krystaly mohou také způsobovat zkraty v článku. NiMH články paměťovým efektem netrpí. Po skončení životnosti sekundární článek neztrácí svoji funkčnost naráz, ale jeho schopnost opětovného nabíjení klesá postupně.

Autobaterie musejí odolávat poměrně těžkým podmínkám (vibrace, nárazy, horko, zima, ...). Proto jen málo autobaterií vydrží déle než 6 let. Na rozdíl od nikl-kadmiových článků by autobaterie neměly být vybity pod 20 %, protože by pak při opětovném nabíjení jejich vnitřní odpor způsobil zahřívání a poškození článků.

Prodloužení životnosti baterií

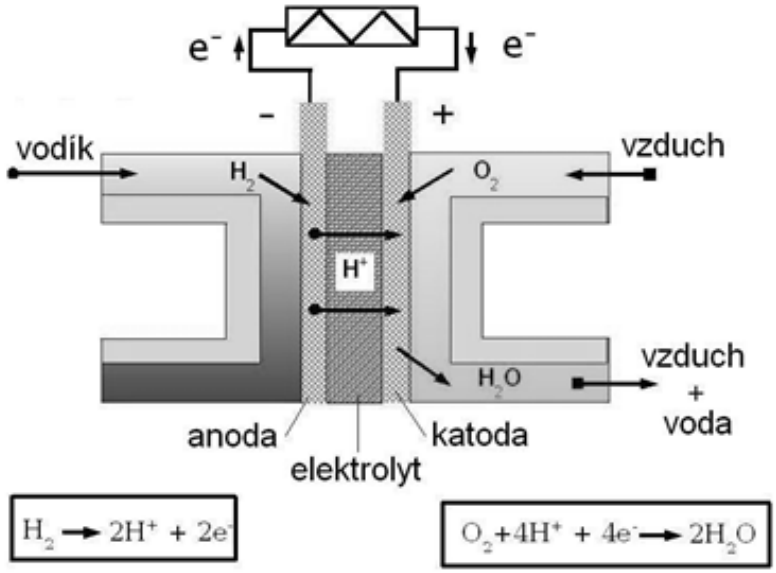
Životnost baterií může být prodloužena skladováním baterií při nízké teplotě (chladnička), což zpomalí chemické reakce v nich probíhající. Takové skladování může prodloužit životnost alkalických článků cca o 5 %. Nabití sekundárních článků se tímto způsobem může prodloužit z řádově dnů na několik měsíců. Pro dosažení optimálního napětí se pak baterie musí vyhřát na pokojovou teplotu, jinak je jejich výkon podstatně nižší. Z toho důvodu někteří výrobci (např. Duracell) nedoporučují ukládání baterií v chladnu, přestože to objektivně prodlužuje jejich životnost.

Palivové články

Palivový článek se skládá ze dvou elektrod, které jsou odděleny membránou nebo elektrolytem. K anodě je přiváděno palivo (např. vodík, methan, methanol, kyselina octová, roztok glukózy), které je zde oxidováno. Ke katodě je přiváděno oxidační činidlo (např. kyslík, peroxid vodíku, thiokyanatan draselný), které se zde redukuje. Elektrody jsou většinou zhotoveny z různých kovů, nebo může jít o uhlíkové nanotrubičky. Mohou být potaženy katalyzátorem (např. platinou nebo palladiem), čímž se dosahuje vyšší účinnosti. Jako elektrolyt mohou sloužit různé kyseliny (převážně H_3PO_4) nebo zásady (nejčastěji KOH), keramiky nebo membrány. Dnes je nejpoužívanějším elektrolytem KOH, jeho nevýhodou však je, že se oxidovadlo musí čistit od CO_2, aby nedocházelo k reakci oxidu uhličitého s elektrolytem, neboť vzniklý uhličitan draselný by přestal plnit funkci elektrolytu. Vznikající elektrické napětí u dnes nejpoužívanějších článků dosahuje nejčastěji hodnot 0,5–0,95 V. Aby se dosáhlo vyššího napětí, zařazuje se více palivových článků do série. Velikost proudu závisí na ploše článku, dnes komerčně dostupné články poskytuji přibližně 0,5 W/cm^2.

Př.: kyslíkovodíkový (Baronův článek)

Palivo (například vodík) je na anodě katalyticky přeměněno na kationty (v případě vodíku ionty H^+). Uvolněné elektrony jsou navázány anodou a vytváří elektrický proud, který proudí přes elektrický spotřebič ke katodě. Na katodě se oxidační činidlo (většinou kyslík) redukuje na anionty (O^{2-}), a ty pak reagují s H^+ ionty a přeměňují se na vodu.



Obr. 6. 51: Palivový článek [32].

Reakce probíhající v článku:

anoda: $2\,H_2 \rightleftharpoons 4\,H^+ + 4\,e^-$

katoda: $O_2 + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,O^{2-}$

Souhrn: $2\,O^{2-} + 4\,H^+ \rightleftharpoons 2\,H_2O$

Výhodou tohoto článku je, že vznikají ekologicky neškodné produkty, naopak nevýhodou manipulace s H_2.

Uchovávání (skladování) elektrické energie

Elektrickou energii prakticky skladovat nemůžeme, je však možno ji převést na jiný druh energie (třeba potenciální energie vody v horní nádrži přečerpávací elektrárny, nebo energie chemických vazeb v galvanickém článku) a na elektrickou energii ji znovu převést, až ji budeme potřebovat. Tento proces je však ve všech případech velmi ztrátový.

Obnovitelné zdroje

Sluneční energie

Viz jaderná fúze. Energii slunečního záření zachytáváme pomocí fotovoltaických článků. Dají se sice využít i pro domácnosti, ale větší smysl to má pro budovy, kde se lidé vyskytují ve dne, protože sluneční elektrárna produkuje proud ve dne. V domácnosti lze fotovoltaické panely využít k ohřevu vody nebo k topení.

Chemickým základem fotovoltaických článků je buď Si (1. generace článků), nebo anorganické sloučeninové polovodiče (2. generace článků) nebo organické polovodiče (3. generace).

V ČR se takto vyrobí asi 1 % energie.

Energie větru

V ČR asi 4 % energie.

Energie vody

Vodní elektrárny, přečerpávací elektrárny, přílivové (slapové) elektrárny, energie mořských vln (

Geotermální energie

Využití horkých pramenů a páry (v ČR Litoměřice, Ústí nad Labem)

Využití biomasy

Bionafta

Vyrábí se katalyzovanou trans-esterifikací z rostlinných olejů (v ČR z řepkového)

Výhody: lépe hoří než klasická nafta, v přírodě se snadněji rozkládá, má větší mazací schopnost než klasická nafta a tím prodlužuje životnost motoru. Nyní se již povinně přidává ke klasické naftě (nejméně 5 %).

Bioplyn

Jde o směs především CH_4 a CO_2, obsah CH_4 je uváděn mezi 50-80 %. Vzniká mikrobiálním rozkladem přírodních materiálů bez přístupu vzduchu. Podíl BPS na elektřině v ČR je asi 3 %.

Zemědělské bioplynové stanice: zpracovávají hnojiva a energetické plodiny (kukuřice)

Průmyslové BPS: využívají kaly z čističek odpadních vod, krev z jatek apod.

Komunální BPS: využívají komunální odpady a odpady z domácností.

Kravské „prdy“

Údajně na celkových emisích CH_4 se podílely v r. 2015 celými 16 %. Přitom CH_4 přispívá ke skleníkovému efektu asi 30x víc než CO_2. OSN v roce 2010 chtěla na pšouky hospodářských zvířat proto uvalit speciální daň, které se záhy začalo říkat Prdící daň. Firma Toyota se rozhodla postavit elektrárnu, kde zdrojem energie bude methan produkovaný kravami (Long Beach, California). Slibovali to mít hotové do jara 2020. Chtěli to pak propojit na výrobu aut značky Mirai (elektromobily).

Spalování biomasy
Dřevo, sláma, zemědělské zbytky, odpady z čističek. Dá se dělit na zbytkovou a cíleně pěstovanou.

Koroze

6.9 Koroze kovů

Koroze kovů je degradace kovů vlivem vnějšího prostředí (kovy se oxidují uplatněním vlivu vzdušného kyslíku, vlhkosti, oxidu uhličitého, siřičitého apod.)

Typy koroze

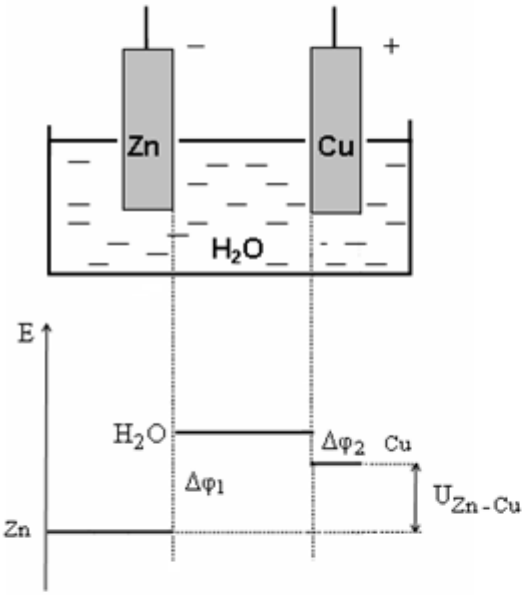
Odlišujeme 2 typy koroze: chemickou a elektrochemickou.

– chemická – způsobena agresivními látkami, např. $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$).
– elektrochemická – popsána v následujícím textu.

Příčiny elektrochemické koroze

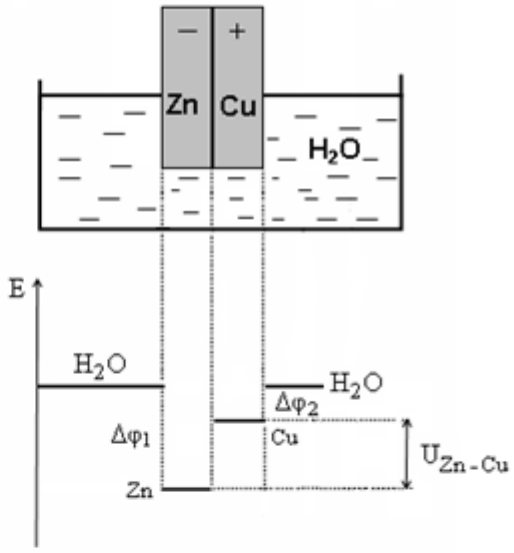
Abychom porozuměli elektrochemické korozi kovů, připomeneme si nejprve chování galvanických článků.

1) galvanický článek



Obr. 6. 43: Galvanický článek.

2) galvanický článek spojený nakrátko



Obr. 6. 44: Galvanický článek spojený nakrátko.

U.....elektromotorické napětí článku – v obou případech (obr. 6. 43 i obr. 6. 44) stejné
Δφ.....potenciálový rozdíl na fázovém rozhraní

V článku probíhá chemická reakce $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$, přičemž na jednotlivých elektrodách probíhají následující poloreakce:

zinková elektroda (anoda): $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ Zn se rozpouští, **koroduje**

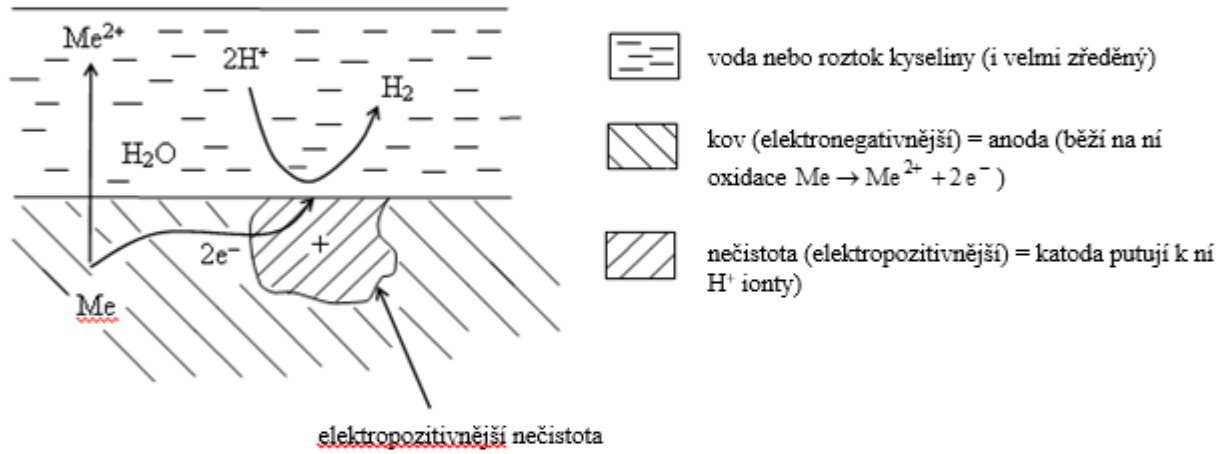
měděná elektroda (katoda): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Aby v galvanickém článku mohly uvedené reakce probíhat, musí být zapojen do obvodu, tj. elektrody musejí být vodivě spojeny dalším vodičem elektrického proudu. Dotýkají-li se elektrody navzájem, je tímto „vodičem“ přímo styčná plocha mezi elektrodami. V tomto případě běží uvedené reakce tak dlouho, dokud se elektrody dotýkají a jsou ponořené do roztoku obsahujícího ionty H^+.

Elektrochemická koroze kovů

Žádný reálný kov není úplně čistý. Vždy obsahuje určité procento příměsí, případně krystalických poruch. Každou nečistotu či krystalovou poruchu lze pokládat za samostatnou fázi. Na každém fázovém rozhraní vzniká potenciálový rozdíl (viz difúzní potenciál). Pokryje-li se reálný kov vlhkostí, vznikají skupiny *kov – nečistota – voda*, tedy galvanické články spojené nakrátko (srovnej obr. 6. 44). Koroze v nich běží tak dlouho, dokud je „obvod“ *kov – nečistota – voda* spojený (obr. 6. 45).

Schématické znázornění elektrochemické koroze:



Obr. 6. 45: Elektrochemická koroze.

Ochrana proti korozi

Proti korozi se lze chránit následujícími způsoby:

a) pomocí laků nebo smaltů

b) pokovením

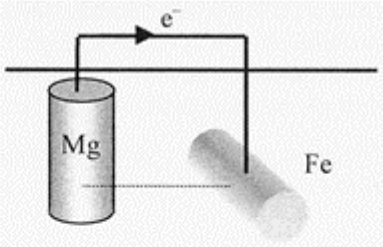
α) *ušlechtilejším kovem*

Např. Cr nebo Ni nanesený na povrch Fe. Povrch musí být dokonalý niklový či chromový, jinak je ochrana neúčinná. (Povlak se chová jako elektropozitivní nečistota). Při spojení galvanického článku pak dochází k posílení koroze).

β) *méně ušlechtilým kovem*

Např. Zn nanesený na povrch Fe. Povrch nemusí být dokonalý. Rozpouští se Zn, zatímco Fe je chráněno.

Příkladem elektrochemické ochrany některých objektů může být vodivé zapojení velkých železných objektů (budovy, potrubí, lodě) na zápornější elektrodu (anodu), např. blok hořčíku. Méně ušlechtilý kov se stane anodou. Železo zůstává katodou (nerozpouští se), a tím na něm nemůže docházet k oxidaci.



Obr. 6. 46: Katodická ochrana potrubí [10].

c) vytvářením ochranných povrchových vrstev = pasivace

Př.: Odrezovač – odstraní se stará rez. Pak reakcí Fe + H_3PO_4**** (= podstatná součást odrezovače) vzniká na povrchu nerozpustný fosforečnan (stabilní, dále nereaguje, tedy nekoroduje).

d) elektrochemicky (aplikací vnějšího napětí) – chráněný kov je katodou, proto se nerozpouští.

ÚKOLY:

Vyhledejte chemické složení rzi.
Jakou barvu mají obvykle soli železnaté a jakou soli železité? Jakou barvu má kovové železo?
Co je to měděnka?
Jakou barvu má kovová měď a jakou barvu má měděnka?
Jak se projevuje koroze stříbra?
Jak se projevuje koroze zinku?
Jak se projevuje koroze mramoru?
Uveďte, které materiály lze před korozí chránit mazáním olejem.
Jak byste před korozí chránili mramorovou sochu?
Který materiál byste použili pro manipulaci s agresivními chemickými látkami?
Které předměty byste chránili před korozí pochromováním/poniklováním/pokrytím platinou?
Které předměty byste před korozí chránili pozinkováním?
Docházelo by ke korozi, kdybychom neznečišťovali životní prostředí?

Znečištění životního prostředí

Polutanty ve vzduchu

Čistý vzduch by měl obsahovat dusík, kyslík, CO_2, vodní páru a vzácné plyny. Bohužel obsahuje i další látky – tzv. polutanty.

Většina znečištění vzduchu pochází ze spalování, ať už paliv, nebo odpadů. Dobrý příklad je spalování benzínu. Je tvořen uhlovodíky, takže by za dostatečného přístupu vzduchu měl hořet na CO_2 a vodní páru. Jenže v motoru auta není dostatek vzduchu, takže spalováním benzínu vznikají i nebezpečné látky:

CO (brání přenosu kyslíku z plic do těla, otrava může být smrtelná)

Benzen, formaldehyd, benzopyren, dioxiny – kromě toho, že smrdí, mohou být způsobit rakovinu

SO_2 (protože benzín obsahuje i malé množství sloučenin síry) – poškození plic, kyselé deště

Oxidy dusíku – vznikají proto, že v motoru auta je tak horko, že spolu reaguje dusík s kyslíkem. Podobně jako SO_2 poškozují plíce a přispívají ke vzniku kyselých dešťů

Prachové částice: uhlík a olovo (olovo pochází z tetraethylolova, které se do benzínu přidává, aby lépe hořel). Kromě toho, že se tím umažou věci, prach atakuje plíce a olovo v něm přítomné může způsobit poškození mozku, zejména u dětí.

Příspěvek automobilové dopravy ke znečištění ovzduší se odhaduje cca na 50 %. Zbytek připadá na elektrárny, továrny a domácnosti spalující ropu a uhlí. Mnohé továrny a doly produkují další polutanty – páry rozpouštědel, prach z hald a odvalů obsahující těžké kovy, cementový prach,…

Další ze vznikajících látek, CO_2, je sice po toxikologické stránce relativně neškodný, ale jedná se o skleníkový plyn. Jiný významný skleníkový plyn je CH_4, jehož skleníkový efekt se odhaduje jako cca 30x větší.

Snaha o řešení zmíněných problémů by měla zahrnovat tyto možnosti:

Výfukové systémy aut by měly povinně obsahovat katalyzátory, které by nebezpečné látky nechávaly zreagovat na méně škodlivé.

Existuje tzv. bezkouřové uhlí pro použití na grilování apod. Nebo se aspoň má používat kvalitní palivo a netopit kde čím (staré gumáky,…)

Elektrostatické odstraňování prachu z kouře z továren, proplachování odpadních plynů proudem vody (spláchne částice prachu, rozpustí některé plyny)

Polutanty ve vodě

Hnojiva: po vymytí do vodních toků a vodních nádrží podporují růst řas, které pak zabraňují přístupu světla k vodním rostlinám pod nimi a ty hynou. Uhynulé rostliny jsou rozkládány bakteriemi a přitom využívají kyslík rozpuštěný ve vodě. Tím klesá obsah kyslíku ve vodě a může vést až k úhynu ryb a jiných vodních živočichů. Kromě toho hnojiva často obsahují dusičnany, které se mohou redukovat na dusitany. Ty jsou při kontaminaci vody nebezpečné zejména pro malé děti (methemoglobinemie – neschopnost hemoglobinu přenášet kyslík).

Nevyčištěná odpadní vody z domácností: stále ještě existují obce, kde se odpadní voda nečistí. Tento odpad sám o sobě může být infekční, kromě toho na odpadu mohou začít žít další bakterie, které spotřebovávají kyslík,…

Detergenty, čisticí prostředky: některé se nerozkládají a nedotčené procházejí čističkou a zabíjejí vodní živočichy. Existují však biodegradabilní detergenty, které tyto problémy nezpůsobují.

Insekticidy, např. DDT. Bohužel jsou hodně stálé. Ohrožují např. ptáky (slabá skořápka vajec), tukem se dostávají do potravního řetězce.

Desinfekce, léky, kosmetika.

Odpad z továren: s odpadními roztoky se mj. dostávají do vod těžké kovy – ionty rtuti, olova,… Zvláštní kapitolou je znečištění vzniklé při prosáknutí odpadu ze zpracování uranu,… Velmi problematická je jakákoli těžba využívající loužení – např. kyanidy.

Vypouštění horké vody z továren – i kdyby byla čistá, zvedne teplotu vody, a tím může usmrtit vodní živočichy včetně ryb.

Ropné havárie (viz ropa). Sice existují bakterie, které ropu rozkládají, ale příliš pomalu. Ptáci: umazané peří se snaží čistit, přitom spolykají ropu a otráví se. Pokud se podaří je odchytit k čištění, tak lidem umírají v rukách strachy. I pokud se podaří je očistit a vrátit do přírody, často hynou dodatečně. Pokud je zasažen dospělý pták, už se nestará o svá mláďata a ta hynou hlady,…

Znečištění mechanickým odpadem (polystyren, PET lahve,…) – při spolykání polystyrenu živočich nemá pocit hladu a hyne.

Mechanický nepořádek vznikající např. při živelných katastrofách.

Kyselé deště.

Polutanty v půdě

Úzce souvisí s polutanty ve vodě.

Voda

Odlišujeme **úpravu** vody před použitím a **čištění** použité vody.

Technologie úpravy vod

Zdroje vody mohou být různé:
řeky,
vodní nádrže podzemní,
vodní nádrže povrchové
příp. šedá voda

Voda dle způsobu použití:
Pitná
Užitková
Provozní (vzniká úpravou dešťové vody a tzv. šedé vody – ze sprch, umyvadel, van,… na tzv. bílou vodu). Používá se např. do praček, do nádrží splachovačů, na mytí vozidel, zavlažování zahrad,… Dle očekávaného způsobu použití se různě přísně kontrolují např.: barva, okem viditelné nečistoty, přiměřená bakteriologická nezávadnost). Problém je skladování – nesmí se v ní množit bakterie – skladovat v chladnu a tmě, max. 24 hod. Proto je nutno odhadnout produkci šedé vody a spotřebu bílé vody a tomu přizpůsobit potrubí a nádrže.

Procesy úpravy a čištění vody:
Fyzikální (filtrace, odstranění suspendovaných látek, odstranění plynů)
Chemické
Biologické (k části úpravy/čistění lze využít některé kmeny bakterií)

Kvalita přírodní vody se mění podle aktuálního počasí, proto postup úpravy musí být takový, aby zvládal nejtěžší znečištění z očekávatelných podmínek.

Znečištění mohou být různá:
pevné objekty (písek, rostliny, láhve a další nepořádek…)
bakterie (různé bakteriální kmeny jsou různě nebezpečné)
rozpuštěné látky (vyluhované přírodní látky, polutanty, rozpuštěné plyny)

Přibližné schéma úpravny vody na pitnou:
filtr na odstranění hrubých nečistot (větve aj.)
hrubý pískový filtr
sedimentační nádrž (do vody se zde přidávají různé chemické látky, které způsobí vysrážení některých nečistot a usazení na dně.
Jemný pískový filtr.
Desinfekce nebo sterilizace
Případná fluoridace

Takto upravená voda by měla být pitná, ale může být **tvrdá**.
Tvrdost vody je způsobená přítomností vápenatých a hořečnatých solí, především:
$Ca(HCO_3)_2$ $CaSO_4$, $Mg(HCO_3)_2$ a $MgSO_4$.
K jejich vymývání do vody přispívají kyselé deště: $H_2O + CO_2 + CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$.
Opačným dějem je přeměna hydrogenuhličitanů zpět na uhličitany: $Ca^{2}+ 2HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + CaCO_3$

Může se to dít buď přirozeným odpařováním vody, což v jeskyních může vést ke vzniku krápníkové výzdoby, nebo rychle (povařením tvrdé vody) – pak hovoříme o přechodné tvrdosti vody.

Výhody a nevýhody tvrdé vody:

Ionty Ca^{2+} i Mg^{2+} vytvářejí s mýdlem nerozpustné soli. To jednak způsobuje nízkou pěnivost mýdla a zvýšení jeho spotřeby, jednak dochází k zanášení trubek apod. Přítomnost solí Ca^{2+} i Mg^{2+} ve vodě má ale i svá pozitiva: voda má příjemnou chuť (minerálky), Ca^{2+} i Mg^{2+} ionty tělo potřebuje.

Jiné hořečnaté a vápenaté soli také mohou způsobit tvrdost vody, ale ta se povařením odstranit nedá – hovoříme pak o tvrdosti trvalé. Trvalou tvrdost vody

Odstranění tvrdosti vody:

Povařením (pokud jsou ve vodě ionty HCO_3^-)[2] : $Ca^{2}+ 2HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + CaCO_3$

Přidáním Na_2CO_3. Ten ve vodě disociuje na $Na_2CO_3 \rightarrow + 2Na^+ + CO_3^{2-}$,

následuje srážení: $CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3$

Destilací (získáme čistou vodu pro speciální účely, ale je to drahé a není moc chutná)

Použitím tzv. iontoměničů:

- výměna vápenatých a hořečnatých iontů za sodné (změkčení) - regenerace pomocí solanky
- výměna za ionty H^+, pak $2\ H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2CO_3$ (nestabilní), $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$ (plyn, uniká) (dekarbonizace)
- demineralizace (všechny ionty se vymění za H^+ a OH^-

Čištění odpadní vody

Čištění odpadní průmyslové vody je závislé na tom, co se vyrábí a jakým způsobem. Problematika je složitá a především široká a přesahuje rámec tohoto kurzu. Budeme se proto zabývat problematikou obecnější, a to čištění odpadní vody z domácností (čistička odpadní vody za obcí).

Znečištěná voda může obsahovat řadu věcí: prostředky osobní hygieny, zbytky jídla, exkrementy, toaletní papír,… ale také zbytky léčiv, antikoncepčních přípravků, ftaláty, nanomateriály, furany nebo zbytky drog… - ty čistička odstranit neumí.

Přibližné schéma čističky komunální vody:

síta, obvykle nazývaná „česle“ (odstranění hrubých mechanických nečistot – větve, papír,…). Kvůli zápachu bývají umístěná v budově zvané „česlovna“.

Usazení hrubých nečistot (štěrk, písek)

Sedimentační nádrž - usazení jemných mechanických nečistot – vzniká kal. Velmi smrdí a obsahuje řadu zdraví škodlivých látek.

Provzdušňovací nádrž. V ní jsou nasazeny bakterie schopné rozkládat zbývající nečistoty. Protože k životu a k činnosti potřebují velké množství kyslíku, je do provzdušňovací nádrže dnem přiváděn vzduch.

Další sedimentační nádrž.

Vypuštění vody do řeky.

Vyhnívací nádrž – pomocí bakterií s v ní rozkládá kal svedený ze všech sedimentačních nádrží. Mimo jiné zde vzniká methan.

Methan je možno využít jako palivo nebo k výrobě elektřiny.

Přečištěný kal může být:

- Krátkodobě skladovat na skládce, pak spálit – z jeho popela se dají těžit kovy.
- Vyhozen do moře (ve světě dříve běžná praxe, po r. 1998 omezeno).
- Využit na hnojení – ale to lze jen 2x ročně, zatímco kaly vznikají celý rok. Kromě toho kaly obsahují stále více škodlivin, které by se díky hnojení kalem dostaly do potravního řetězce.

Kalové hospodářství je drahé (cca ½ nákladů na provoz čističky). Na skládku se v ČR uložit nesmí. ČR: **750 000 tun kalů z čističek odpadních vod ročně.**

Odhaduje se, že ve světě je až 80 % odpadních vod vypouštěno do řek bez čištění.

- [2] Na stejném principu (tepelný rozklad HCO_3^-na H_2O, CO_2 a CO_3^{2-}) je založena i funkce prášku do pečiva : $Ca^{2}+ 2HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + CaCO_3$

Recyklace surovin

Důvody k recyklaci

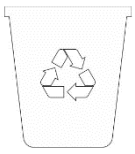
Zmenšující se zásoby těžených surovin (vyčerpatelné zdroje)
Stále větší problém uložení odpadu

I na zpracování odpadních (recyklovaných) surovin musí být vyvinuty průmyslové technologie. Ve všech případech vycházejí ze zpracování alespoň částečně roztříděného materiálu. Nezbytným prvním krokem je proto třídění odpadu.

Barvy kontejnerů na tříděný odpad

Papír

Barevné sklo


Čiré bezbarvé sklo

Plasty

Nápojové kartony

Bioodpad

Elektronika

Směsný odpad

Nebezpečný odpad. Patří sem látky hořlavé, dráždivé, kancerogenní, infekční, výbušné,… ??? Mohu se takto nekontrolovaně setkat látky, jejichž vzájemnou reakcí vznikne něco ještě horšího…
Více viz https://www.dewolf.cz/blog/jak-tridit-odpad/

Dobře zvládnuta recyklace papíru, skla, kovů.
Recyklace plastů: rozdrtit, rozemlít, přelisovat,…: dlažba, obrubníky, koberce, výplně spacích pytlů, fleece,…
Recyklace přes chemický rozklad na monomery je silně diskutabilní – ekologická zátěž.

Recyklační symboly

Materiálů je stále více a některé laik nedokáže odlišit (různé druhy plastů, různé druhy kovů,…). Proto byly zavedeny recyklační symboly. Skládají se z trojúhelníku se šipkami, čísla a textu.
Kromě čistých materiálů jsou i materiály kompozitní (směsi).

Obr. 2: Recyklační symbol pro hliník.

číslo	materiál
01-19	různé druhy plastů
20-39	různé druhy papíru
40	železo
41	hliník
42-49	různé další kovy
50-59	různé druhy dřeva
70-79	různé druhy skla

Obr. 3: Recyklační značka pro kompozit s převládajícím papírem.

Výroba amoniaku a kyseliny dusičné

Výroba amoniaku

V přírodě amoniak vzniká rozkladem dusíkatých organických látek. V malém množství je přítomen ve vzduchu a sopečných plynech.

Průmyslová výroba NH_3 je založena na Haberově-Boschově vysokotlaké redukci N_2 vodíkem, který byl dříve získáván elektrolýzou vody. Moderní metody používají stejného principu, liší se však zdrojem vodíku, účinností katalyzátorů i měřítkem operací.

Elektrolytická výroba vodíku je dnes zachována jen v místech s velmi levnou elektrickou energií, jinde se vodík získává reakcí koksu nebo nověji zemního plynu či nafty s vodou.

Bezvodý kapalný NH_3 se dnes přechovává v nádržích chlazených na −33,5 °C (104,7 kPa). Kapacita nádrže může být až 36 000 t. Bezvodý NH_3 se expeduje v cisternových vozech (až 30 m^3), železničních cisternových vozech (až 130 m^3), nákladními loděmi a potrubím (některá vedení jsou až několik tisíc kilometrů dlouhá).

Amoniak se používá jako hnojivo a jako jedna ze základních surovin pro výrobu hnojiv (80 %), dále na výrobu výbušnin, syntetických vláken a dalších látek.

Výroba kyseliny dusičné

Moderní postup výroby kyseliny dusičné spočívá v oxidaci NH_3 na zahřáté Pt. Reakci poprvé systematicky studoval v roce 1901 W. Ostwald (Nobelova cena 1909). Významný rozvoj výroby přinesla teprve ekonomická výroba syntetického amoniaku procesem Haberovým-Boschovým. Reakce probíhající při výrobě kyseliny dusičné jsou:

$$NH_3 + 1¼\ O_2 \rightarrow NO + 1½\ H_2O\ (l) \qquad \Delta H^\circ = -292{,}5\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$NO + ½\ O_2 \rightarrow NO_2 \qquad \Delta H^\circ = -56{,}8\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$NO_2 + 1/3\ H_2O\ (l) \rightarrow 2/3\ HNO_3\ (l) + 1/3\ NO \qquad \Delta H^\circ = -23{,}3\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Zkoncentrování vodné HNO_3 destilací je omezeno tvorbou azeotropu s obsahem 68,5 hm. % HNO_3.

POUŽITÍ KYSELINY DUSIČNÉ

Nejvíce kyseliny dusičné (80 % výroby) se používá na výrobu NH_4NO_3 pro hnojiva. NH_4NO_3 je termicky nestálý a jeho rozklad může být explozivní. Od 50. let jsou perličky NH_4NO_3 smíšené s topnou naftou běžně používány jako výbušnina pro práci v dolech a kamenolomech.

Menší množství kyseliny se užívá při výrobě jiných dusičnanů než NH_4NO_3, a to pro výbušniny, střelivo a pyrotechniku.

Výroba síry

Těžba elementární síry

Až do počátku 20. století se síra získávala převážně z ložisek sopečného původu, dnes jsou však sopečná ložiska využívána podstatně méně často. V letech 1891 až 1894 navrhl Herman Frasch postup těžby síry z kryteb dómů uložených pod bažinami a pohyblivými písky. Síra uložená pod povrchem se taví přehřátou vodní párou a pak se stlačeným vzduchem vytlačuje na povrch. Krytba obsahující síru je obvykle uložena 150 až 170 m pod povrchem země. Tloušťka síronosné vrstvy bývá 30 m a obsahuje 20 až 40 % síry. Takto se vytěží obrovská množství velmi čisté síry (99,5 až 99,9 %).

Postup vyžaduje velké množství vody a energie.

Kapalná síra se vede na dlouhé vzdálenosti potrubím, transportuje se v lodích, tankerech nebo železničních cisternách nebo se zpracovává do valounů.

Získávání síry z ropy a zemního plynu

Tyto suroviny obsahují jaké příměs H_2S (až 20 %), který se musí před jejich dalším zpracováním odstranit (ničil by katalyzátory a jako případná součást vyrobeného paliva by znečišťoval životní prostředí). Je tedy z ropy a zemního plynu odstraňován a využíván jak zdroj síry.

Při této metodě se sulfan nejprve spaluje. Zčásti poskytne plynnou síru, zčásti SO_2. Tento SO_2 v přítomnosti katalyzátorů reaguje s H_2S na síru a vodu:

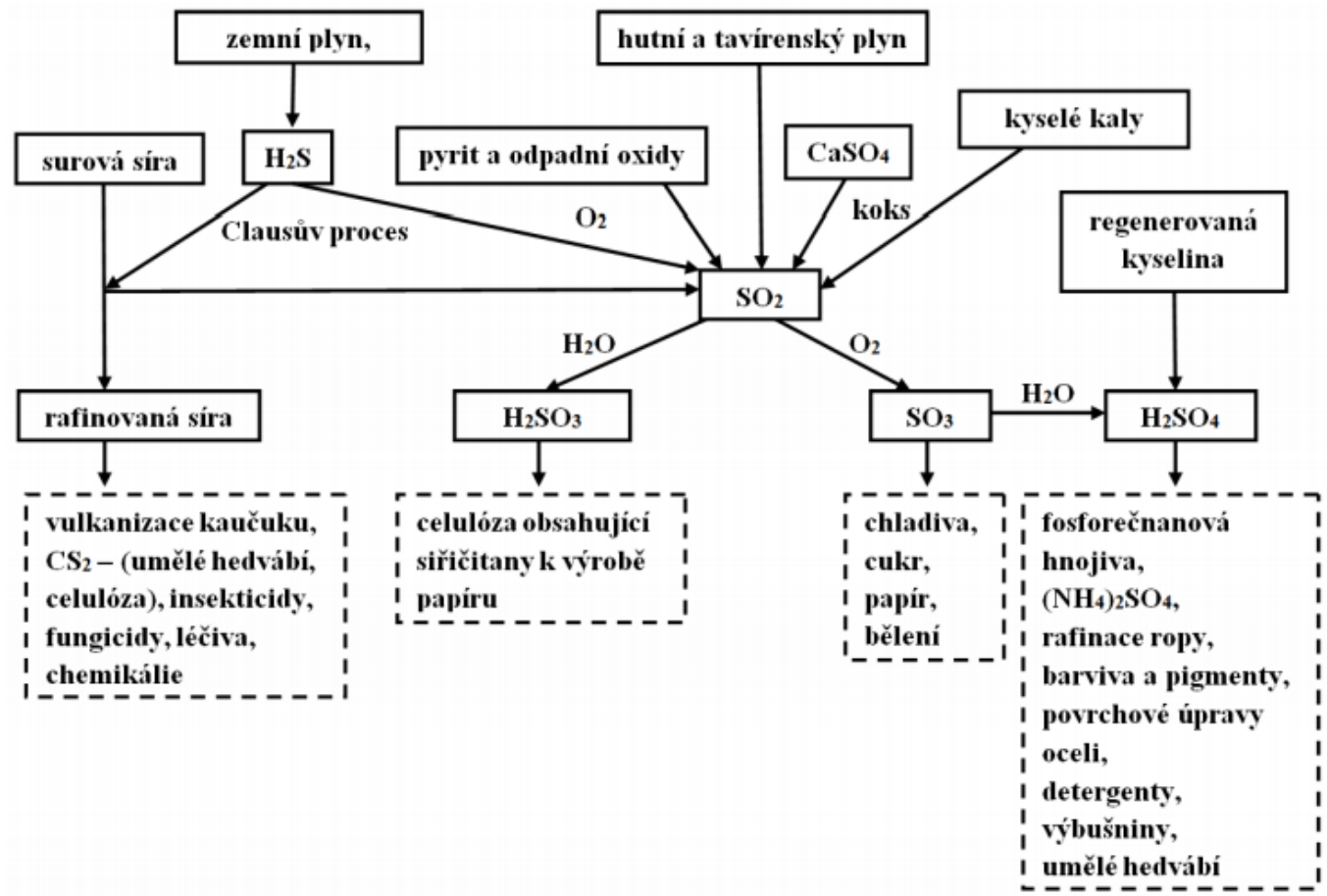
$$2\ H_2S + O_2 \rightarrow 2\ S + 2\ H_2O \qquad \text{(nízkotepelné zpracování)}$$

$$2\ H_2S + 3\ O_2 \rightarrow 2\ SO_2 + 2\ H_2O$$

$$2\ H_2S + SO_2 \rightarrow 3\ S + 2\ H_2O \qquad \text{(za přítomnosti katalyzátorů)}$$

Použití síry a kyseliny sírové

Nejvíc síry se používá po převedení na SO_2 a SO_3 na výrobu H_2SO_4 a následně hnojiv. Použití je však pestré a obrovské. Následující schéma je převzato z diplomové práce J. Leblocha.



Obrázek 60: Použití síry a jejich sloučenin [2].

Výroba kyseliny sírové

18.4 Výroba a použití kyseliny sírové

Kyselina sírová je nejdůležitějším výrobkem chemického průmyslu a také nejlevnější ve velkém množství vyráběnou kyselinou, která je k dispozici ve všech státech světa. V Evropě ji vyrábí již od 18. století.

Kyselina sírová (dříve označovaná jako vitriolový olej nebo vitriol) se původně připravovala destilací „vitriolových břidlic" $FeSO_4 \cdot nH_2O$. Tento drahý způsob výroby byl na počátku 18. století nahrazen spalováním síry a ledku v hrdlech velkých skleněných balonů nebo keramických retort obsahujících malá množství vody. Dnes jsou oba tyto postupy téměř úplně nahrazeny moderním kontaktním způsobem výroby.

Při výrobě kyseliny sírové je potřeba nejprve připravit oxid siřičitý SO_2.

1) Oxid siřičitý se dříve, dnes však méně vyráběl pražením sulfidových minerálů, mezi které patří pyrit FeS_2 nebo chalkopyrit $CuFeS_2$.

$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ O_2$$

2) Nejčastěji se však oxid siřičitý SO_2 vyrábí pražením elementární síry.

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Základem kontaktního způsobu výroby byl objev Peregrina Philipse, podle kterého se SO_2 může oxidovat vzduchem na SO_3 v přítomnosti platiny jako katalyzátoru. V moderní verzi kontaktního způsobu výroby kyseliny sírové se používá jako katalyzátor oxid vanadičný V_2O_5.

Oxidace SO_2 na SO_3 je exotermická s rovnovážnou reakcí:

$$SO_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \rightleftarrows SO_3$$

Materiály silikátového průmyslu

Jíly se jako podstatná a snadno přístupná složka půdy staly surovinou pro výrobu mnoha základních výrobků, které člověka provázejí od nepaměti: hrnčířských výrobků, cihel, tašek apod. Jíly vznikají zvětráváním a rozkladem vyvřelých hornin a jsou pro ně typické velmi jemné částice.

Kaolín, složený především z kaolinitu $Al_2(OH)_4Si_2O_5$, je zvláště cenný, neboť prakticky neobsahuje nečistoty železa, a je tedy bezbarvý. Téměř polovina se používá jako plnivo do papíru nebo na jeho povrchovou úpravu, čtvrtina se používá na výrobu ohnivzdorných cihel a žáruvzdorných hmot. Využívá se taktéž na výrobu porcelánu, hliněného nádobí a kameniny (10 %). Ta se dnes obvykle vyrábí z hrnčířské hlíny.

Valchařská hlinka je montmorillonit vápenatý (bentonit). Látka se používá jako absorbent olejů a tuků a dále jako absorbent ropy. Vlastností bentonitu se také využívá v maltách, slévárenských pískách, tmelech a pojivech.

Listová slída se používá jako materiál pro okénka pecí, elektrický izolační materiál (kondenzátory, topné prvky atd.), ve vakuových elektronkách.

Mastek (talek) je ceněn pro svou měkkost, hladkost a mazací schopnosti za sucha i pro svou bělost, chemickou inertnost a lístkovou strukturu. Nejdůležitější uplatnění nachází v keramice, insekticidech, barvách a ve výrobě papíru. Na použití v kosmetice a v toaletních přípravcích připadá pouze 3 % světové produkce. Je hojně rozšířený, získává se povrchovou těžbou nebo hlubinným dobýváním.

Vápenec a vápno

Vápenec je usazená hornina složená převážně z uhličitanu vápenatého ($CaCO_3$) ve formě kalcitu nebo aragonitu. Jako příměsi se vyskytují dolomit, siderit, křemen, jílové minerály a úlomky zkamenělin. Vápenec společně s dolomitem tvoří čtyři pětiny všech sedimentů na povrchu Země.

Tepelným rozkladem vápence se získá tzv. **pálené vápno**: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

Reakcí CaO s vodou vzniká tzv. **hašené vápno**: $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$.

Musí se dát správné množství vody (neutopit, nespálit), promíchávat, hotové se nechá uležet (1-2 roky). ☺ Karel IV prý vyžadoval dobu odležení vápna alespoň 7 let. Povrch zalévat vodou (vápno se dohašuje), nesmí zmrznout. Je třeba dodržovat postup uvedený na pytli s páleným vápnem a mít patřičné ochranné pomůcky. Hasit se musí v ploché nádobě (např. v sudu by hrozil výbuch).

Více viz https://kusovevapno.cz/vyroba.html

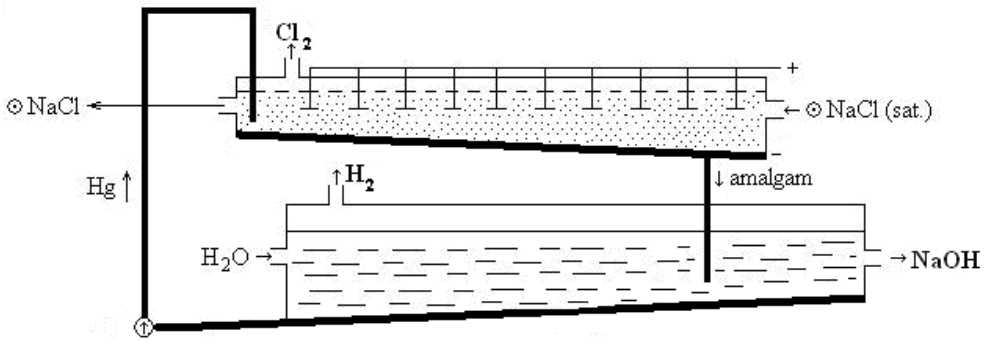
Pálené vápno se využívá k výrobě hašeného vápna, při výrobě sody,…

Hašené vápno se používá k přípravě malty a omítkových směsí. Používá se i v zemědělství a lesnictví k vápnění překyselené půdy, při výrobě cukru k čištění cukerné šťávy a k desinfekci stěn např. v kravínech.

Výroba NaOH, H_2 a Cl_2 elektrolýzou solanky

NaOH se vyrábí elektrolýzou solanky (vodného roztoku NaCl). Podle technického provedení odlišujeme způsob amalgamový, diafragmový a membránový.

a) Amalgamový postup



Obr. 4: Schéma amalgamového elektrolyzéru

Anoda ($\oplus$): $2\,Cl^- \rightleftarrows \mathbf{Cl_2} + 2\,e^-$

Katoda ($\ominus$, Hg): $2\,Na^+ + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,Na^0, 2\,Na + 2x\,Hg \rightarrow 2\,NaHg_x$

Amalgam $NaHg_x$ je odveden do jiné části reaktoru, kde je rozložen:

$$2\,NaHg_x + 2\,H_2O \rightleftarrows \mathbf{2\,NaOH + H_2} + 2x\,Hg$$

Produkty tedy jsou $Cl_2, H_2, NaOH$

Není-li oddělen vznikající NaOH od vznikajícího Cl_2, běží další reakce: $Cl_2 + 2\,OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$

$3\,ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2\,Cl^-$

V případě amalgamového elektrolyzéru je anodový a katodový prostor zcela oddělen.

b) Diafragmová elektrolýza

Anodový a katodový prostor jsou odděleny diafragmou (polopropustná membrána). Diafragma omezuje migraci OH^- k anodě, proto je tedy reakce chloru s hydroxidovými anionty omezena.

Anoda ($\oplus$): $2\,Cl^- \rightarrow \mathbf{Cl_2} + 2\,e^-$

Katoda ($\ominus$, ocelová): $2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow \mathbf{H_2}$

Kationty H^+ ve vodném roztoku vznikají autodisociací vody $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$, které voda podléhá vždy bez ohledu na elektrolýzu či jiné manipulace s roztokem: kromě toho ke katodě migrují také ionty Na^+, ale pro své vysoké rozkladné napětí na ní nereagují. Odčerpáváním iontů H^+ z katodového prostoru se zde kromě nereagujících iontů Na^+ hromadí i ionty OH^-, které nemohou migrovat k anodě, protože jim v tom brání diafragma.

$\Rightarrow$ Hromadění OH^- a Na^+ u katody (tedy **NaOH**)

c) Membránová elektrolýza (1975 - Japonsko)

Při tomto provedení probíhají stejné reakce jako u diafragmového provedení elektrolýzy. Katodický a anodický prostor jsou odděleny membránou, která propouští jen kationty. Proto OH^- ionty nemohou od katody migrovat k anodě a nedojde k jejich reakci s chlorem.

Využití NaOH:

NaOH se používá k výrobě mýdel, papíru, při zpracování kůží, textilní průmysl, zpracování tuků a olejů, titrační činidlo v analytické chemii, čistič odpadů,….

Využití Cl_2

Většina chloru se využívá k výrobě HCL. Kromě toho se používá ke sterilizaci pitné vody nebo vody v bazénech / na koupalištích. Dále se využívá k výrobě polyvinylchloridu, tetrachlormethanu, tetrachlorethanu (rozpouštědlo používané v čistírnách), na výrobu odbarvovačů, pesticidů aj.

Využití H_2

Výroba NH_3., palivo, hydrogenace tuků a další hydrogenační reakce, výroba rozpouštědel (např. methanol),…

Výroba a využití sody

Většina sody Na_2CO_3 se vyrábí **Solvayovým procesem**.
Jeho celková chemická rovnice je: $2NaCl + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$
Jde však o promyšlený sled více reakcí, který umožní oddělit jednotlivé produkty:

1) V průmyslové praxi se reakce **(I)** provádí dvoustupňově ve dvou věžích:
   - V první se nechává solankou probublávat amoniak, ten se tímto do solanky absorbuje.
   - V druhé věži se nechá procházet CO_2 touto amoniakální solankou, přičemž hlavní produkt reakce, $NaHCO_3$, se z roztoku sráží a odfiltrovává. Využívá se při tom skutečnosti, že $NaHCO_3$ je v alkalickém prostřední rozpustný méně než NaCl. Pokud by k reakci nebyl využit amoniak, ke srážení by nedocházelo.

   $NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$ **(I).**

2) V následujícím kroku se v jiné části továrny získává CaO tepelným rozkladem (950-1100 °C) vápence:

   $CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO$ **(II)**.

3) Pomocí oxidu vápenatého se pak ze zbytku po reakci **(I)** regeneruje amoniak a vrací se do první absorpční věže reakce **(I)**:

   $2\ NH_4Cl + CaO \rightarrow 2\ NH_3 + CaCl_2 + H_2O$ **(III)**.

4) $NaHCO_3$, získaný jako sraženina z reakce **(I)**, se na výsledný produkt Na_2CO_3 konvertuje zahřátím na 160-230 °C:

   $2\ NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$ **(IV)**.

Oxid uhličitý z kroku **(IV)** se vrací do kroku **(I)**.

Při dobrém technickém provedení recykluje „Solvayova továrna“ téměř veškerý amoniak, takže jedinými hlavními surovinami Solvayova procesu jsou NaCl, vápenec $CaCO_3$ a tepelná energie. Hlavní vedlejší produkt, $CaCl_2$, se v některých zemích (např. Japonsko) díky své hygroskopičnosti používá na posyp silnic. Vlhká vrstvička na povrchu silnice zmenšuje odnos prachu a může snížit náklady na opravu výtluků na silnici až o 80 %.

Roku 1930 byla v Číně navržena modifikace Solvayova procesu, při které je hlavním vedlejším produktem NH_4Cl místo $CaCl_2$.
Využití NH_4Cl jako hnojiva je ekonomicky výhodnější než využití $CaCl_2$ pro posyp silnic.

Využití:

Dříve se uhličitan sodný užíval ve velkém množství jako soda na praní. Tento odbyt však vzhledem k širokému použití detergentů v domácnosti zanikl.

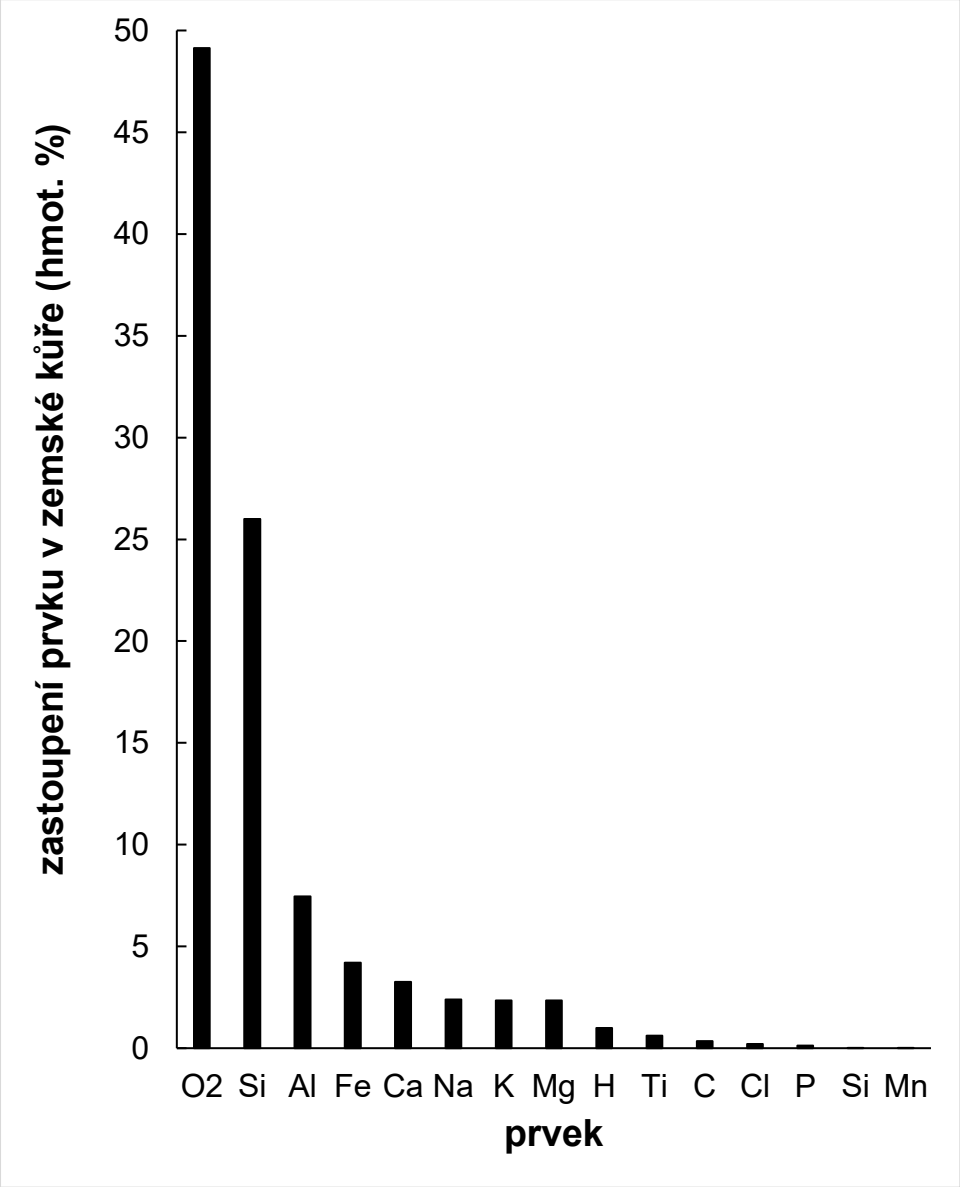
Asi polovina produkce Na_2CO_3 se užívá ve sklářském průmyslu. Jedna z důležitých aplikací Na_2CO_3 je při odstraňování sirných sloučenin z kouřových plynů elektráren, tepláren a vysokých pecí. Téměř polovina množství roční výroby slouží pro výrobu prášku do pečiva další se spotřebuje v chemickém průmyslu, farmaceutickém průmyslu a také se používá do hasicích přístrojů.

Výroby technicky důležitých kovů

Výrobní postup se vždy odvíjí od dostupnosti dané látky a od formy, v jaké je dostupná. Přestože nás nyní pro výrobu zajímají pouze dostupná ložiska na Zemi (převážně tedy zdroje v zemské kůře), je docela zajímavé udělat si představu o odhadovaném prvkovém složení Sluneční soustavy:

Podle odhadovaného zastoupení v zemské kůře můžeme prvky rozdělit do několika skupin:
Více než 25 %: kyslík 49 %, křemík 26 %
2 % - 10 %: Al, Fe, Ca, Na, K, Mg.
0,01 % -1 %: H, Ti, C, Cl, P, S, Mn
Těsně pod 0,01 %: N, Ba, B, V, Li, Ni, Sr, Cr, Zr, Cu a F.
0,001 % - 0,01 %: Be, I, **Sn**, **Co**, Th, U, **Zn**, **Pb**, Mo, Y, Ar, **W**, Ta, Cs, Bi, Cd, Ce, La, Hf, **Hg**
pod 0,0001 %: Au, Ag, Tm, Lu, Pt, Ru a další platinové kovy.
Některé chemické prvky byly připraveny uměle a v přírodě se nevyskytují.

Zastoupení prvků v zemské kůře



Obr. 5: Přibližné zastoupení prvků v zemské kůře.

Měď, stříbro, zlato

Všechny tři prvky, označované pro své někdejší použití společným názvem „mincovní kovy“, jsou nepochybně prvními kovy, které člověk ve své historii poznal. V přírodě se vyskytují ryzí, proto pravděpodobně sloužily jako primitivní platidla již dávno před zavedením zlatých mincí v Egyptě (asi 3 400 př. n. l.). Zlato se již ve starší době kamenné zpracovávalo tepáním ke zdobným účelům. Za zmínku stojí např. Tutanchamónova rakev, obsahující 112 kg zlata nebo legendární poklad Aztéků a Inků v Mexiku a Peru, pro který Španělé dobývali na začátku 16. století Střední a Jižní Ameriku. Názory na to, kdy člověk poprvé použil měď, se rozcházejí. Odhaduje se, že to mohlo být přibližně kolem r. 5 000 př. n. l. Kolem roku 3 000 př. n. l. byla v Indii, Mezopotamii a Řecku objevena její schopnost tvořit tvrdé bronzy. Tím začala doba bronzová a od té doby je měď jedním z nejdůležitějších kovů, které se lidstvo naučilo používat. Použití stříbra v peněžnictví je stejně staré jako použití zlata pro tyto účely. Rozdíl je pouze v tom, že ryzí stříbro se v porovnání se zlatem vyskytuje řidčeji, takže k vyrovnání jejich množství v oběhu došlo až po objevení způsobu výroby stříbra z jeho rud.

Výskyt

Měď: chalkopyrit $CuFeS_2$ – představuje 50 % veškerých rud obsahujících měď, chalkozin Cu_2S, kuprit Cu_2O a malachit $Cu_2CO_3(OH)_2$. V čisté formě se kov vyskytuje vzácně. Chile, Peru, USA,…

Stříbro: převážně v sulfidických rudách, největší význam má Ag_2S (2 modifikace: argentit, akantit). Vzácně i v ryzí formě. Doprovází zlato a další kovy. Získává se dnes jako vedlejší produkt při zpracování rud mědi, olova, zinku, niklu. Mexiko, Čína, Kanada, Peru, Bolivie,…

Zlato: výskyt roztroušeně, a to jak ryzí, tak v podobě telluridů. Je vtroušeno v nerostech (křemen nebo pyrit), a to jak v žilách, tak i v rýžovištích. Je také obsaženo v mořské vodě v koncentraci až 0,001 ppm, dosud se však nepodařilo nalézt ekonomicky přijatelný způsob jeho těžby z tohoto zdroje. Přibližně do r. 1830 pocházela velká část tehdejších světových zásob zlata od starých, příp. jihoamerických civilizací. Jeho zásoba však postupně stoupala, jednak zásluhou objevů ložisek na Sibiři, jednak vlivem následující „zlaté horečky“, která propukla r. 1849. Se „zlatou horečkou“ je spojeno osidlování Amerického Západu a Nového Jižního Walesu (Austrálie).

Výroba:

Měď: viz výklad – historie dolu Chuquicamata. Hlavní část surové mědi se pak *čistí* elektrolyticky. Odlijí se z ní anody, které se umístí do okyseleného roztoku $CuSO_4$. Katodu tvoří desky z čisté mědi. Na nich se v průběhu elektrolýzy vylučuje čistá měď. Kovy přítomné v anodě kromě mědi (pokud se při zvoleném elektrickém napětí nerozpouštění), padají ve formě drobných částeček pod anodu a hromadí ¨se pod ní a v jejím okolí jako tzv. anodické kaly. Ty jsou cenným zdrojem Ag, Au a dalších drahých kovů.

Stříbro: Většina dnes vyráběného stříbra je vedlejším produktem odpadajícím při výrobě (elektrolytickém čištění) neželezných kovů, např. Cu, Pb a Zn, neboť tyto kovy pravidelně doprovází. Převážná část stříbra se získává zužitkováním odpadů obsahujících stříbro.

Zlato se dříve získávalo z říčního písku rýžováním – využívá se velké hustoty zlata. Takové zdroje zlata jsou však dnes již vyčerpány.

Dnes se využívá dolování z hornin. Obsah zlata v nich je malý (cca 25 ppm Au), proto se z nich zlato získává chemickou cestou (amalgamací nebo loužením):

Horninu rozdrtit na jemný prášek

AMALGAMACE

Smíchat s Hg (l)
Au + Hg vytvoří amalgam
Amalgam oddělit od nerozpuštěného zbytku
Hg z amalgamu oddělit destilací (dříve šla Hg volně do vzduchu)
Zůstane Ag a Au

LOUŽENÍ

$4\ Au + 8\ NaCN + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Na[Au(CN)_2] + 4\ NaOH$

Nebo v kyselém silně oxidujícím prostředí (např. přítomnost chloru nebo HNO_3)

Z loužicího roztoku se zlato získá redukcí
- buď elektrochemicky
- nebo vhodným redukčním činidlem (hliník, zinek, hydrazin,…)

Pokud chemikálie z těchto provozu uniknou do přírody, je to obrovský průšvih. Proto se hledají jiné cesty, např. loužení thiosíranem nebo thiomočovinou, ale zatím jsou příliš drahé.

Použití

Měď: hlavně výroba elektrických vodičů, v menší míře slouží jako přísada do mincovních slitin, běžných bronzí (Cu-Sn), mosazi (Cu-Zn) a speciálních slitin, např. Monelova slitina (Ni-Cu).

Stříbro: fotografické účely 33 %, ozdobné a užitkové předměty, elektrotechnika, stříbření zrcadel, výroba baterií Ag-Zn, Ag-Cd s vysokou kapacitou. Menší část slouží jako jedna složka zubního amalgamu.

Zlato: mezinárodní obchod - k vyrovnání platební bilance, šperkařství.
Zubní lékařství, elektronika - nekorodující kontakty, kosmický průmysl - součást slitin na tvrdé pájky, k odrážení tepelného záření (též ve formě folií na vnitřních stranách oken kanceláří jako tepelná izolace).

Hliník

Hliník je 3. nejrozšířenější prvek zemské kůry (8,3 hmotn. %) po kyslíku (45,5 %) a křemíku (25,7 %).

Výskyt

Je hlavní složkou mnoha vyvřelých minerálů včetně živce a slíd, které postupně větrají na jílovité materiály, např. kaolinit [$Al_2(OH)_4Si_2O_5$]. Další známé minerály jsou např. kryolit ($Na_3[AlF_6]$), spinel ($MgAl_2O_4$), granát [$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$], beryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) a tyrkys [$Al_2(OH)_3PO_4H_2O/Cu$], korund (Al_2O_3). Korund je jednou z nejtvrdších známých sloučenin (tvrdost 9 Mohsovy stupnice tvrdosti) a užívá se proto jako brusný materiál. Mnohé drahokamy jsou nečistou formou Al_2O_3, např. rubín (Cr), safír (Co). Pro získávání hliníku je nejdůležitější **bauxit** $AlO_x(OH)_{3-2x}$ ($0 < x < 1$). Kanada (Rio Tinto), Rusko (Rusal), USA (Alcoa).

Výroba

Je to sice velmi rozšířený kov, ale redukuje se mnohem obtížněji než jiné kovy, proto byla výroba po dlouhou dobu technicky velmi náročná a drahá. Příprava zahrnovala reakce s draslíkem nebo sodíkem. V roce 1854 byl získán hliník elektrolýzou roztaveného $Na[AlCl_4]$. Kov byl však v té době tak drahý, že byl vystavován na pařížské výstavě v roce 1855 vedle korunovačních klenotů. Pro vysokou cenu používal císař Ludvík Napoleon III při státních recepcích hliníkové příbory.

Před koncem století došlo k prudkému tisícinásobnému poklesu ceny. Tento pokles ceny způsobilo jednak zavedení laciné elektrické, jednak využití elektrolýzy oxidu hlinitého, rozpuštěného v kryolitu ($Na_3[AlF_6]$). Od té doby světová produkce rychle rostla.

Použití

Čistý hliník je stříbřitě bílý kov s mnoha výhodnými vlastnostmi: je lehký, netoxický, příjemného vzhledu a lze u něj dosáhnout vysokého lesku. Má velkou tepelnou a elektrickou vodivost, výbornou odolnost proti korozi, je nemagnetický, nejiskří, v tvárnosti stojí hned za zlatem a v tažnosti je šestý. Mnohé z jeho slitin mají vysokou mechanickou pevnost a jsou pevné i v tahu. Hliník a jeho slitiny lze lít, válcovat, tlačit, kovat, táhnout nebo obrábět. Snadno se tak vyrobí trubky, pruty, roury, tyče, desky, dráty, plechy nebo fólie. Hliník odolává korozi ne pro své postavení v elektrochemické řadě, ale rychlou tvorbou souvislé nereaktivní povrchové vrstvičky oxidu hlinitého (pasivace). Nebezpečí koroze je při styku s grafitem, Fe, Ni, Cu, Ag nebo Pb. Při styku s ocelí, zinkem a Cd závisí korozní odolnost především na pH. Dobrou korozní odolnost lze uměle zvýšit zesílením vrstvičky oxidu hlinitého na povrchu kovu.

Al je ideálním kovem na elektrické vodiče. Velké množství hliníku se využívá jako konstrukce. První mrakodrap s hliníkovým povrchem byl dokončen v roce 1952. Obecně je rovněž známé jeho použití na letecké konstrukce. Každý boeing 707 obsahuje asi 50 t hliníkových slitin. Al se široce používá jako součást materiálu na konstrukce a pláště kosmických lodí, nádrží na palivo a oxidovadlo a na elektronická zařízení. Kromě Al fólie slouží v kosmickém průmyslu hliníkový prášek, který se používá jako přísada do pevných paliv pro zvýšení tahu rakety při startu.

Alkalické kovy

Výskyt

Lithium: spodumen $LiAlSi_2O_6$, USA, Kanada, Argentina, Brazílie, Rusko, Španělsko a Kongo.

Sodík: 7. nejrozšířenější prvek a 5. nejrozšířenější kov v zemské kůře Velkým zdrojem NaCl je *mořská voda*. V pevném stavu se NaCl vyskytuje např. jako sůl kamenná NaCl (halit). Ten tvoří ohromná *podzemní ložiska*, často silná několik set metrů a obsahující více než 90 % NaCl. Ke známým solným dolům patří např. Hallstadt v Rakousku a Wieliczka v Polsku (obě lokality jsou zapsané i na Seznamu světového dědictví UNESCO). Khewra (Pákistán) – „himálajská sůl". Existují také *povrchová ložiska*, např. Salar de Uyuni v Jižní Americe.

Sodík se vyskytuje také jako trona $Na_3(CO_3)(HCO_3)\cdot 2H_2O$, chilský ledek $NaNO_3$ nebo Glauberova sůl Na_2SO_4.

Draslík: sylvín (KCl), sylvinit (směs NaCl a KCl). Mořské vody obsahují jen okolo 0,06 % KCl, ale v některých vnitrozemských bažinách a jezerech (např. Searle, Velké solné jezero nebo Mrtvé moře), může obsah KCl stoupnout až na 1,5 % a získávání KCl z těchto zdrojů je ekonomicky přijatelné.

Rubidium a cesium: mnohem méně rozšířené než Na a K. Rubidium **Rb** ve stopovém množství doprovází ostatní alkalické kovy. Cesium **Cs** se vyskytuje jako polucit $(Cs,Na)_2\ (Al2Si_4O_{12})\cdot 2\ H_2O$.

Francium se v přírodě vyskytuje v nepatrných stopách jako vedlejší produkt rozpadu aktinia.

Výroba

Li se vyrábí elektrolýzou taveniny složené z 55 % LiCl a 45 % KCl za teploty přibližně 450 °C.

Na elektrolýzou roztavené eutektické směsi 40 % NaCl a 60 % $CaCl_2$. Kovový sodík a vápník se vylučují na válcové ocelové katodě, procházejí sběrnou trubkou, kde vápník ztuhne a vrací se zpět do taveniny. Chlor uvolněný na centrální grafitové anodě se shromažďuje v niklové nádobě a dále se čistí.

Na lze získat též elektrolýzou taveniny NaOH (z taveniny NaCl to bylo nevýhodné kvůli vysoké teplotě tání NaCl). Dnes se od toho upouští – ekologie – rtuť.

K nelze takto způsobem získat, protože je příliš rozpustný v roztaveném $CaCl_2$. Při provozní teplotě se snadno vypařuje a vytváří při výrobě nebezpečné podmínky. A další. Proto je průmyslová výroba draslíku založena na redukci roztaveného KCl kovovým sodíkem při teplotě 580 °C: $KCl + Na \rightarrow K + NaCl$

Cs a **Rb** se získávají jako vedlejší produkt při výrobě Li.

Použití

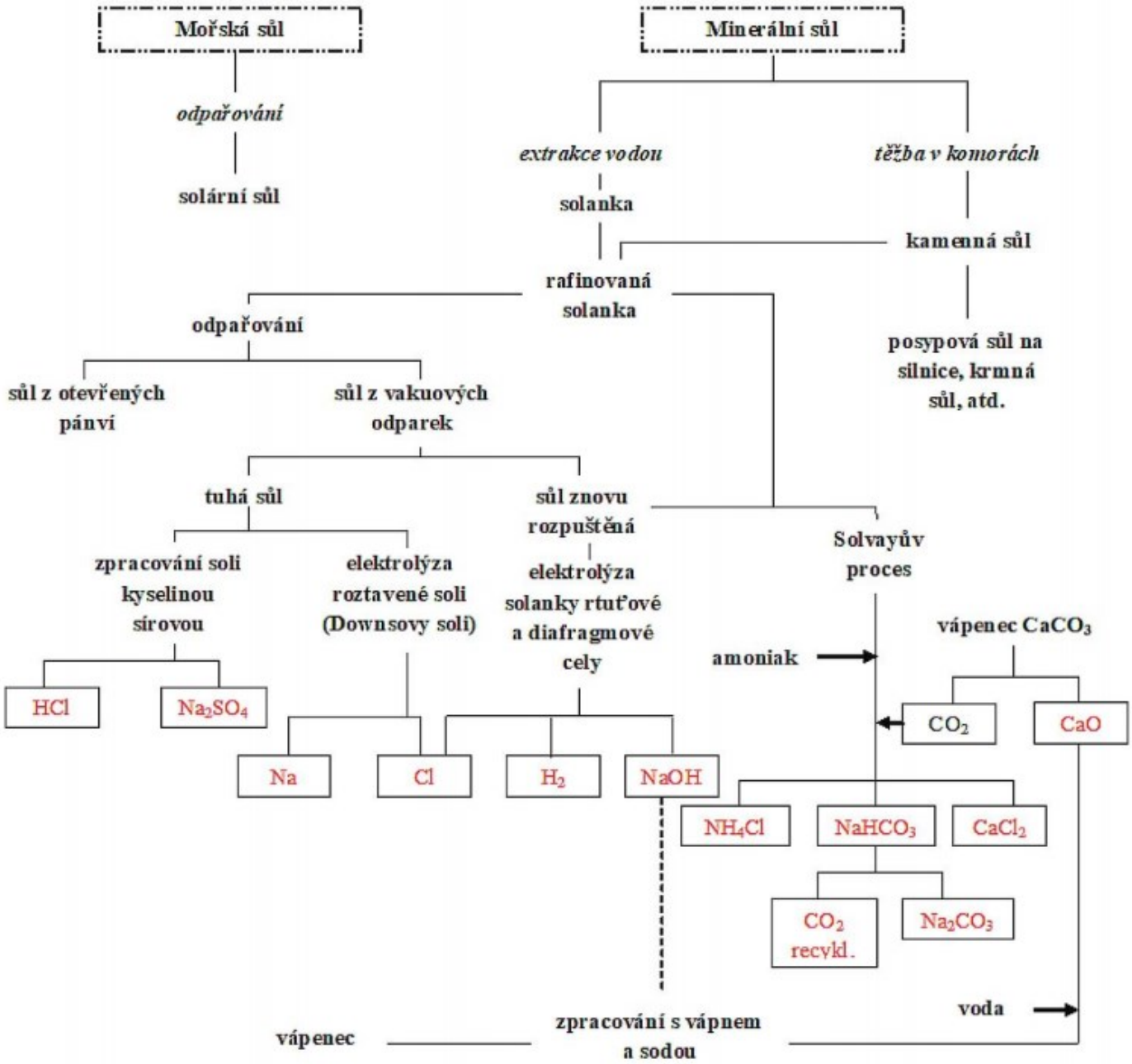
Li se převážně používá ve formě sloučenin pro výrobu dobíjecích baterií do přenosné elektroniky (mobilní telefony, notebooky, tablety, fotoaparáty apod.). Slouží však i k výrobě taviv v keramickém a sklářském průmyslu.

Na: redukční činidlo při některých výrobách, rozptýlený sodík - katalyzátor. Chladicí médium v některých jaderných reaktorech (nízká teplota tání sodíku, malá viskozita, velká tepelná kapacita, nepodléhá přeměně na β nebo γ zářič). NaCl se používá v potravinářském průmyslu a v chemickém průmyslu (jako surovina pro výrobu dalších sloučenin).

K: především na umělá draselná hnojiva (hlavní složka KCl). KCl se používá také při výrobě KOH, ten se používá hlavně na přípravu K_3PO_4 pro tekuté mycí prostředky, na výrobu dalších chemikálií a při výrobě pryže. K_2CO_3 se používá hlavně na kvalitní dekorativní skleněné výrobky, na optické čočky, barevné obrazovky a fluorescenční lampy; rovněž se požívá na porcelánové výrobky, textilní barviva a pigmenty. KNO_3 je silné oxidační činidlo, užívané nyní hlavně do střelného prachu a v pyrotechnice. $KMnO_4$ je oxidovadlo, odbarvovač, bělidlo a čisticí prostředek; hlavní užití je při výrobě sacharinu. KO_2 se používá v dýchacích přístrojích. $KClO_3$ je v malém množství v zápalkách a výbušninách. KBr má značné užití ve fotografii a jako zdroj bromu v organické syntéze; dříve se užíval jako sedativum.

Rb se využívá při výrobě fotočlánků, jako přísada do speciálních typů skla, v přesných hodinách satelitů GPS apod.

Cs zpočátku nemělo žádné využití, později sloužilo k výrobě elektronek. Dnes především příprava velmi hustých výplachů pro hlubinné vrtání. ^{133}Cs – defektoskopie, ozařování rakovinných nádorů.



Obr. 6: Diagram chemických procesů založených na NaCl (vznikající produkty procesů uvedené červeně). Převzato z diplomové práce J. Leblocha.

Železo

Výskyt

Železo je díky stálosti atomových jader značně rozšířeno ve vesmíru. Po hliníku 2. nejrozšířenější kov v zemské kůře, celkově 4. nejrozšířenější prvek v zemské kůře (po kyslíku, křemíku a hliníku). Mezi hlavní minerály patří: hematit Fe_2O_3, magnetit (magnetovec) Fe_3O_4, limonit ($\approx 2\ Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O$) a siderit ($FeCO_3$). Běžně se rovněž vyskytuje v podobě pyritu FeS_2. Protože se ale železo těžko odděluje od síry, neslouží pyrit k výrobě železa. Největší naleziště železné rudy na světě se nachází v západní Austrálii.

Výroba

Železo se vyrábí především ve vysoké peci. Bývá vysoká 30 - 50 metrů a vyzděná žáruvzdorným materiálem. Shora se pec (Obrázek 30) plní koksem (palivo a redukční činidlo), železnou rudou (zdroj železa) a vápencem (struskotvorná přísada). Do spodní části se vhání horký vzduch obohacený kyslíkem. V horní části pece se suroviny vysuší a dochází k redukci železné rudy koksem a oxidem uhelnatým za vzniku surového železa, které se taví a hromadí ve spodní části pece. Struska, vzniklá z hlušiny a vápence, chrání železo před oxidací kyslíkem. Železo i struska se každé zvlášť vypouští ve spodní části vysoké pece. Vypouštění se dělá každé cca dvě hodiny a nazývá se odpich. Odpich pro roztavené železo je níže než odpich pro strusku.

Ve vysoké peci probíhají tyto reakce (zespoda nahoru):

- Koks + kyslík ze vzduchu dávají CO_2
- Vápenec se rozkládá na CaO a CO_2
- Vzniklý CO_2 stoupá vzhůru a reaguje s dalším koksem na CO
- Vzniklý CO stoupá vzhůru a z železné rud vyredukovává železo. To klesá vysokou pecí dolů.
- CaO vzniklý z vápence reaguje s pískem přítomným v rudě jako nečistota a poskytuje strusku (zjednodušen křemičitan vápenatý), která plave na povrchu roztaveného železa.

Roztavené železo vytékající z pece se odlévá do forem požadovaného tvaru nebo do ingotů („housek“). Takto vyrobené železo označované jako „**litina**“ nebo „surové železo“, není čisté. Obsahuje okolo 4 % uhlíku spolu s proměnlivým množstvím Si, Mn, P a S. Je tvrdé, ale křehké. Část ho ponecháme na zpracování jako **litina**, většinu ale ještě horkou podrobíme **zkujňování** (snížení obsahu uhlíku oxidací):

a) konvertorový způsob –k surovému železu se vhání kyslík, který oxiduje příměsové prvky.

$2\ C + O_2 \rightarrow 2\ CO$

$C + O_2 \rightarrow CO_2$

$S + O_2 \rightarrow SO_2$

$P_4 + 5\ O_2 \rightarrow 2\ P_2O_5$

$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$

b) v nístějových (Siemens-Martinských) pecích – k surovému železu se přidává železný šrot a směs se taví. Příměsové prvky se vážou na kyslík v oxidech železa. $3\ C + Fe_2O_3 \rightarrow 3\ CO + 2\ Fe$

c) v elektrických pecích (drahý způsob) – pro výrobu speciální oceli (např. chirurgická ocel)

DALŠÍ ZPŮSOBY ZPRACOVÁNÍ OCELI

- Kalení (prudké ochlazení) – vzniká zakalená ocel (tvrdá a lámavá)
- Popouštění (pomalé zahřívání) – vzniká popouštěná ocel (méně tvrdá a snadno ohýbatelná)

Použití

Litina (surové železo) má využití například při výrobě radiátorů, součástek strojů nebo nádobí.

Ocel: je velké množství druhů oceli k různým účelům. Ocel se především používá pro nosné konstrukce staveb (průmyslové haly, architektonicky náročné stavby, složka železobetonu). Nerezová ocel – mosty, budovy v oblastech s častými zemětřeseními, větrné elektrárny… stavby vyžadující nemagnetičnost – letiště, banky, nemocnice,… dopravní prostředky, lékařství (pinzety, nůžky,…), farmacie (špachtle, lžičky,…), potravinářský průmysl (nádoby, lžičky, poklice, trubky, domácnosti – nádobí, pračky a další přístroje,…

Zinek, rtuť

Výskyt

Hlavní rudy **zinku** jsou ZnS (blejno zinkové, sfalerit). Dále např.$ZnCO_3$ (kalamín, smithsonit).
Jediná významná ruda **rtuti** je cinabarit (rumělka) HgS

Výroba

Zinek: 90 % Zn pochází ze ZnS.

- Rozdrtit, zkoncentrovat: sedimentace nebo flotace
- pražením sulfidu na oxid: $2\ ZnS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ ZnO + 2\ SO_2$
  a) $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$, roztok $ZnSO_4$ se elektrolyzuje
  b) $2\ ZnO + C$ (koks) $\rightarrow 2\ Zn + CO_2$ (při vysoké teplotě).
  Tato reakce však pod teplotou varu Zn neprobíhá (s tímto problémem se nesetkáváme např. při tavení Fe, Cu nebo Pb) a při následném ochlazení par může docházet v přítomnosti spalných produktů ke zpětné oxidaci kovu: $Zn + CO_2 \rightarrow ZnO + CO$
  Proto nutná úprava vysoké pece: Zinkové páry opouštějící vrchol pece jsou rychle ochlazovány a rozpouštěny zkrápěním olovem (T_v(Pb) = 1750 °C, T_v(Zn) = 907 °C) . Zinek se pak odděluje jako kapalina téměř 99% čistoty a je dále rafinován destilací na čistotu 99,99 %. Výhoda vysoké pece je také v tom, že lze použít směs ZnS a PbS (obvykle se nacházejí společně) pro současné získávání zinku i olova. Olovo se v tomto případě vypouští ze spodní části pece.

Rtuť: Poškozuje nervový a kardiovaskulární systém všech živých tvorů. Od r. 2017 tzv. Minamatská úmluva o rtuti – snaha minimalizovat úniky Hg do životního prostředí.

Dříve: zahřívání HgS, shromáždění kovové rtuti v popelu.

Dnes – stejný princip, jen zdokonaleno.

- Rozdrtit, zkoncentrovat (flotace)
- Pražit na vzduchu a páru kondenzovat: $HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$
- U zvláště bohatých rud pražit se železným odpadem nebo s páleným vápnem:
  $HgS + Fe \rightarrow Hg + FeS$
  $4\ HgS + 4\ CaO \rightarrow 4\ Hg + 3\ CaS + CaSO_4$

Použití

Zinek: na antikorozní povlaky se spotřebuje 35 - 40 % produkce. Do slitin: mosaz (Cu + Zn), nové speciální slitiny. Zinkové plechy na pokrývání střech, galvanické články. Srážení zlata při jeho výrobě kyanidovou metodou.

Rtuť - výroba teploměrů, tepelných regulátorů nebo elektrických spínačů. Kvůli zdravotnímu riziku však dochází k postupnému vyřazení z baterií a lékařských teploměrů. Amalgamové výroby.

Olovo

Výskyt

Olovo Pb je nejrozšířenějším těžkým prvkem. To souvisí s faktem, že tři ze čtyř stabilních přirozených izotopů olova (^{206}Pb, ^{207}Pb a ^{208}Pb) vznikají v první řadě jako stabilní produkty přirozených rozpadových řad. Pouze ^{204}Pb (1,4 %) radioaktivním rozpadem nevzniká. Změny izotopického složení olova Pb podle jeho původu také vysvětlují **proměnlivost jeho atomové hmotnosti** a omezenou přesnost, se kterou může být stanovena.

Nejdůležitější olověnou rudou je těžký černý minerál **galenit** PbS. Dále např. anglesit $PbSO_4$, cerussit $PbCO_3$, pyromorfit $Pg_5(PO_4)_3Cl$ a mimetesit $Pb_5(AsO_4)3Cl$. Všechny minerály obsahují olovo v nižším oxidačním stavu, jako Pb^{II} , na rozdíl od minerálů Sn, které obsahují vždy sloučeniny Sn^{IV}. Olovnaté rudy jsou široce rozšířeny a komerční ložiska se nacházejí ve více než 50 zemích.

Výroba

Obvykle se získává z PbS.

- Rozemlít, zkoncentrovat (flotace)
- pražit: $2\ PbS + O_2 \rightarrow 2\ PbO + 2\ SO_2$
- Vyredukovat koksem v přítomnosti tavidla (např. vápence) v šachtové peci (pražně-redukční postup):
  $PbO + C \rightarrow Pb\ (l) + CO$
  $PbO + CO \rightarrow Pb\ (l) + CO_2$
- Vyredukovat zbylým galenitem (pražně-reakční postup): $PbS + 2\ PbO \rightarrow 3\ Pb + SO_2$

Použití

Výroba olověných akumulátorů (cca 50 %). Výroba střeliva, broků, závaží a zátěží. Výroba plechů, potrubí, fólií, trubek, pájek, různých pigmentů a chemikálií.

Olověné pigmenty (např. minium Pb_3O_4) - základní antikorozní nátěrové hmoty na železo a ocel. Jasně žlutý $PbCrO_4$ se uplatňuje jako nátěrová hmota pro značení silnic.

Dalším pigmentem je olovnatá běloba $2\ PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (odlišuj od olověné běloby $PbSO_4$). Používala se ve starých olejomalbách. Podle rozboru izotopového složení se dá určit stáří malby. Jinak též jako antikorozní pigment.

Výroba technicky důležitých plynů

Kyslík

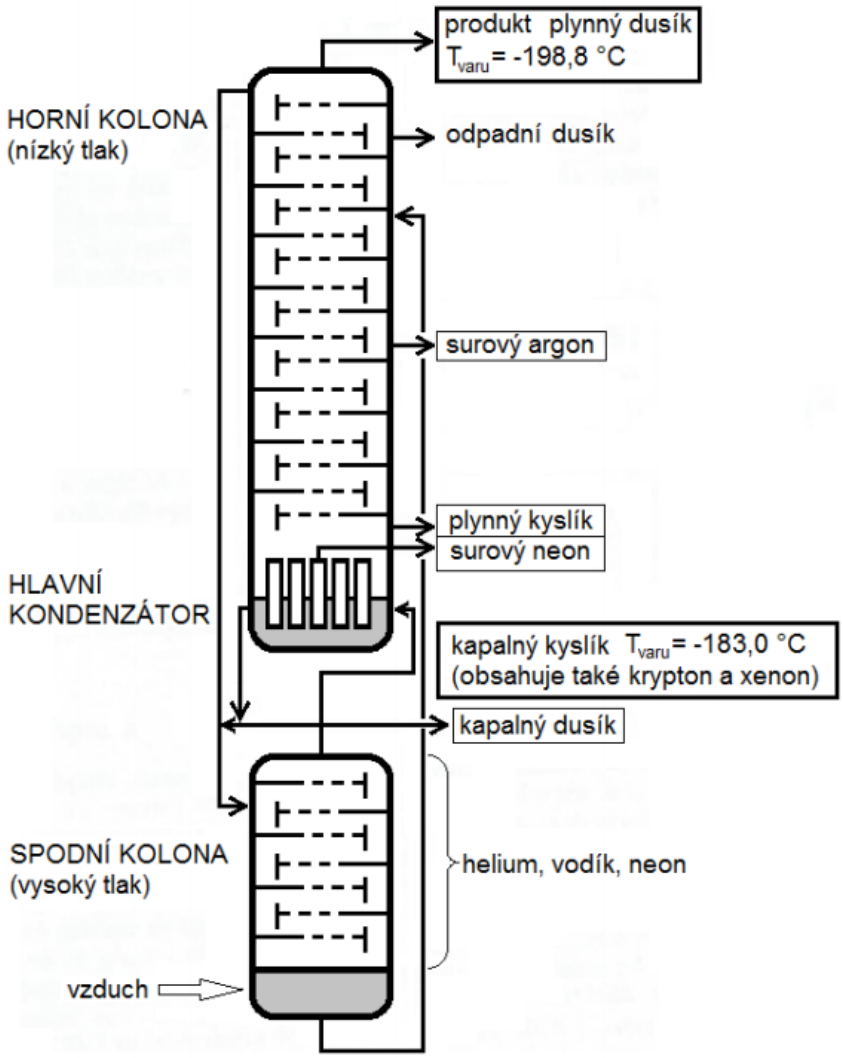
Výskyt

Nejrozšířenější prvek na Zemi. Tvoří cca 21 objemových procent vzduchu, 49 % zemské kůry. Vázaný ve vodě. Biogenní prvek.

Výroba

Kyslík se průmyslově vyrábí frakční destilací vzduchu (v různých provedeních). Uplatňuje se Jouleův-Thomsonův jev nebo jiné termodynamické postupy, které zmenší energetickou náročnost procesu.

Protože $_{7}N_2$ je těkavější než $_{8}O_2$, získává se N_2 jako plynný produkt destilace vzduchu, zatímco O_2 zůstává v kapalné fázi. Frakční destilace kapalného vzduchu se obvykle provádí v dvoukolonovém dvoutlakovém destilačním zařízení. Typické pracovní tlaky jsou 0,5 MPa v horní části spodní kolony a 0,05 MPa v dolní části horní kolony. Poněkud odlišné uspořádání se užívá, je-li kromě kapalného a plynného O_2 požadován také kapalný N_2.



Obr. 7: Schéma zařízení na frakční destilaci vzduchu. Převzato z diplomové práce J. Leblocha.

Použití

Ve vysokých pecích, tavení kovů, výroba skla. Rozsahem menší technické použití kyslíku je při řezání oceli, sváření a kyslíkovém děrování (vrtání betonu). V chemickém průmyslu se kyslík ve velkém měřítku používá při výrobě TiO_2, bělení papírové hmoty, při přímé oxidaci ethanu na ethylenoxid a při výrobě syntézního plynu (H_2 + CO), propylenoxidu, vinylchloridu, vinylacetátu atd. Použití v oblasti životního prostředí a biomedicíny zahrnuje čištění odpadních vod, znovuoživení řek, pěstování ryb, kyslíkové stany v

nemocnicích atd. Většina kyslíku pro tyto účely je transportována buď ve velkých kontejnerech, nebo vysokotlakých ocelových lahvích. Kyslík se také používá jako oxidovadlo pro raketová paliva při výzkumu vesmíru, vypouštění satelitů a pro kosmické lodě. Například při letu Apolla k Měsíci bylo v každé odpalovací raketě Saturn 5 v prvním stupni použito 1 450 t kapalného kyslíku, který v neuvěřitelně krátkém čase 2,5 min zoxidoval kerosinové palivo (asi 550 t). Druhý a třetí stupeň byly plněny 315 m^3 a 76,3 m^3 kapalného O_2, použité palivo byl kapalný H_2.

Dusík

Výskyt

Snadná dostupnost v atmosféře (78 %), ale v zemské kůře relativně vzácně (19 ppm). Hlavní minerály: KNO_3 (ledek draselný, sanitr) a $NaNO_3$ (chilský ledek, ledek sodný, chilský sanitr) - v poměrně malých ložiscích evaporitů na vyprahlých místech, často jako výkvěty na půdě nebo v dutinách (KNO_3 v Indii, Bolívii, Itálii, Španělsku a Rusku). Ohromná ložiska $NaNO_3$ jsou v pustých neobydlených pouštních oblastech severního Chile spolu s dalšími evapority, jako NaCl, Na_2SO_4 a KNO_3 ve výšce 1 200 až 2 500 m. n. m.

Výroba

Jediným významným způsobem výroby N_2 v průmyslovém měřítku je zkapalnění a frakční destilace vzduchu. Vzhledem k dostupnosti průmyslově vyráběného dusíku jsou laboratorní způsoby přípravy velmi čistého N_2 používány zřídka.

Použití

Kolem 2/3 průmyslově vyráběného dusíku je dodáváno jako plyn pod tlakem hlavně potrubím nebo v tlakových lahvích. Zbytek se dodává jako kapalný N_2.

Slouží především jako **inertní ochranný plyn** v metalurgických a chemických procesech, kde je přítomnost vzduchu spojena s rizikem ohně nebo výbuchu nebo s nežádoucí oxidací produktů. Ve velkém se N_2 používá k proplachování petrochemických reaktorů a jiných chemických zařízení, jako inertní ředidlo chemikálií,…

Kolem 10 % vyrobeného kapalného N2 se používá jako **chladivo** při mletí materiálů za normální teploty měkkých nebo gumovitých, obrábění pryže za nízké teploty, montáží technických konstrukcí ve smrštěném stavu, ochraně biologických vzorků, jako (krve, spermatu apod.) a jako prostředku do lázně o konstantní teplotě −196 °C. Kapalný dusík se často pro pohodlí používá i tehdy, kdy nízká teplota není nezbytná: mražení potravin, chlazení při přepravě, zmrazení obsahu potrubí místo ventilu pro přerušení průtoku, zmrazení zeminy pro zpevnění nestabilního základu při tunelování nebo hloubení.

Vzácné plyny

Výskyt

Helium je po vodíku druhým nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru, protože jeho jádro vzniká spojením jader vodíku ve Slunci. Je však příliš lehké, aby mohlo být udrženo zemským gravitačním polem a proto veškeré prvotně vzniklé helium uniklo. Helium vyskytující se nyní na Zemi je, podobně jako argon, produktem radioaktivního rozpadu. Je příměsí v zemním plynu a je uvnitř některých minerálů (např. smolinec).

Hlavním průmyslovým zdrojem **Ne, Ar, Kr** a **Xe** je zemská atmosféra. Část Ar se také získává při výrobě NH_3, kde se Ar kumuluje jako nečistota ze vstupních plynů N_2 a H_2.

Rn: vývěry podzemních minerálních vod, úniky z podloží,… Vznik jaderným rozpadem.

Výroba

Vzácné plyny **kromě He a Rn** se získávají jako vedlejší produkt při zkapalňování a frakční destilaci vzduchu.

Získávání helia **He** z atmosféry není ekonomicky výhodné. Výhodnějším zdrojem je zemní plyn, ze kterého se získává po zkapalnění uhlovodíků a jiných přítomných plynů.

Rn: Samovolným rozkladem Ra ve vodném roztoku radnaté soli v uzavřené nádobě a vyvařením Rn.

Použití

He: Původní hlavní použití helia He jako nehořlavého nosného plynu ve vzducholodích ztratilo svůj význam, i když v meteorologických balónech se stále využívá.

- Hlavní použití jako ochranná atmosféra v metalurgických procesech, např. při obloukovém sváření.
- Náhrada N_2 v dýchacích směsích pro potápěče ve velkých hloubkách (prevence tzv. kesonové nemoci);
- kryogenní chladivo (He má ze všech látek nejnižší teplotu varu a kapalné helium je proto jediný použitelný prostředek pro studium nízkoteplotních jevů, jako je např. supravodivost);
- nosný plyn v plynové chromatografii;
- chladicí médium ve vysokoteplotních jaderných reaktorech
- odvzdušnění roztoků
- běžný inertní plyn pro ředění plynů a pro vytváření inertní atmosféry.

Ar:

- ochranná atmosféra při vysokoteplotních metalurgických procesech,
- plnění žárovek se žhaveným vláknem.
- spolu s **Ne**, **Kr** a **Xe** se používá jako výplň ve výbojkách (tzv. neonových trubicích používaných na reklamách). Barva světla výbojky záleží na složení výplně.
- Těmito plyny se také plní fluorescenční trubice, zde však barva vysílaného světla nezávisí na plynu, ale na fosforeskující látce, která pokrývá vnitřní stěny trubice.

^{222}Rn se používal k léčení rakoviny a v γ-defektoskopii. Jeho nevýhodou je příliš krátký poločas rozpadu (3,824 dne) a byl proto nahrazen vhodnějšími zářiči. V medicíně se používá, pokud je jeho krátký poločas rozpadu výhodou. V geologii k radioizotopovému datování.

Vodík

Výskyt

Nejrozšířenější prvek ve vesmíru, 3. nejrozšířenější prvek (po kyslíku a křemíku) na Zemi. Hlavní průmyslový zdroj je zemní plyn (složka CH_4).

Výroba

Nejrozšířenější technologií je **parní reforming**, kterým je dnes vyráběno asi 90 % H_2. Surovinou je nejčastěji methan CH_4 ze zemního plynu. Ten se míchá s vodní párou a směs se vede přes niklový katalyzátor při teplotě 750 až 800 ˚C a tlaku 3 – 5 MPa: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$

$CH_4 + 2\ H_2O \rightarrow CO_2 + 3\ H_2$.

Reakční produkty obsahují CO. Ten lze odstranit v konvertorech $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$. Protože tato reakce je vratná, provádí se ve dvou stupních a využívá se katalyzátor.

Zbytky CO a CO_2 se z vyrobeného H_2 odstraňují v absorbérech (praní v ethanolaminech apod.) a převádějí zpět na CH_4.

Oxid uhličitý CO_2 získaný jako vedlejší produkt celého procesu se buď vypouští do atmosféry, nebo se po důkladném vyčistění zkapalňuje a někdy i převádí do tuhého stavu (suchý led) a používá se ke chlazení např. v potravinářském průmyslu.

Další známou metodou výroby H_2 je **elektrolýza vody:** $2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2$

Vodík vzniká také jako vedlejší produkt při **elektrolýze solanky** při výrobě Cl_2 a NaOH.

Použití

Především syntéza NH_3 nebo při katalytické hydrogenaci nenasycených (tekutých) rostlinných olejů na tuhé jedlé tuky (margarín). Kromě toho má použití při velkovýrobě organických sloučenin, zvláště methanolu. Vodík též slouží na výrobu HCl přímou reakcí s chlorem. V metalurgii se H_2 užívá k redukci oxidů na kovy (např. Mo, W). Slouží též k řezání a sváření kyslíko-vodíkovými hořáky. Kapalný H_2 se užívá jako automobilové i raketové palivo (s kyslíkem) v kosmickém programu.

Halogeny

Výskyt

F: kazivec (fluorit) CaF_2, kryolit Na_3AlF_6 nebo fluorapatit $Ca_5(PO_4)F$,...

Cl: halit (sůl kamenná) NaCl, sylvín KCl.

Br a **I** jsou obsaženy v mořské vodě (např. Mrtvé moře). Další průmyslový zdroj Br jsou arkansaské slané bažiny, zdroj I jsou michiganské slané bažiny.

At je nejvzácnější přírodní prvek na Zemi. Jeho celkový obsah v zemské kůře se pouze odhaduje a odhady se liší mezi desítkami miligramů až desítkami gramů.

Výroba

F: Moissanova metoda: elektrolýza směsi KF a bezvodého HF. Běžně používaný elektrolyzér se skládá z nádoby z měkké oceli, která je zároveň katodou a jako elektrolyt obsahuje taveninu o složení $KF \cdot 2\ HF$. Je nutno udržovat stálou pracovní teplotu. Anodou je tyč z kompaktního uhlíku. Vznikající plyny se oddělují krátkou přepážkou nebo diafragmou, které jsou ponořeny pod hladinu elektrolytu.

Cl: elektrolýza roztoků jeho solí, např. elektrolýza solanky. Chlor se převážně vyrábí v diafragmových elektrolyzérech. Existuje však i starší amalgámový způsob, který se však nyní používá čím dál méně kvůli negativnímu vlivu na životní prostředí, nebo moderní membránový způsob.

Br: oxidace bromidů chlorem: $2\ NaBr + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2\ NaCl$. Vzniklý Br_2 se pak z roztoku vytěsní proudem vodní páry nebo vzduchu, kondenzuje a nakonec se přečišťuje. I když proces působí jednoduše, jde o velice reaktivní a agresivní látky, které vyžadují výborně propracovanou technologii a dokonalé vybavení.

Jod:

- oxidace jodidů chlorem na jod, který se z roztoku vyhání proudem vzduchu a nakonec se přečistí sublimací.
- Jiný postup: $NaIO_3$ (zbylý jako příměs po čištění chilského ledku) se akumuluje v matečném roztoku po krystalizaci $NaNO_3$ tak dlouho, dokud jeho koncentrace nedosáhne hodnoty 6 g. dm^{-3} . Po dosažení této koncentrace se k části matečného roztoku přidá stechiometrické množství hydrogensiřičitanu sodného:
  $2\ IO_3^- + 6\ HSO_3^- \rightarrow 2\ I^- + 6\ SO_4^{2-} + 6\ H^+$
  Ke vzniklé kyselé směsi se přidá další potřebné množství matečného roztoku, aby se vyloučil veškerý jod:
  $3\ I^- + IO_3^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$
  Vysrážený jod se odfiltruje a filtrát se po neutralizaci uhličitanem sodným vrací zpět do výrobního cyklu.

Použití

F: 70 až 80 % k přípravě UF_6 pro obohacování uranu. Kromě toho výroba SF_6 a k výrobě fluoračních činidel ClF_3, BrF_3 a IF_3. Velký průmyslový význam mají i přímé fluorace wolframu a rhenia na těkavé fluoridy WF_6 a ReF_6, které se pak dále používají k vytváření tenké kovové vrstvy wolframu nebo rhenia na složitě vytvarovaných součástkách.

Cl:

- Výroba chlorovaných organických sloučenin (např. 1,2-dichlorethan, vinylchlorid) - až 70 % veškeré produkce Cl_2.
- Bělení papíru, celulosy a textilu, úprava pitné a užitkové vody - asi 20 % celkové produkce Cl_2.
- Výroba anorganických sloučenin (např. HCl) včetně výroby bromu a jodu

Br: ve sloučeninách, např. AgBr (fotografický proces), chemická zbraň v 1. světové válce, některé organické bromované látky se používají jako zpomalovače hoření.

Jod: desinfekční přípravky, titrační činidlo, AgI – fotografický průmysl, jododusík NI_3 – chemické bouchací žertíky (bouchá snadno, ale malá síla).

Výroba methanolu a ethanolu

Methanol

Methanol je prudce jedovatá bezbarvá kapalina. Jeho požití může způsobit poškození nebo úplnou ztrátu zraku, případně smrt. Používá se jako rozpouštědlo a patří mezi základní průmyslové suroviny.
Průmyslová výroba methanolu je založena na katalyzované reakci oxidu uhelnatého s vodíkem při teplotě 320-380 °C a tlaku 15-30 MPa: $CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OH$
Reakční směs nesmí přijít v horkém reaktoru do styku s železem, aby se účinkem CO nevytvářel pentakarbonyl železa [$Fe(CO)_5$], který katalyzuje vysoce exotermickou nezvladatelnou hydrogenaci CO až na CH_4 (hrozí výbuch reaktoru).

Ethanol

Ethanol se synteticky připravuje přímou hydratací etylenu probíhající v plynné fázi s katalyzátorem H_3PO_4 na tuhém nosiči (SiO_2).
$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3{-}CH_2OH$
Takto připravený ethanol má mnohem méně nečistot než kvasný a je tedy kvalitnější.

Vyrábí se i biochemickou cestou, anaerobním lihovým kvašením cukerných roztoků. Využívá se kvasinek (Saccharomyces cerevisiae), které produkují potřebný enzym. Proces je složitý.
Celková rovnice: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$
Surovinou pro lihové kvašení jsou zemědělské produkty obsahující cukernaté látky nebo škrob (cukrová řepa, brambory, obilí) a také melasa (odpadní cukerný roztok, z něhož již nelze krystalizací cukr získat).

Monosacharidy jsou kvasitelné přímo. *Disacharidy* zkvasí až po předchozím hydrolytickém rozštěpení na jednoduché cukry účinkem enzymu invertasy, který si kvasinky samy vytvářejí.
Chybí jim však schopnost produkovat enzym amylasu, nutný ke štěpení škrobu (*polysacharid*), nemohou proto vyvolat ani jeho kvašení. Průmyslově se proto škrobové suroviny před kvašením zpracovávají působením *amylolytických enzymů*. Příslušná surovina, např. brambory, se rozvaří a přidá se sladové mléko, připravené ze zeleného sladu. Ten vznikne naklíčením ječmene a obsahuje amylolytický enzym diastasu. Jeho vlivem dojde k postupnému štěpení škrobu až na monosacharidy.

K technickým účelům se ethanol podrobuje tzv. denaturaci, což je čichové a chuťové znehodnocení čistého alkoholu páchnoucí přísadou (např. benzen, benzín, pyridin,…), případně methanolem. Tím je znemožněno použit levně vzniklý ethanol k přípravě alkoholických nápojů. K denaturaci je určen především syntetický alkohol.

Výroba piva (samostudium).

☺ nastudovat samostatně. Např. z tohoto odkazu:
https://www.budejovickybudvar.cz/pivovar/jak-varime-pivo?gclid=EAIaIQobChMIk6f7t6LR8gIVhOR3Ch3jCAYdEAAYASAAEgIRBfD_BwE

Cukrovarnictví (výroba sacharózy)

Výskyt

V přírodě se sacharóza vyskytuje ve stoncích, listech a plodech mnoha rostlin, např. řepa cukrovka nebo cukrová třtina.

Výroba

Průmyslově se sacharóza získává téměř jen z cukrové řepy (obsahuje 16-20 % cukru) a z cukrové třtiny (obsahuje 14-22 % cukru). Při zpracování těchto surovin na cukr je nutno stále udržovat mírně alkalické prostředí, aby se zamezilo kysele katalyzované inverzi sacharózy (rozklad sacharózy na směs glukózy a fruktózy).

Postup výroby cukru z cukrové řepy je dnes následující:

- **řepa** se zbaví nečistot praním ve vodě,
- nařeže se strojními řezačkami na **řízky**, které se dopraví do extraktoru.
- Zde se protiproudem teplé vody extrahuje cukr společně s malým množstvím dalších látek, získá se tzv. **surová šťáva**.
- Surová šťáva se čistí pomocí vápenného mléka (vodný roztok $Ca(OH)_2$) a plynného CO_2. Cukrovar má vlastní vápenku, kde potřebné látky $Ca(OH)_2$ a CO_2 získává.

  Čištění surové šťávy probíhá za tepla takto (bod 2-3 se opakuje):
  1) Čeření (postupný přídavek vápenného mléka)
  2) Nasycení (saturace) oxidem uhličitým. Sráží se $CaCO_3$, ten s sebou strhne i část nečistot.
  3) Sraženina se oddělí filtrací na kalolisech, případně s předchozí sedimentací.

- Tím vzniká tzv. **lehká šťáva** (řídký cukerný roztok obsahující 12-15 % sušiny) a **saturační kal**, který se využívá jako hnojivo.
- Lehká šťáva se odpařuje na **těžkou šťávu** (obsah sušiny 65-70 %).
- Těžká šťáva s přídavkem čistého cukerného roztoku (**kléru**) se dále odpařuje v zrničích za podtlaku až do přesycení a do vyloučení krystalů sacharózy.
- Vzniklá směs krystalů a matečného sirobu – cukrovina – se vypustí ze zrniče do mísidla, tj. do zásobníku před odstředivkami.
- Po odstředění se získá již bílý **krystalový cukr** a **matečný sirob**.
- Sirob se svařuje podobným způsobem na II. produkt a obdobně dále i na III. produkt a melasu.
- Cukr z II. a III. produktu (surový cukr) není dostatečně čistý, proto se podrobuje rekrystalizaci. Rozpouští se na klér a podrobuje opětné krystalizaci společně s těžkou šťávou.

Použití

Výsledný produkt (bílý krystalový cukr) má užití především jako potravina, ale možnosti jeho užití jsou podstatně rozsáhlejší (lihovary, pivovary, nápojářský průmysl, chemie – např. výroba glycerinu, apod.).

Melasa je další z finálních produktů. Má kolem 50 % cukru, ale takové množství necukrů bránících krystalizaci, že z ní není možné běžným postupem získat cukr. Využívá se buď jako krmivo pro dobytek nebo pro kvasné účely k získání lihu, eventuálně slouží jako cukerný roztok pro další biochemické výroby (např. citronové a mléčné kyseliny).

Řepné řízky o velikosti cca 3 cm, se používají přímo jako krmivo, nebo lisované s přídavkem malého množství melasy, což jsou tzv. pelety, schopné dlouhodobého skladování. Mohou se také po vylisování (odstranění části vody) konzervovat mléčnou kyselinou nebo se sušit až na obsah 10 % vody a míchat se s melasou na krmnou směs.

Škrob

Výskyt

Škrob je nejrozšířenější rezervní rostlinný polysacharid. Je asimilačním produktem rostlinných buněk obsahujících chlorofyl a usazuje se v podobě malých bílých zrn v chloroplastech. U nás se škrob získává hlavně z brambor a obilí (pšenice, kukuřice). Lze jej získat i z dalších surovin (rýže, batáty, tapioka).

Výroba

Rozmělněné suroviny se vypírají proudem studené vody a vzniklé škrobové mléko se propíráním, usazováním vodné suspenze, odstřeďováním a sušením zpracuje na škrob. Během toho dochází k odpadnutí u brambor tzv. zdrtky (užívané jako krmivo) a u pšenice bílkovinného lepku.

Bramborový škrob

Průmyslové brambory by měly obsahovat alespoň 15 % škrobu, neměly by obsahovat hnilobu a neměly by být moc malé.

- Brambory se zbaví nečistot (hlína, kameny, zbytky natě) - praní.
- Pak jsou rozstrouhány na jemnou kaši, tím se uvolní škrobu z hlízy.
- Kaše je čerpána na vypírače vlákniny, které oddělí bramborovou vlákninu (slouží jako krmivo).
- Surové škrobové mléko je dále čerpáno do hydrocyklonů (něco jako odstředivka), které zajistí oddělení většiny této hlízové šťávy.
- Zbytek vody je oddělen na pásových vakuových filtrech.
- Surové škrobové mléko se dále čistí pitnou vodou. Použitá voda se zčásti využije pro praní brambor.
- Přečištěné škrobové mléko je nejprve částečně odvodněno na rotačních vakuových filtrech.
- Takto získaný předsušený škrob se dosušuje při 130-160 °C.
- Pak se škrob prosíváním čistí od případných hrubých nečistoty a škrobové krupice, která vzniká při sušení.

Pšeničný škrob

Obsah škrobu v pšenici se pohybuje mezi 59-72 %. Pšeničný škrob se v Evropě a na území České republiky začal vyrábět o několik století dříve než bramborový škrob. Postup i vybavení jsou podobné jako u škrobu bramborového. Významně rozdílné je jen oddělování škrobu od lepku.

- Zrní jemně umlít
- Zadělat s vodou na těsto
- To po odležení vyprat v bubnových pračkách. Tam se vypere škrob, který na rozdíl od lepku prochází sítem. Lepek se na tzv. ultrarotoru suší, pak se dále vysévá, pytluje a expeduje. Používá se v masném a pekárenském průmyslu.
- Surové škrobové mléko se proplachuje vodou a odděluje od vody v odlučovačích.

Kukuřičný škrob

Obsah škrobu v kukuřici se pohybuje mezi 65-75 %..

- Kukuřici očistit

- Máčet protiproudně ve vodě, obsahující 0,15-0,20 % kyseliny siřičité, po dobu 48 hodin, při teplotě 50-52 °C. Máčením se usnadní přechod škrobu a dalších látek ze zrn do vody.
- Kukuřičný extrakt se odvádí a zahušťuje v odparkách.
- Kukuřice se pak dopravuje na loupací mlýny, kde se zrno drtí pro uvolnění klíčků. Pak se v prostředí škrobového mléka oddělí klíčky od kukuřičné drti. Klíčky plavou po hladině a drť odchází spodem.
- Drť jde pak na hedvábná žejbra, kde se získá první podíl škrobového mléka.
- Po vyprání se drť mele na šrot, v extraktorech se oddělí škrob od hrubé vlákniny. Jemná vláknina se odděluje na hedvábných žejbrech a přidává se k hrubé vláknině. Po vylisování a usušení vzniká kukuřičné mláto, kvalitní bílkovinné krmivo.
- Škrob se od bílkovin a zbytků vlákniny odděluje na odstředivkách. Získané škrobové mléko se čistí a škrob suší.

Použití

Škrob se používá k výrobě glukosy, pudinků, kvasného ethanolu nebo jako přísada do těstovin, pečiva a cukrářských výrobků.

Usušený pšeničný škrob se prosévá, pytluje, váží a expeduje. Jádrový, malozrnný pšeničný škrob se zpracovává na líh nebo se používá jako krmivo.

Kukuřičný škrob se používá v různých průmyslových odvětvích (papírnictví, stavebnictví, chemický a farmaceutický průmysl).