

ODBORNÉ VZDĚLÁVÁNÍ ÚŘEDNÍKŮ
PRO VÝKON STÁTNÍ SPRÁVY
OCHRANY OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

Výroby chemických látek a ekologická rizika spojená s výrobou a jejich použitím

prof. Ing. Jozef Horák, DrSc.

Ústav organické technologie,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5, 16628 Praha 6
Josef.horak@vscht.cz



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

OBSAH TEXTU

Anorganické látky	2h
Organické látky	2h
Polymery	1h
Viskosa	0,5h
Výbušiny	0,5h
Gumárenské produkty	0,5h
Průmyslová hnojiva	1,5h
Barvení a úprava textilií	1,5 h

- PŘEHLED PŘÍLOH



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

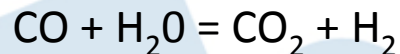
ANORGANICKÉ LÁTKY VÝROBA AMONIAKU

- Výroba amoniaku je velmi důležitá z hlediska zajištění potravin. Amoniak a z něj vyráběná kyselina dusičná jsou základními surovinami pro výrobu dusíkatých hnojiv. Okolo 5 % světové výroby energie je spotřebováváno na výrobu průmyslových hnojiv, vysokotlaková syntéza amoniaku (300 atmosfér) na tom má velký podíl.
- Amoniak je vyráběn reakcí dusíku s vodíkem při teplotách okolo 360 °C a tlaku 300 atm
- $$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$$
- Katalyzátorem je železo, reaktor má tvar silnostěnného stojatého válce, v němž jsou důmyslně projektované vestavby k řízení teplotního režimu a ke snížení tlakové ztráty zařízení.

Vodík je vyráběn většinou tzv. parním reformingem, což je vysokoteplotní štěpení methanu (zemního plynu) vodní parou při teplotě okolo 750 °C



Reaktor má tvar velkého úzkého stojatého hranolu, v němž je vložena stěna ze svislých trubek, jimiž protéká reakční směs. Uvnitř hranolu je spalován topný plyn. Reakční podmínky kladou vysoké nároky na žárovzdornost materiálu trubek. Oxid uhličitý je ze směsi oddělen vypíráním a směs oxidu uhelnatého a vodíku je převedena na vodík procesem označovaným jako konverse vodního plynu na vodík a oxid uhličitý, který je pak ze směsi oddělen



POZNÁMKA K PROBLÉMU EMISÍ OXIDU UHLIČITÉHO

Někdy je v tisku mylná informace vyvolávající dojem, že k omezení emisí oxidu uhličitého z automobilů může vést použití vodíku pro pohon automobilů. To je klam, pokud se vodík vyrábí jako dosud parním reformingem, protože při výrobě vznikají 3 tuny oxidu uhličitého na tunu vodíku.

Bezpečnostní rizika výroby a používání amoniaku

Toxické plyny:

Oxid uhelnatý. Tento plyn je meziproduktem, který není skladován v kapalném stavu, zaměstnanci jsou před úniky chráněni bezpečnostními analyzátory.

Amoniak. Amoniak je skladován a transportován ve zkapalněném stavu. Při havarijním úniku kapalného amoniaku se vytvoří podchlazený toxický oblak, který se drží při zemi a pohybuje se krajinou. Amoniak je plynem, který přispívá ke vzniku kyselých dešťů, protože se v atmosféře mění na oxidy dusíku. Hlavním zdrojem úniků však není chemický průmysl, ale zemědělství, kde je uvolňován ze stájí a nezakrytých skladů hnoje a jiných živočišných odpadů. Na omezení těchto emisí jsou zaměřeny speciální programy.

Zkapalněný amoniak představuje riziko i mimo výrobní podnik. Po zákazu výroby tzv. FREONU je amoniak používán jako pracovní plyn ve velkokapacitních chladicích zařízeních a v zimních stadionech, které jsou situovány uvnitř občanské zástavby. Havarijní únik by tedy mohl ohrozit obyvatele v okolí.

Hořlavé plyny

Vodík stlačený na vysoký tlak představuje riziko vytvoření explosivního oblaku.

K havárii tohoto typu došlo ve výrobě Duslo Šála. Explose vedla k úplnému zničení výroby. Při úniku se destruktivně uplatní i kompresní práce uložená v plynu.

Amoniak je také hořlavým plynem, který může vytvořit explosivní oblak.

Kyselina dusičná

Oxidací amoniaku vzduchem na hustých platinových sítích, která působí jako katalyzátor, při teplotě 900 °C se získá směs oxidů dusíku

$\text{NH}_3 + \text{vzduch} \rightleftharpoons \text{směs NO a NO}_2$

Směs oxidů je pak ochlazená a ve vodném roztoku je oxidována vzduchem na kyselinu dusičnou.

Použití kyseliny dusičné

Výroba průmyslových hnojiv – dusičnan amonný

Výroba organických nitrolátek (například nitrobenzenu a barviv)

Výroba výbušin

Čištění a moření kovů

Ekologická rizika spojená s výrobou kyseliny dusičné

Koncové odpadní plyny z výroby kyseliny dusičné obsahují oxid dusný N_2O , který je mezinárodně sledovaným skleníkovým plynem, protože má dlouhou dobu životnosti v atmosféře. Ve výrobnách kyseliny dusičné jsou proto aplikována opatření pro snížení jeho vzniku. Podrobnosti lze najít v dokumentech BREF.



evropský
sociální
fond v ČR

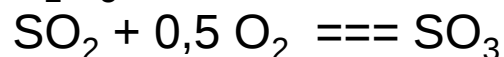


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Výroba kyseliny sírové

Kyselina sírová je vyráběna katalytickou oxidací oxidu siřičitého vzduchem v etážových reaktorech naplněných katalyzátorem, jehož aktivní složkou je V_2O_5 . Oxidace probíhá při teplotě kolem $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Ekologické problémy výroby kyseliny sírové

Problémem jsou emise oxidu siřičitého s koncovými plyny z reaktorů. Reakce je vratná, což znamená, že konverse oxidu siřičitého na oxid sírový není úplná. Proto je reaktor vybaven soustavou externích chladičů, v nichž se reakční směs v průběhu reakce chladí, aby byla teplota reakční směsi snížena, protože nízká teplota je z hlediska rovnováhy reakce příznivá.

Druhým opatřením k snížení emisí je zařazení tzv. **meziadsorpce oxidu sírového**, kterou se oddělí oxid sírový ze směsi a směs je vracena do reaktorů. Oddělení produktu posunuje rovnováhu příznivým směrem.

Podrobnější informace je možné získat z dokumentů BREF. Oxid sírový je na výstupu absorbován ve vodě za vzniku kyseliny sírové nebo olea.

Oxid siřičitý je plynem, který významně přispívá k tvorbě tzv. **kyselých dešťů**, protože po vstupu do atmosféry se oxiduje na kyselinu sírovou.

Hlavním zdrojem emisí oxidu siřičitého nebyly výroby kyseliny sírové, ale spalování sirných uhlí a neodsířených topných olejů.

Použití kyseliny sírové

Kyselina sírová patří k základním výrobkům chemického průmyslu. Spotřeba kyseliny sírové na jednoho obyvatele souvisí s technickou úrovní státu. Je používána, nebo byla používána v těchto oblastech:

Výroba průmyslových hnojiv, včetně výroby kyseliny fosforečné

Výroba organických látek a barviv (např. nitrobenzen)

Výroba monomerů (kaprolaktam)

Výroba pracích prostředků (alkylarysulfonany)

Má zásadní význam pro výrobu výbušin

Moření plechu v metalurgii (odstraňování okují)

Výroba titanové běloby (barvení polymerních vláken)

Podzemní loužení uranových rud

Podzemní loužení patří k ekologicky vysoce rizikovým procesům

Stráž pod Ralskem

Důsledky spadají do tzv. ekologických zátěží z minulosti

Staré ekologické zátěže související s použitím kyseliny sírové k těžbě uranu

Při tomto způsobu těžby byla do podloží čerpána ohromná množství kyseliny sírové, která rozpouštěla sloučeniny uranu a samozřejmě také sloučeniny dalších kovů, například železa a hliníku. Z vrtů byl roztok čerpán a zpracováván k získání sloučenin uranu. Nyní se tento způsob těžby již nevyužívá, ale v důsledku jeho použití v minulosti jsou rozsáhlé oblasti zásob spodní vody v okolí České Lípy znehodnoceny přítomností kyselých vod. Hrozilo nebezpečí šíření ohrožené oblasti.

Stát proto financuje velmi nákladný projekt. Spodní vody jsou z vrtů čerpány a zpracovávána na soli, z nichž některé jsou použitelné, jiné se musí uložit na bezpečnou skládku. Čerpání bude pokračovat několik desítek let.

Projekt provádí společnost DIAMO, Stráž pod Ralskem. Na stránkách této společnosti na internetu je možné najít podrobnější informace.

Z výluhu je možné získat využitelné produkty, například síran hlinotoamonný.

Výroba louhu sodného NaOH. louhu draselného KOH a chloru

Uvedené sloučeniny se vyrábějí současně elektrolyzou chloridů, při výrobě hydroxidu sodného je surovinou chlorid sodný, při výrobě hydroxidu draselného chlorid draselný. Jedním z problémů výroby je právě skutečnost, že jsou dva typy výrobků – chloru a louhu spřaženy.

Výroba chloru je výrobou, která je velmi často předmětem kritiky chemického průmyslu aktivistických organizací. Výroba, doprava, skladování a použití chloru představují riziko pro zaměstnance a okolní obyvatele. Problém bude probrán dále.

Použití hydroxidu

Výroba celulosových vláken

Výroba celofánu

Výroba celulosy

Výroba mýdla

Výroba povrchově aktivních látek, detergentů a pracích prostředků

Výroba oxidu hlinitého

Neutralizace v rafinériích ropy

Úprava vody

Úprava pH v textilním průmyslu

Použití chloru

Chlor objemem výroby a důležitostí výroby patří chlor mezi nejdůležitější výrobky chemického průmyslu, V roce 2000 byla roční světová produkce 40 milionů tun. Je využíván v těchto oblastech:

Výroba polyvinylchloridu PVC a jeho kopolymerů

Výroba chlorovaných rozpouštědel, například pro chemické čistírny

Výroba fosgenu $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ jako meziprojektu pro výrobu izokyanátů z aminů
 $\text{RNH}_2 + \text{COCl}_2 = \text{R-N}=\text{C}=\text{O}$ izokyanáty jsou monomery pro výrobu polyuretanových polymerů

Poznámka: výroby izokyanátů jsou pokusně navrženy jako výroby mezinárodně sledované právě proto, že se v nich používají vysoce toxické plyny, chlor, fosgen a oxid uhelnatý

Výroba nejrůznějších organických sloučenin chloru

Poznámka: výroba některých organických sloučenin je postupně mezinárodně zakázána, protože spadá do kategorie POPs (persistentní organické polutanty), problém bude probrán zvlášť

Výroba kyseliny chlorovodíkové reakcí $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$ kyselina chlorovodíková je základní chemikálií s rozmanitým použitím

Použití chloru – Desinfekce vody chlorací a problémy s ní spojené

Poznámka: na konci minulého století byla v USA ustavena komise specialisté s úkolem navrhnout nejvýznamnější přínos technických věd k prodloužení lidského věku během století.

Výsledek: vyhrálo zavedení chlorované vody

Opakovatelný zpochybňovací cyklus chemického výrobku:

Máme nový výrobek, je výborný a bezpečný

Používání výrobku

Vývoj analytických metod (jimiž lze dokázat všechno ve všem), vývoj medicíny,

Závěr: výrobek není bezpečný

Reklama: máme nový výrobek, který je zcela bezpečný, kupujte jej

Výzkum:

Působením chloru mohou ve vodě vznikat z organických látek přítomných ve vodě (například huminové kyseliny z rašelinišť) chlorované těkavé organické látky, například chloroform CHCl_3 (podezřelý karcinogen), které ohrožují zdraví.

Reklama:

Máme řešení: kupujte balenou vodu

Skutečnost

Kupování balené vody je z hlediska ochrany proti vlivu těkavých organických látek neúčinné.

Proč?: pokud jsou ve vodě těkavé látky v chlorované vodě nejsme jimi ohroženi proto, že vodu pijeme, ale tím, že je ve velkém množství používána v domě k vaření, úklidu, mytí, praní a koupání. Při použití se z vody těkavé látky uvolňují do ovzduší a jsou vdechovány.
Nejnebezpečnější činnost: sprchování teplou vodou v zavřené koupelně.

Komerční důsledek:

Průmysl výroby plastových láhví

Průmysl sběru a zpracování použitých láhví

Doprava vody

V rodinách řešení kdo koupí a přinese vodu

Balené nápoje jsou skladována dlouhou dobu v nevhodných podmínkách



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Bělení celulosy chlorem

Velká množství chloru byla, někde ještě jsou používána na bělení celulosy. Bělicí účinek chloru je založen na jeho oxidačním působení. Chlor však působí i chloračně. Při bělení vznikají organické sloučeniny chloru, které unikají do odpadních vod, do ovzduší, při spalování nachlorovaných odpadních látek roste pravděpodobnost vzniku DIOXINŮ.

Důsledek: v spalovacích kotlích celulosek mohou vznikat stopová množství dioxinů

Technické řešení jak chlorované vody, tak bělení celulosy:

Místo Cl_2 je používán oxid chloričitý ClO_2 . Oxid chloričitý má oxidační účinky, nepůsobí však chloračně.

Problém náhrady:

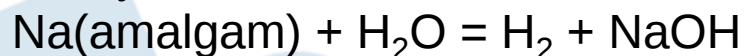
řešení je dražší a složitější. Oxid chloričitý je v koncentrovaném stavu explosivní, je nutné jej vyrábět přímo na místě použití. Přesto je však již v řadě vodáren používán. V technicky vyspělých státech je používán i při výrobě celulosy.

Výroba chloru a louhu

Při všech metodách se na anodě vylučuje plynný chlor, jednotlivé metody se liší materiálem katody a způsobem oddělení katodového a anodového prostoru, které zabraňuje promíchávání produktů vznikajících v katodovém a anodovém prostoru.

Amalgamová elektrolýza

Je to tradiční metoda. Katodový a anodový prostor nejsou odděleny. Používá se rtuťová elektroda (katoda). Na katodě vzniká sodík, který se rozpouští ve rtuti za vzniku amalgamu sodíku. Rtuť je vedena do rozkladného zařízení, v němž amalgam reaguje s vodou na hydroxid sodný a vodík. Rtuť se vrací do elektrolyzáru.



Ekologické problémy amalgamové elektrolýzy

Problémem je únik rtuti do životního prostředí. Úniky rtuti jsou mezinárodně sledovány. Mezinárodními smlouvami je zakázáno stavět nové výroby chloru amalgamovým postupem. Existující výroby jsou tolerovány, je však podrobně hodnocen únik rtuti. Ve výrobnách (Ústí nad Labem, Neratovice) jsou zaváděna zvláštní opatření k snížení úniků rtuti.

Problém starých ekologických zátěží zrušených výroben amalgamové elektrolýsy i jiných výroben chemických látek

Je problém nejen ekologický, sociální a ekonomický

Historický vývoj: výrobní stála za městem, ale město ji postupně obklopilo

Občanům i rozvoji města výrobní vadí a překáží.

Objevují se požadavky: zrušte podnik nebo přestěhujte do jiné lokality mimo město.

Občané si neuvědomují, že asanace objektů a území rušené chemické výroby jsou velmi nákladné, představují celosvětový problém, protože ze staveb se při demolici mohou uvolňovat škodlivé látky a půda pod objekty může být prosycena kontaminanty, které se mohou postupně uvolňovat.

Rušení objektů rtuťové elektrolýzy je jedním z příkladů.

Půda i zdivo staveb zrušených výroben obsahují rtuť a její sloučeniny.

Odhaduje se, že půda pod budou tzv. staré elektrolýzy ve SPOLANĚ

Neratovice by mohla obsahovat až 30 tun rtuti. Při asanaci rušených objektů je nutné zajistit jejich izolaci od okolí a asanaci bez uvolňování prachu, bez převozu kontaminovaných odpadů mimo objekt.

Diafragmová elektrolýza

Při tomto výrobním způsobu je pevná a anodový a katodový prostor jsou odděleny diafragma, která omezuje promíchávání katodového a anodového prostoru. Diafragma je porézní přepážka, která vede elektrický proud. Oproti amalgamové metodě je proces složitější a nedovoluje získat louh vysoké koncentrace. Hlavním důvodem zavedení je to, že není používána rtuť.

Membránová elektrolýza

Je to nejnovější způsob elektrolýzy. Anodový a katodový prostor jsou odděleny iontoměničovou membránou, která propouští ionty, ale zabraňuje promíchávání anodového a katodového prostoru. Využití tohoto postupu je umožněno vývojem teflonových membrán, které jsou chemicky odolné. Postup klade vysoké nároky na čištění použité solanky (roztoku chloridu sodného). Protože příměsi jiných iontů „otravují“ membránu, tj. nevratně se na ni zachytí a membrána pak ztrácí schopnost propouštět ionty chloru a sodíku.

Bezpečnostní a ekologické problémy výroby, skladování a dopravy kapalného chloru

Chlor je skladován a dopravován v kapalném stavu. Sklady a železniční cisterny naplněné chlorem jsou zdrojem rizika pro zaměstnance i okolní obyvatele. Obyvatelé vnímají tyto objekty jako zdroj ohrožení, zejména proto, že obecně známo, že chlor byl použit v první světové válce jako bojový plyn.

Analýza rizika

Výrobci i uživatelé kapalného chloru jsou povinni zpracovat analýzu rizika, která zahrnuje analýzu možných variant úniku kapalného chloru. Při úniku kapalného chloru se chlor vypařuje a vytváří hluboce podchlazený oblak směsi vzduchu a chloru, který se, podle síly a směru větru pohybuje krajinou. Odhad toho, které oblasti v okolí úniku, a jak brzy může oblak zasáhnout je řešen v celém světě. V České republice se týkají SPOLANY Neratovice, Ústí nad Labem, ale i jiných míst, například asanace území po těžbě uranu.

K simulaci průběhu a dosahu úniku chloru je na internetu volně dostupný simulační program ALOHA.

ANALÝZA RIZIKA PRO OKOLÍ VÝROBNY PŘI ÚNIKU CHLORU

Analýza rizika je vždy velmi pracná a velmi nejistá, protože možné důsledky jsou závislé na mnoha okolnostech:

Na velikosti zásobníku a na velikosti a umístění únikového otvoru:

Malý otvor v plynném prostoru zásobníku - uniká plyn, obsah zásobníku se ochladí na bod varu, další únik plynu je řízen přenosem tepla do zásobníku

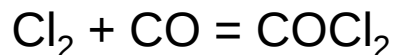
Velký otvor v plynovém prostoru zásobníku – chlor v zásobníku intenzivně vře – ze zásobníku uniká směs kapalného a plynného chloru. Tento děj je mezinárodně označován termínem „**efekt šampaňského vína**“. Zbytkový obsah v zásobníku se ochladí na bod varu, další únik plynu ze zásobníku je řízen přenosem tepla do zásobníku.

Otvor v kapalinovém prostoru zásobníku – protože v zásobníku je přetlak, je kapalina vytlačována ze zásobníku tlakem plynu, uniká a současně vře, vytváří směs kapaliny a plynu. Tento průběh se označuje jako „**efekt sifonu na sodovku**“. Zásobník se vyprázdní až po úroveň únikového otvoru, únik plynu ze zbytku je pak řízen přenosem tepla do zásobníku.

Na počasí, směru a síle větru, konfiguraci terénu, vzdálenosti sídlišť, denní době, výskytu lidí na ulicích, atd.

Analogický problém fosgenu

Fosgen se vyrábí z chloru a oxidu uhelnatého



I fosgen je vnímán obyvateli jako vysoce nebezpečný plyn, protože byl použit v první světové válce jako bojový plyn. Je používán ve velkých množstvích při výrobě polyurethanových polymerů (pěnových i tuhých). Dále je používán k výrobě stabilizátorů střelného prachu (Synthesia Semtín).

Problém rizika práce s fosgenem byl řešen většinou výrobců tím, že fosgen není skladován v kapalném stavu, ale je z „vyvíječe fosgenu“ veden přímo do reaktorů, v kterém reaguje. Riziko je tím omezeno na obsluhu zařízení, která je vybavena osobními a provozními indikátory přítomnosti fosgenu.

Struktura průmyslu výroby organických látek

Průmyslově je vyráběn obrovský počet organických látek. Pro orientaci je účelné výroby klasifikovat do následujících skupin:

I. Petrochemické výroby

Výroba základních surovin pro výrobu organických látek a polymeru

Velkokapacitní jednotky

Přímá vazba na rafinerie ropy nebo na zpracování kamenouhelného dehtu

Většinou jsou v areálech rafinerií

Příklady surovin, které vyrábějí: etylen, propylen, butadien, benzen, toluen, naftalen
Nejdůležitějším základním procesem petrochemického průmyslu je ethylenová pyrolýza

Princip:

V peci tvaru úzkého stojatého hranolu je uložena reakční trubka-vlášenska z žáruvzdorné oceli, kterou protéká směs uhlovodíků a vodní páry při teplotě asi 800 °C s dobou zdržení asi 1 s. Reakční směs se ochladí a postupně dělí destilací

Jednotka má vždy více pecí, denní kapacita jednotky se pohybuje kolem 1000 t

II. Výroba chemických komodit (výrobků trvale požadovaných na trhu)

Charakteristika: Jednoúčelová zařízení, na nichž se vyrábí trvale jeden výrobek nebo jednak skupina výrobků

Výrobní program se nemění a je možné o něm získat informace, například z žádostí o integrovaná povolení

Zpravidla velká kapacita výroby

Zařízení je možné vybavit systémem zpracování emisí, odpadních vod a odpadů, který pracuje za neměnných podmínek

Zařízení je možné vybavit automatizovaným systémem řízení a havarijní ochrany

Získávání informací o výrobě

Protože je výrobní sortiment stabilní lze získat informace na stránkách výrobce nebo ze závěrů řízení o integrované povolení (IPPC) dostupných na internetu

Příklady komodit:

Anilin, monomery (kaprolaktam, kyselina akrylová, nitril kyseliny akrylové, styren) výbušiny, ethylbenzen, nitrobenzen,

III. Výroba chemických specialit (látek, které se vyrábějí podle poptávky na trhu)

K výrobě je používáno tzv. víceúčelové výrobní zařízení, ve výrobě je soustava aparátů, které je podle potřeby propojovat.

Výrobní program se mění podle situace na trhu, vyrábí se na sklad

Výrobní kapacita je proměnlivá často malá

Výrobu není možné vybavit stabilním systémem ochrany prostředí a zpracování odpadů, je nutné řešit operativně

Výrobu není možné vybavit stabilním systémem automatizovaného systému řízení, klade vysoké nároky na kvalifikaci a zodpovědnost obsluhy

Problém odpadů: Pro výrobu specialit je typická vysoká produkce odpadů, někdy až 2 t odpadu na 1t výrobku. Odpad tvoří nežádoucí isomery a odpadní soli a jiné sloučeniny. Často tvořily podstatu tzv. starých ekologických zátěží (lagun)

Příklady chemických specialit

Léčiva. Barviva.

Možnosti získání informací o výrobě

Získávání informací o aktuální výrobě je obtížné, protože jak na stránkách výrobce na internetu tak v žádostech o integrované povolení je uveden seznam látek, ale není zřejmé které se vyrábějí a kolik.



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚŠTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

IV. Výroba aplikačních přípravků

(apretur na textil, lepidel, čisticích prostředků pro domácnosti, autokosmetiky)

Charakteristika:

Výrobce často látky sám nevyrábí, ale jen nakupuje a mísí

Sortiment výrobků může být velmi pestrý

Sortiment může být velmi nepřehledný a proměnlivý

Kapacita výroby se mění podle požadavků trhu

Možnosti získávání informace o výrobě

Získávání informací je velmi obtížné, protože výrobci uvádějí (dle požadavku zákona) složení výrobků, počet výrobků je však často vysoký a nepřehledné, protože není zřejmé, které výrobky jsou vyráběny, a které již ne.

Ve složeních jsou často desítky látek a při proměnlivém sortimentu již nejsou některé přípravky vyráběny.

POJEM :Jednotkové operace

Průmysl vyrábí obrovský sortiment organických látek, kdy jsou do molekuly zaváděny různé substituenty. Založit výklad výroby chemických specialit na výkladu výroby jednotlivých produktů není schůdné. K popisu výroby chemických specialit byl zaveden pojem jednotkové operace, například zavedení jistého prvku nebo skupiny do molekuly. Při výrobě se na molekulu často aplikuje více jednotkových operací, aby byly do molekuly vloženy různé prvky na skupiny.

Nejdůležitější základní jednotkové operace jsou:

Chlorace

Sulfonace

Nitrace (bude probrána u výbušnin)

Hydrogenace

Dehydrogenace

Oxidace (chemickými činidly nebo kyslíkem)

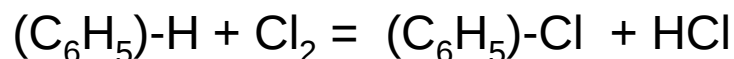
Chlorace

Chlorací je do molekuly vložen atom chloru. Existují dvě možnosti:

Substituční chlorace

atom vodíku je nahrazen atomem chloru, je typická pro aromatické sloučeniny

Příklad – výroba chlorbenzenu



Reakce probíhá snadno s aromatickými uhlovodíky, velmi obtížně s uhlovodíky alifatickými. S aromatickými uhlovodíky probíhá zpravidla při teplotách do 100 °C. Reakce je exotermní. Vedlejším produktem je chlorovodík, který je zpracováván na kyselinu chlorovodíkovou využívanou například při moření železných plechů.

Substituční reakce s methanem vyžaduje teplotě nad 300°C při reakci v plynné fázi. Získá se směs chlorovaných derivátů methanu. Reakce se již nevyužívá, protože chlorderiváty methanu jsou podezřelé z karcinogenity.

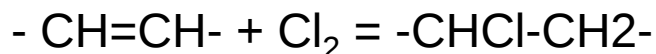
Ekologické problémy chlorace:

Práce s plyným chlorem-představuje riziko úniku pachových látek a vytvoření toxického oblaku.

Vznik vedlejších produktů: Při chloraci vznikají někdy vedlejší produkty-izomery, které je obtížné bezpečně likvidovat, některé produkty mají nebezpečné vlastnosti, proto jsou výroby některých chlorovaných látek omezovány nebo zavírány (pentachlorfenol). Nepotřebné izomery chlorovaných látek byly v minulosti vyváženy do tzv. LAGUN a tvořily nebezpečnou složku tzv. „starých ekologických zátěží“.

Adiční chlorace

molekula chloru se aduje na dvojnou nebo trojnou vazbu.



Tato reakce je využívána k výrobě chlorovaných rozpouštědel z acetylenu, trichlorethylenu, perchlorethylenu a příbuzných látek. Používaných k odmašťování povrchu ve strojírenství, v chemických čistírnách a k výrobě nátěrových hmot.

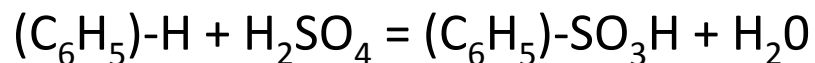
V současné době je situace ve výrobě sloučenin chloru velmi složitá a rychle se mění, protože se ukazuje, že některé sloučeniny chloru mají nepříznivé účinky na člověka, jsou karcinogeny a na životní prostředí. Patří do skupiny označované jako POPs- persistentní organické polutanty, které vstupují do potravního řetězce.

Problém bude diskutován v samostatné kapitole.

Sulfonace, sulfatace a adice na dvojnou vazbu

Sulfonace

- náhrada vodíku skupinou $-\text{SO}_3\text{H}$, probíhá dobře v aromatické řadě



Reakce je exotermní a vratná, explosivní průběh reakce nehrozí. Probíhá při teplotách do 100°C . Výjimečně se používají teploty vyšší, například při sulfonaci naftalenu.

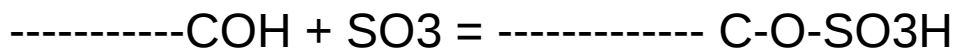
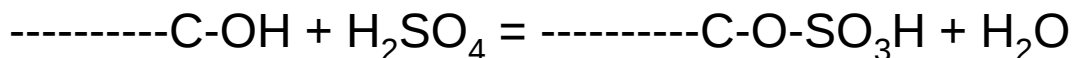
Využití:

Výroba barviv (skupina zajišťuje hydrofilní vlastnosti molekuly barviva)

Výroba detergentů a pracích prostředků – sulfonací alkylbenzenů substituovaných dlouhým alifatickým řetězcem je vytvořena molekula, která má dlouhý nepolární řetězen a silně polární skupinu SO_3Na - skupina představuje polární část molekuly.

SULFATACE

Sulfatace je tvorba esterů kyseliny sírové reakcí s alkoholy, někdy je činidlem oxid sírový. Produktem je ester kyseliny sírové a alkoholu

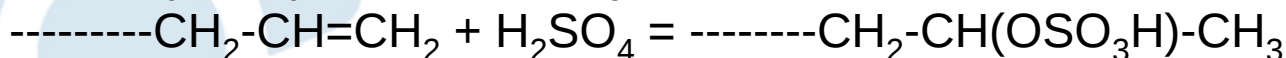


Reakce je exotermní, je nutné chladit, probíhá při teplotách kolem 100 °C, explozivní průběh nehrozí.

Využití: především výroba detergentů a pracích prostředků sulfatací alkoholů s dlouhým alifatickým řetězcem (výhodný je počet atomů uhlíku 12).

ADICE KYSELINY SÍROVÉ NA OLEFINY

Adice kyseliny sírové na dvojnou vazbu



Reakce je exotermní probíhá při teplotách do 100 °C

Oblast použití: výroba detergentů a pracích prostředků z alfa-olefinů.

Redukce a katalytické hydrogenace

Chemické redukce

V oblasti chemických specialit se k redukci, například redukci nitroskupiny na aminoskupinu používají chemická činidla, například zinek, železo, alkalické sirníky. Pro speciální redukce i velmi drahá redukční činidla, například lithiualuminiumhydrid AlLiH_4 . V minulosti se pro řadu redukcí používala chemická činidla pro výrobu ve velkokapacitních jednotkách, například nitrobenzen byl redukován na anilin železnými pilinami. Při redukci chemickými činidly vznikají často ekologicky nepříjemné odpady. Příkladem je výroba anilinu z nitrobenzenu redukcí železnými pilinami. Vedlejším produktem je tzv. železitý kal, což je směs oxidů železa, která byla vyvážen na skládku.

Katalytická hydrogenace v plynné fázi

V současné době nahrazuje redukce chemickými činidly, tam, kde je to možné, katalytickou hydrogenací. Příkladem je hydrogenace nitrobenzen na anilin na měděném katalyzátoru:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + 3 \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ U látek s vysokým bodem varu se využívá hydrogenace v kapalně fázi, ve vysokotlakém autoklávu vybaveném intenzivním promícháváním.

Hydrogenace jsou silně exotermní reakce, proto jsou většinou prováděny v reaktoru tvořeném svazkem vysokého počtu trubek (několik set) chlazených tlakovou vroucí vodou, naplněných katalyzátorem. Reakční teplo je využíváno k výrobě páry.

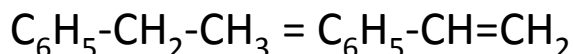
Katalytické reakce v kapalně fázi

- U látek s vysokým bodem varu se využívá hydrogenace v kapalně fázi, ve vysokotlakém autoklávu vybaveném intenzivním promícháváním.

Katalytická dehydrogenace

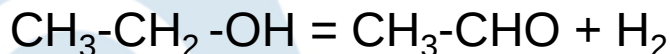
Dehydrogenace je reakce, při které se z molekuly odštěpuje molekula vodíku

Příklad: výroba styrenu z ethylbenzenu (základní suroviny pro výrobu kaučuku a základní suroviny polymerů - polystyrenu)



Dehydrogenace jsou vratné, silně endotermní reakce. Nehrozí nebezpečí ujetí teploty v reaktoru. Aby byla rovnováha reakce příznivá, musí reakce probíhat při vysoké teplotě, do reakční směsi je nutné dodávat teplo. Používají se trubkové reaktory vyhřívané spaliny nebo přenašečem tepla

Jiný příklad: Výroba acetaldehydu z ethanolu



Oxidace se provádí oxidačními činidly nebo kyslíkem

Oxidace chemickými činidly

Ve výrobách chemických specialit s malou výrobní kapacitou oxidace se používá oxidace KMnO_4 , MnO_2 a oxidace jinými oxidačními činidly.

Problémem je vznik odpadu, který je nutné řešit. Ten je řešitelný u výrob s malou výrobní kapacitou. Ve velkokapacitní výrobě je nutno vznik odpadu vyloučit. Proto jsou používány oxidace kyslíkem nebo oxidace, při nichž je možné oxidační činidlo znovu použít.

Příklad: výroba kyseliny adipové (monomeru pro výrobu NYLONU) oxidací cyklohexanonu kyselinou dusičnou

Cyklohexanon + HNO_3 = $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ + oxidy dusíku

Oxidy dusíku jsou vedeny do výroby kyseliny dusičné

(Oxidy dusíku) + O_2 = HNO_3

Kyselina dusičná je vrácena do výroby

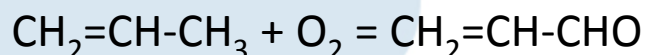
Katalytické oxidace vzduchem v plynné fázi

Výhody

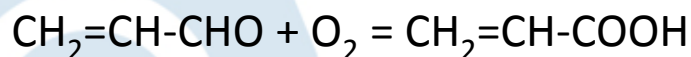
- Není produkován odpad z oxidačního činidla
- Problémy technické**
 - Reakce je silně exotermní, nutno zajistit přesné řízení reakční teploty
 - Není-li teplota přesně řízena mohou vznikat bezcenné látky
 - Reaktor velmi složité a drahé konstrukce (několik set až několik tisíc tenkých trubek chlazených přenašečem tepla)
 - Plnění trubek katalyzátorem velmi náročné a pracné
 - Nutné přesně řídit vstupní složení, aby v reaktoru nevznikla výbušná směs
 - Klíčovým problémem je složení katalyzátoru – duševní vlastnictví majitele licence

Příklady

Výroba akroleinu z propenu



Výroba kyseliny akrylové (monomer k výrobě lepidel a nátěrových hmot ředitelných vodou) z akroleinu



Problémy ekologické a sociální

Akrolein má silně dráždivý odporný zápach. Výroba klade vysoké nároky na kulturu výroby, jinak výrobce řeší stížnosti obyvatel na únik pachových látek.



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

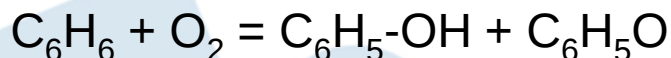
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Katalytická oxidace v kapalné fázi

- Velkoobjemové věžové reaktory nebo kaskáda reaktorů
- Chlazení teplosměnným pláštěm
- Probubláváním vzduchem je uváděn kyslík
- Aby bylo dosaženo vysokého výtěžku, nutno použít kaskádu reaktorů zařazených za sebou

Příklad

Oxidace cyklohexanu na směs cyklohexanonu a cyklohexanolu (meziprodukty k výrobě SILONU)



Ve výrobě ve Flixborough (Anglie) došlo při této výrobě k úniku horkého obsahu reaktoru, vytvoření explosivního oblaku, který explodoval, výrobní byla zcela zničena. Tato havárie významně ovlivnila zavádění legislativy na ochranu před haváriemi v EU.

Poznámka:

Přibližně v této době došlo k výbuchu explosivního oblaku propenu v Litvínově, výbuchem byla zničena výrobní syntetického lihu.

Polymery

Asi 4 % světové těžby ropy je zpracováno na polymery. Těžiště výroby je ve výrobě monomerů, které vyrábí petrochemický průmysl (etylen, propylen, butadien) nebo velkokapacitní chemický průmysl (kaprolaktam, akrylonitril, etylenglykol, kyselina tereftalová).

Typy polymeračních reakcí

Polyadice

Molekuly monomerů se řetězí, aniž by vznikal nějaký vedlejší produkt

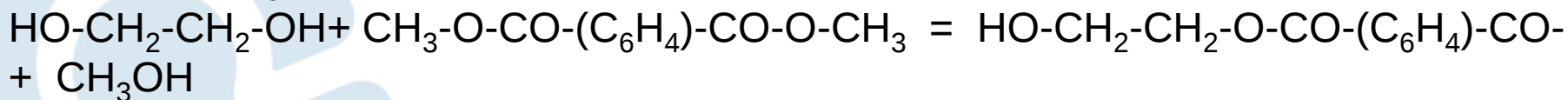
Příklad: polyethylen



Polykondenzace

Molekuly monomerů se řetězí, ale současně vzniká nízkomolekulární vedlejší produkt, který je nutné od polymeru oddělit

Příklad: Polyethylen tereftalát (PET) – polymer používaný na výrobu plastových obalů na nápoje.



Příklady polymerů

Polyetylen, polypropylen, polyakrylonitril, polyformaldehyd, polyethylenoxid, polyvinylacetát, polyvinylalkohol, polyvinylalkylether, polyvinylchlorid, polyvinyldienchlorid, polyamidy, polymethylmetakrylát, polystyren, (PET)

Polymery sporné z hlediska ohrožení obyvatel a ochrany životního prostředí

Polyuretany a příbuzné polymery

Riziko pro okolí výroben se vztahuje na výrobu monomerů (izokyanátů)

K výrobě monomerů se využívají vysoce toxické plyny, které mohou ohrozit obyvatele v okolí výroby monomeru

chlor a oxid uhelnatý k výrobě fosgenu



Fosgen je vysoce toxický plyn

Problém bezpečnosti práce s fosgenem je řešen tak, že je fosgen není skladován, ale z vyvíječe fosgenu veden přímo do reaktoru.

Polivinylnchlorid

K výrobě je využíván chlor, meziproduktem je vinylchlorid, který je karcinogenní, při likvidaci odpadního PVC mohou vznikat dioxiny, problém bude probrán samostatně.

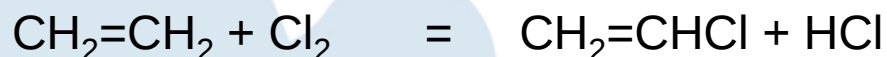
Polyvinylchlorid (PVC)

Jeden z nejpoužívanějších polymerů, ale současně jeden z nejspornějších polymerů z hlediska důsledků výroby monomeru a polymeru a likvidace polymeru na životní prostředí. Jeho výroba je kritizována aktivistickými organizacemi. Z ekologických důvodů je použití PVC postupně omezována na jisté oblasti aplikace.

Problémy spojené s výrobou monomeru

Princip výroby

Vysokoteplotní chlorace etylenu



Chlorovodík odpadající z výroby je využíván oxidační chlorací ethylenu při vysoké teplotě



Důvody nebezpečnosti výroby pro okolí

Vinylchlorid je karcinogen

Vinylchlorid je hořlavý plyn (ve Spolaně Neratovice došlo k úniku a vytvoření explosivního, který vybuchl)

Chlor je toxický plyn

Problémy bezpečnosti výrobku

Z polymeru je nutné dokonale odstranit karcinogenní vinylchlorid, tento úkol průmysl zvládl.

Problémy ekologické likvidace výrobků z PVC

Právě problém likvidace je někdy základem kritiky výroby PVC aktivistickými organizacemi.

PROBLÉM Dioxinů (bude probrán zvlášť).

PVC obsahuje uhlík a chlor. Při spalování ve spalovně běžného odpadu nebo při vhození do kamen může vyvolat vznik stopových množství tzv. DIOXINŮ, které se ve stopových množstvích tvoří při teplotách spalování odpadu, je-li přítomen chlor a uhlík.

VISKOSA – umělé hedvábí, viskosová stříž

Tzv. viskosová stříž se v České republice vyráběla do roku 2002. Viskosová stříž, někdy se jí říká umělé hedvábí, je používána k výrobě textilních vláken. Má podobné vlastnosti jako bavlna, saje pot, což je výhodná vlastnost oproti polymerním vláknům. Vyrábí se z ní i tzv. CELOFAN-folie.

Důvody ukončení výroby:

-Výroba je nepříjemná pro okolí. Ve výrobě je používán sirouhlík CS_2 . Je to organická sloučenina dvojmocné síry. Ve všech výrobcích, kde jsou používány organické sloučeniny dvojmocné síry hrozí riziko vzniku stopových množství intenzivně páchnoucích vedlejších produktů (například merkaptanů). Tyto látky mají odporný zápach s prahem zápachu 1 k několik milionům. Zápach obtěžuje okolí.

-Výrobna je riziková pro zaměstnance, protože sirouhlík působí na nervový systém. U zaměstnanců, kteří delší dobu pracovali se sirouhlíkem se projevíly vážné poruchy nervového systému. Problém bude probrán zvlášť.

Viskosová stříž byla nahrazena jednak dováženou bavlnou, jednak polymerními vlákny vyráběnými z plastů.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Princip výroby

Speciální druh celulosy s malým obsahem ligninu je ponechá k nabotnění v roztoku louhu – vzniká alkalichelulosa

Alkalichelulosa je převedena na xantogenan celulosy reakcí se sirouhlíkem (CS_2). Produktem je xantogenan celulosy, na němž jsou skupiny C-O-CS-SNa.

Roztok xantogenanu celulosy je filtrován a protlačován jemnými tryskami do srážecí lázně, v níž vzniká vlákno. Je-li protlačován úzkou štěrbinou vzniká průhledná folie – CELOFAN.

Vliv těkavých organických látek rozpouštějících tuky na nervový systém bude probrán ve speciální části.

VÝBUŠINY

Výbušiny jsou látky, které mají v jedné molekule vázány skupiny, které mohou oxidovat a skupiny, které mohou být oxidovány. Důležitá je kyslíková bilance-nejúčinnější výbušiny mají vyrovnanou kyslíkovou bilanci.

Anorganické výbušiny

Dusičnan amonný NH_4NO_3

Je nejběžnější výbušinou používanou v civilním sektoru pro práce v lomech a dolech. Současně je však běžným průmyslovým hnojivem.

Problém chemického terorismu

To přináší problémy spojené s chemickým terorismem (v USA byl proveden teroristický útok-auto naložené dusičnanem amonným bylo odpáleno u mrakodrapu. Důsledkem byly vysoké škody i vysoký počet obětí).

Řešení

- Dusičnan amonný pro výrobu hnojiv je ředěn jinými solemi, které zabraňují jeho explozi, například chloridem draselným.
- Dusičnan amonná různých výrobců je značkován stopovými příměsemi, aby se i po výbuchu poznalo, kdo jej vyrobil



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Organické výbušiny

Princip výroby výbušin

Drtivá většina výbušin je vyráběna působením kyseliny dusičné na organické látky.

Tvoří dvě skupiny

Aromatické nitrolátky obsahující vazbu $-C-NO_2$ trinitrotoluen (TRITOL, TNT)
trinitrofenol (kyselina pikrová, ekrazit)

Estery kyseliny dusičné obsahující skupinu $-O-NO_2$ (nitroglycerin-dynamit, nitrát pentaerythritu –PENTRIT a příbuzné látky)

Princip výroby a rizika výroby obou skupin jsou stejné:

Působení nitrační směsi na organickou surovinu

Nitrační směs je směs kyseliny sírové (reakční prostředí) a kyseliny dusičné (reakční činidlo).

Reaktor: Zpravidla promíchávaný vsádkově provozovaný kotlový reaktor vybavený chlazením.

Rizika výroby výbušin pro okolí

Reakční teplota: podle vlastností suroviny, zpravidla do 100 °C, někdy i vyšší. Intenzivní a spolehlivé chlazení reakce bezpodmínečně nutné, reakce je silně exotermní.

Není-li zajištěno dostatečné chlazení, dojde k havárii označované v průmyslu jako „ujetí teploty“. Teplota vzroste a uplatní se oxidační vlastnosti kyseliny dusičné. Porucha chlazení nebo chybné dávkování může vést k tzv. ujetí teploty, při kterém při výrobě výbušin obsah reaktoru exploduje. Při ujetí teploty při nitraci (obecně při nitraci, nejen při výrobě výbušin) se uplatní oxidační působení kyseliny dusičné. Z reaktoru unikají nitrační plyny a vytvářejí rudohnědý oblak oxidů dusíku. Při výrobě výbušin pak může obsah reaktoru explodovat.

Ohrožení veřejnosti a zaměstnanců

U výroby výbušin je riziko známo, jsou proto postaveny tak, aby případná exploze neměla dramatický vliv na okolí (budova mají jednu stěnu lehkou, jsou umístěny ve výrobních chráněných valy a vybavených bunkry pro obsluhu).

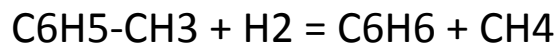
Výroba kaučuku a pryže

Výrobce základních surovin pro výrobu kaučuku je petrochemický průmysl – ethylenová pyrolýza.

Butadien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

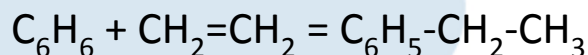
Je izolován z pyrolyzních plynů destilací.

Benzen je izolován z kapalných frakcí nebo vyráběn demethylací toluenu izolovaného z produktů pyrolýzy



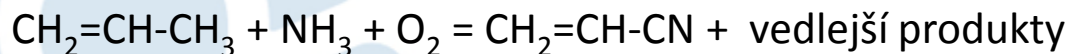
Z benzenu a ethyleny je vyráběn ethylbenzen, který je pak dehydrogenován na styren.

Benzen C_6H_6 je izolován nebo vyráběn z kapalných produktů pyrolýzy (z toluenu). Je použit jako surovina pro výrobu etylbenzenu, který pak dehydrogenací převeden na styren. Styren je také základní surovina pro výrobu polystyrenu.



Specializovanou velkotonážní výrobou je výroba akrylonitrilu $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$

Akrylonitril je vyráběn specializovaným procesem, který vyvinula jedna firma, pro výrobu má zásadní význam složení katalyzátoru. Proces je označován názvem amoxidace.



Ze směsi monomerů je vyráběn polymer, který je základem výroby kaučuku a pryže.

Vulkanizace

Ze směsi monomerů je vyráběn polymer, který je základem výroby kaučuku a pryže.

Vulkanizace je proces, kterým je polymer zesíťován na výrobky z kaučuku. Zesíťováním je určen konečný tvar a vlastnosti výrobku, provádí se ve výrobnách kaučukových výrobků, například ve výrobnách pneumatik. Hlavním aditivem při vulkanizaci je síra, dále jsou přidávány urychlovače vulkanizace, což jsou většinou organické sloučeniny síry.

Ekologické důsledky výroby kaučuku

Ekologické důsledky výroby monomerů jsou řešeny v petrochemickém a chemickém průmyslu.

Při vulkanizaci mohou vznikat pachové látky, protože se pracuje se sloučeninami síry. Únik pachových látek může obtěžovat okolí.

Ekologické důsledky výroby pneumatik

- Likvidace pneumatik je vážným problémem. Uspokojivý a laciný způsob jejich využití nebyl zatím vyvinut.
- Mezinárodní dohody zakazují přepravu ojetých pneumatik přes hranice, protože byly vyváženy například do některých afrických zemí
- Struktura pneumatik je složitá-obsahují textilní kord, ocelovou síť, tyto součásti je nutné oddělit. Kaučuk se obtížně rozrušuje. Jednou z možností je pneumatiky zmrazit a drtit.

Možnosti likvidace

- Pyrolýzou pneumatik je možné získat olej podobný ropným frakcím s vysokým obsahem síry, který však cenově nemůže konkurovat ropě.
- Drť z pneumatik je možné použít jako složku asfaltu pro povrch vozovek.

Odpadové pirátství

- Protože legální likvidace pneumatik je nákladná, objevují snahy a nelegální likvidaci například ukládáním do starých dolů. Podezřelé jsou i některé požáry skládky pneumatik.

Výbušiny

Výbušiny jsou látky, které mají v jedné molekule vázány skupiny, které mohou oxidovat a skupiny, které mohou být oxidovány.

Důležitá je kyslíková bilance

Poměr obsahu kyslíku k oxidaci k prvkům, které mohou být oxidovány

Anorganické výbušiny

Dusičnan amonný NH_4NO_3

Je nejběžnější výbušinou používanou v civilním sektoru pro práce v lomech a dolech. Současně je však velmi běžným průmyslovým hnojivem.

Problémy spojené s chemickým terorismem (v USA byl proveden teroristický útok - auto naložené dusičnanem amonným bylo odpáleno u mrakodrapu. Důsledkem byly vysoké škody i vysoký počet obětí).

Řešení

Dusičnan amonný pro výrobu hnojiv je ředěn jinými solemi, které zabraňují jeho explozi

Dusičnan amonná různých výrobců je značkován stopovými příměsemi, aby se i po výbuchu poznalo, kdo jej vyrobil

Organické výbušiny

Drtivá většina výbušin je vyráběna působením kyseliny dusičné (nitrační směsi) na organické látky.

Tvoří dvě skupiny

Aromatické nitrolátky obsahující vazbu $C-NO_2$

trinitrotoluen (TRITOL, TNT) trinitrofenol (kyselina pikrová, ekrazit)

Estery kyseliny dusičné obsahující skupinu $O-NO_2$ -

(nitroglycerin-dynamit, nitrát pentaerythritu –PENTRIT a příbuzné látky)

Princip výroby a rizika výroby obou skupin stejný:

Působení nitrační směsi na organickou surovinu

Nitrační směs-směs kyseliny sírové (reakční prostředí) a kyseliny dusičné (reakční činidlo)

Reaktor: Zpravidla promíchávaný vsádkově provozovaný kotlový reaktor

Reakční teplota: podle vlastností suroviny, zpravidla do 100 0C

Intenzivní a spolehlivé chlazení reakce bezpodmínečně nutné, reakce je silně exotermní

Rizika výroby:

Porucha chlazení nebo chybné dávkování může vést k tzv. ujetí teploty při nitraci. Toto riziko se uplatní obecně při nitraci, nejen při výrobě výbušin. Při vyšších teplotách se uplatní oxidační vlastnosti kyseliny dusičné. Z reaktoru unikají nitrační plyny a vytvářejí rudohnědý oblak oxidů dusíku.

Oblak barevných par působí obavy obyvatelů (SYNTESIA SEMTÍN).

Při výrobě výbušin pak může obsah reaktoru navíc explodovat.

Ohrožení veřejnosti a zaměstnanců

U výroby výbušin je riziko známo, jsou proto postaveny tak, aby případná exploze neměla dramatický vliv na okolí

- budovy mají jednu stěnu lehkou, aby tlak unikal
- jsou umístěny ve výrobnách chráněných valy, aby tlaková vlna směřovala do volné atmosféry,
- jsou vybavených ochrannými bunkry pro obsluhu.

Výroba kaučuku a pryže

Výrobcem základních surovin pro výrobu kaučuku je petrochemický průmysl

ethylenová pyrolýzy.

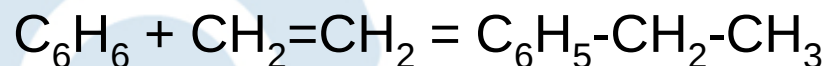
Butadien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Je izolován z pyrolyzních plynů destilací.

Benzen

Benzen C_6H_6 je izolován nebo vyráběn z kapalných produktů pyrolýzy (dealkylací toluenu)

Ethylbenzen. Je vyráběn alkylací benzenu ethylenem



Styren

Ethylbenzen je převeden dehydrogenací převeden na styren.

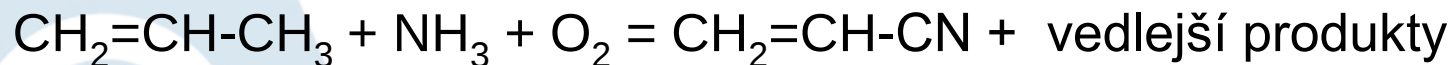


Styren je také základní suroviny pro výrobu polymeru polystyrenu.

Akrylonitril

Specializovanou velkotonážní výrobou je výroba akrylonitrilu $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$

Akrylonitril je vyráběn specializovaným procesem, který vyvinula jedna firma, pro výrobu má zásadní význam složení katalyzátoru. Proces je označován názvem amoxidace.



Ze směsi monomerů je vyráběn polymer, který je základem výroby kaučuku a pryže.

Vulkanizace

Vulkanizace je proces, kterým je polymer zesíťován na kaučuk a výrobky z kaučuku. Zesíťováním je určen konečný tvar a vlastnosti výrobku, provádí se ve výrobnách kaučukových výrobků, například ve výrobnách pneumatik.

V systému REACH je tento typ výrobku označován jako „ARTICLE“, což je výrobek, pro jehož funkci není rozhodující chemické složení, ale tvar a funkční vlastnosti. Tyto výroby již nespádají pod systém REACH.

Aditiva vulkanizace

Hlavním aditivem při vulkanizaci je síra, dále jsou přidávány urychlovače vulkanizace, což jsou většinou organické sloučeniny síry.

Ekologické důsledky výroby kaučuku

Ekologické důsledky výroby monomerů jsou řešeny v petrochemickém a chemickém průmyslu.

Při vulkanizaci mohou vznikat pachové látky, protože se pracuje se sloučeninami síry. Únik pachových látek může obtěžovat okolí.

Problém likvidace ojetých pneumatik

- Likvidace pneumatik je vážným problémem. Uspokojivý a laciný způsob jejich využití nebyl zatím vyvinut.
- Mezinárodní dohody zakazují přepravu ojetých pneumatik přes hranice, protože byly vyváženy například do některých afrických zemí
- Struktura pneumatik je složitá-obsahují textilní kord, ocelovou síť, tyto součásti je nutné oddělit. Kaučuk se obtížně rozrušuje. Jednou z možností je pneumatiky zmrazit a drtit.
- Pyrolýzou pneumatik je možné získat olej podobný ropným frakcím s vysokým obsahem síry, který však cenově nemůže konkurovat ropě.
- Drť z pneumatik je možné použít jako složku asfaltu pro povrch vozovek.

Odpadové pirátství

- Protože legální likvidace pneumatik je nákladné, objevují snahy a nelegální likvidaci.
- Příklad - ukládání do starých dolů.
- Podezřelé jsou i některé požáry skládky pneumatik.
- Lokální pálení malých množství pneumatik, například zemědělskými podniky



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Průmyslová hnojiva

Základní složky hnojiv: dusík, fosfor, draslík

NPK – komplexní hnojivo, NITROFOSKA-komplexní hnojivo

Draslík:

solí draslíku se těží v dolech

Dusík:

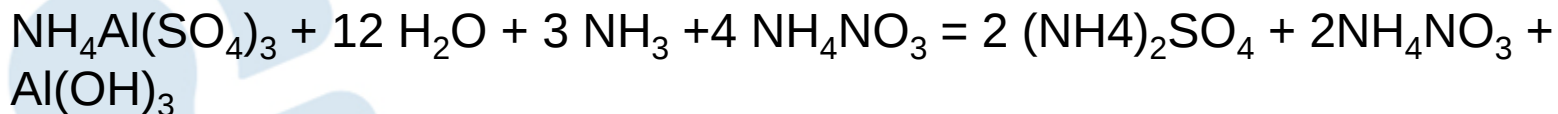
základní procesy- výroba amoniaku, výroba kyseliny dusičné

Používané formy-

dusičnan amonný, NH_4NO_3 , vyráběn neutralizací kyseliny dusičné amoniakem
močovina, $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$, vyráběna vysokotlakou reakcí amoniaku s oxidem uhličitým (který je vedlejším produktem při výrobě vodíku reakcí methanu s vodní parou)

síran amonný odpadající při výrobě kaprolaktamu

směsné hnojivo získané zpracováním odpadního kamence produkovaného při asanaci území zasažená těžbou uranu podzemním loužením kyselinou sírovou (firma DIAMO, Stráž pod Ralskem)



Fosfor

Sloučeniny fosforu do průmyslových hnojiv se vyrábějí z fosforových hornin.

Ekologické škody z minulosti způsobené použitím laciného fosforového hnojiva – SUPERFOSFÁTU

V minulosti v Československé republice byla průmyslová hnojiva laciná a dotovaná státem. Cílem bylo zajistit vysokou produkci potravin. Mělo to však nepříznivé důsledky:

Jako hnojivo byl používán SUPERFOSFÁT. Superfosfát se vyrábí z fosforové horniny – apatitu, který nemůže být použit přímo jako fosforečné hnojivo, protože neobsahuje sloučeniny fosforu rozpustné ve vodě.

Při výrobě SUPERFOSFÁTU se nerozpustné sloučeniny fosforu převedou na sloučeniny rozpustné ve vodě smíšením horniny s kyselinou sírovou.

Ze směsi uniká fluorovodík, který někdy v minulosti unikal zčásti i do ovzduší. Vzniklá směs je přímo použita jako hnojivo.

Apatit obsahuje v malém množství sloučeniny kadmia, které jsou toxické, podobně jako sloučeniny rtuti. V důsledku toho jsou půdy v některých oblastech ČR znečištěny kadmiem. V České republice se již superfosfát delší dobu nepoužívá.

Řešení výroby fosforečných hnojiv bez příměsí kadmia

Výroba extrakční kyseliny fosforečné

– z fosforové horniny se připraví přidáním kyseliny sirové směs, v které je volná kyselina fosforečná, která se extrahuje vodou, roztok se zbaví škodlivých příměsí a použije k výrobě fosforečných hnojiv, například k výrobě fosforečnanu amonného.

Výroba termické kyseliny fosforečné.

Velmi čistá kyselina fosforečná, použitelná i pro potravinářské účely (do nápojů) se vyrábí elektrotermickou cestou redukcí fosforové horniny koksem při teplotě kolem 1700 0C. Produktem je červený fosfor.

Spalováním červeného fosforu se získává kyselina fosforečná zbavená příměsí, je vhodná i pro potravinářské účely.

Podnik FOSFA Poštorná (fosfor se dováží)

Barvení a úprava textilu

Netvoří jednu ucelenou operaci, liší se podle druhu vlákna a výrobku

Výroba základních látek

Barviva a jiné chemické látky používané k úpravě jsou typickými výrobky sektoru výroby chemických specialit. Většinou se vyrábějí ve víceúčelových výrobnách, produkce se řídí módou a poptávkou na trhu.

Výroba aplikačních přípravků

Přípravky vyrábějí výrobci, kteří sami látky nevyrábějí, ale je nakupují a mísí

Barevný a přádelný

Nakupují přípravky a používají je.

Barvení textilu není jednotnou operací, ale závisí na typu tkaniny: bavlna, vlna, polymerní vlákna

Typy barvení

Barvení v hmotě vlákna (barvivo je rozpustné v polymeru a přidává se do polymeru před výrobou vlákna)

Využívá se u výrob polymerních vláken.

Úloha oxidu titaničitého

Velmi důležitou sloučeninou ve výrobě polymerních vláken má oxid titaničitý. Má svítivě bílou barvu a zajišťuje, že tkanina z polymerních vláken není průsvitná, ale matná.

Výroba oxidu titaničitého

Oxid titaničitý se vyrábí z nerostu rutilu rozkladem kyselinou sírovou (Přerov), výroba je spojena s velkou produkcí odpadních kalů obsahujících kyselinu sírovou, pro které bylo nutné vybudovat speciální skládky zabezpečené proti úniku látek , zejména kyselých výluhů do podzemních vod.

Vlastnosti toxických plynů rozhodující o jejich nebezpečném účinku po jejich úniku

V databázích jsou uváděny tyto údaje o toxickém plynu:

NOAEL (no observable adverse effect level)
nejvyšší koncentrace, při které není pozorován negativní účinek na osoby

LOAEL (lowest observable adverse effect level)
Nejnižší koncentrace, při které je již pozorován negativní účinek na osoby

LD50 koncentrace, při které během testování zahyne 50 % testovaných organismů
U hodnoty je uveden organismus, na kterém byl účinek testován (například krysa),
doba testování, údaj je významnou pro měření toxicity

práh zápachu - nejnižší koncentrace, při které lze plyn indikovat čichem.

KLASIFIKACE TOXICKÝCH PLYNŮ

Podle vztahu uvedených hodnot tvoří toxické plyny dvě skupiny:

Plyny záludné

-práh zápachu je mnohem vyšší než LD50

Zápach plynu tedy nevaruje před smrtelným účinkem

Plyny varující

Práh zápachu je mnohem nižší než LD50

Zápach plynu varuje a upozorňuje na přítomnost plynu již v koncentracích, které nejsou smrtelné

Je samozřejmé, že když se vytvoří oblak varujícího plynu, je obtížné z něj uniknout.

Záludné-nevarující toxické plyny používané v průmyslu

OXID UHELNATÝ CO

Čistý je zcela bez zápachu. Působí velmi rychle – blokuje přenos kyslíku krví, protože se váže na krevní barvivo. Oxid uhelnatý je plynem, který způsobuje smrt otravou nejvíce obyvatel, ale nikoliv v průmyslu, ale při požárech domů a veřejných budov.

Oblasti použití

Petrochemický průmysl:

Meziprodukt při výrobě vodíku štěpením methanu vodní parou v procesu „Parní regforming“.

Hlavní surovina k výrobě metanolu vysokotlakou hydrogenací.

Surovina při výrobě alkoholů z olefinů, proces označovaný jako oxonace olefinů.

Chemický průmysl:

surovina pro výrobu fosgenu při výrobě izokyanátů, které jsou dále používány k výrobě polymerů polyuretanového typu (polyuretanové pěny) a stabilizátorů střelného prachu.

Výroba koksu a výroba železa:

je hlavní součástí koksárenského plynu a tzv. kychtového plynu vznikajícího ve vysoké peci při redukci železné rudy koksem.

Příklady otrav při úniku: v Košicích došlo k otravě 10 lidí v železárnách. Při analýze rizika v Ostravě se ukázalo, že hlavním zdrojem rizika pro obyvatele je velkokapacitní zásobník koksárenského plynu.

SULFAN (sirovodík) H_2S

Sulfan má výrazný zápach, známý ze zkažených vajec. Jeho záludnost je v tom, že při vyšších koncentracích otupuje čichové buňky a není cítit. Působí jako srdeční jed a proto jedno nadechnutí někdy vyvolá bezvědomí. Je těžší než vzduch a může se hromadit v jímkách.

Oblasti použití

Petrochemický průmysl: je meziproduktem při desulfuraci ropných frakcí, je dále zpracováván na síru tzv. Clausovým procesem.

Výroba koksu a dehtu: je meziproduktem, který je dále převáděn na síru Clausovým procesem.



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

KYANOVODIK HCN

Kyanovodík má zápach, který je v učebnicích charakterizován jako zápach hořkých mandlí, což je pravda, protože z hořkých mandlí se kyanovodík uvolňuje působením enzymů. Záludnost kyanovodíku je v tom, že zápach je mnohem slabší, než zápach hořkých mandlí, protože z mandlí se uvolňuje ještě benzaldehyd, který má zápach podobný, ale mnohem slabší. Záludnost kyanovodíku je i v tom, že často stačí jediné nadechnutí, aby člověk upadl do bezvědomí, protože kyanovodík blokuje přenos kyslíku krví.

Oblast použití

Chemický průmysl: je vyráběn ve velkém množství jako surovina pro výrobu tzv. plexiskla. Jsou z něj vyráběny i další produkty.

Strojírenství: slouží k výrobě pokovovacích lázní.

Ekologická rizika: havarijní úniky pokovovacích kyanidových lázní byly příčinou řady otrav vodních toků.

Vložka 2 A

Rizikové vlastnosti směsí hořlavých plynů a hořlavých par se vzduchem

Údaje uváděné pro hořlavé plyny a páry v databázích
spodní mez výbušnosti,
horní mez výbušnosti

OBLAST 1 - ČISTY VZDUCH – Spodní mez výbušnosti

=====

Směs nehoří, ani nevybuchuje, je inertní.

Ekologická rizika:

odpadní plynné proudy z průmyslu obsahující hořlavé látky unášejí do atmosféry hořlavé látky, pachové látky, někdy i látky s toxickým účinkem.

Problém:

proudů je nutné čistit, k odstranění hořlavých látek není možné použít samovolné hoření.



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

SPODNÍ MEZ VÝBUŠNOSTI

Směs je explosivní, explose je možná v uzavřené nádobě nebo v uzavřeném prostoru, je-li explosivní oblak mimo uzavřený prostor, musí být dost velký, explose malého oblaku nehrozí.

Účinek: explose probíhá v milisekundách a účinek může být katastrofický. Hlavním mechanismem působení je účinek tlakové vlny, která působí destrukci zařízení a budov.

Možná ochrana: vytvoří-li se explosivní oblak je nutné vypnout všechna elektrická zařízení a zbránit vjezdu vozidel. Když k explozi dojde, obrana není možná.

HORNÍ MEZ VÝBUŠNOSTI

Směs neexploduje, ale hoří. K hoření potřebuje dodávku dalšího vzduchu. Rychlost hoření je určena míšením s okolním vzduchem.

Účinek: Oblak vytváří tzv. ohnivou kouli. Rozhodujícím účinkem je sálání koule do okolí. Ohnivou kouli je možné vidět v televizních akčních seriálech při haváriích automobilů.

ČISTÝ PLYN NEBO PÁRA

OBLAST 2

SPODNÍ MEZ VÝBUŠNOSTI

=====

Směs je explosivní, explose je možná v uzavřené nádobě nebo v uzavřeném prostoru, je-li explosivní oblak mimo uzavřený prostor, musí být dost velký, explose malého oblaku nehrozí.

Účinek: explose probíhá v milisekundách a účinek může být katastrofický. Hlavním mechanismem působení je účinek tlakové vlny, která působí destrukci zařízení a budov.

MOŽNÁ OCHRANA: vytvoří-li se explosivní oblak je nutné vypnout všechna elektrická zařízení a zbránit vjezdu vozidel. Když k explozi dojde, obrana není možná.

HORNÍ MEZ VÝBUŠNOSTI

|=====

Nejhorší havárie v chemickém průmyslu

OBLAST 3

HORNÍ MEZ VÝBUŠNOSTI

=====

Směs neexploduje, ale hoří.

K hoření potřebuje dodávku dalšího vzduchu. Rychlost hoření je určena míšením s okolním vzduchem.

Účinek: Oblak vytváří tzv. ohnivou kouli (fireball)

Rozhodujícím účinkem je sálání koule do okolí.

Poznámka: Ohnivou kouli je možné vidět v televizních akčních seriálech při haváriích automobilů a různých exploších.

ČISTÝ PLYN NEBO ČISTÁ PÁRA

=====

Účinek: Oblak vytváří tzv. ohnivou kouli (fireball)

Rozhodujícím účinkem je sálání koule do okolí.

Poznámka: Ohnivou kouli je možné vidět v televizních akčních seriálech při haváriích automobilů a různých exploších.

Možnosti čištění plyných odpadních proudů obsahujících hořlavé plyny nebo páry

Oblast aplikace: problém plyných odpadních proudů obsahujících hořlavé látky není omezen na průmysl. Problém je nutné řešit i ve městech, například v tiskárnách, chemických čistírnách, lakovnách.

Vedení proudu do pomocného hořáku tzv.fakle (polní hořák)

V hořáku je udržován plamen spalováním pomocného topného plynu (například zemního plynu). V plameni hořáku jsou hořlavé látky spáleny.

Z daleka viditelný plamen hořáků je typický pro rafinerie. Ve dne i v noci hořící plamen je někdy bodem konfliktu mezi obyvateli a výrobou. Někteří obyvatelé že hořící plamen je prostředek ochrany životního prostředí. Proto některé konstrukční firmy nabízejí hořáky, v nichž plamen není vidět.

Katalytické spalování.

Katalytické spalování umožňuje spalovat hořlavé látky při nižší teplotě, bez viditelného plamene. I v tomto případě musí být lože katalyzátoru vyhříváno na pracovní teplotu katalyzátoru. Protože koncentrace spalitelných látek nepostačuje na udržování teploty lože katalyzátoru, je nutné zajistit udržování teploty dodáváním pomocného topného plynu. Při katalytickém spalování může být problémem obsah pachových látek ve spalinách. Katalytické spalování je vhodné pro městské aglomerace.

Adsorpce na sorbentu

Vhodným sorbentem je např. aktivní uhlí.

Tato metoda je vhodná pro průmyslové podniky, kde je cílem zachycenou látku regenerovat a vrátit do výroby. Při jiných aplikacích je problémem co udělat se sorbentem nasyceným organickou látkou.

Vymražování těkavých látek

I vymražování je výhodné zejména v průmyslu, kdy je možné látky zachycené vymražením vrátit do výroby.

Zpětné vedení par

Tento způsob ochrany se týká zejména dopravy těkavých organických látek v cisternách a tankerech. Při plnění cisterny je z ní do ovzduší vytlačována pára organické látky, například benzínu. Bez použití zpětného vedení par je při vypouštění obsahu z cisterny do ní nasáván čistý vzduch. Při plnění cisterny (nebo nádrže automobilu) vytěsňován z nádrže vzduch nasycený organickou párou do ovzduší.

Při zpětném vedení par je při vypouštění cisterny vracena pára z plněné cisterny do vypouštěné cisterny. Pára je vracena do například do rafinerie ropy.

Vložka 3 A : Látky poškozující ozonovou vrstvu

Sortiment chemického průmyslu je omezován mezinárodními dohodami. Jednou z nich je zákaz výroby látek poškozujících ozonovou vrstvu.

Co to je ozonová vrstva?

Struktura atmosféry

Troposféra – 15 km: dějiště počasí, aktivit člověka, letecká doprava

Stratosféra – řídká 15 – 50 km

Termosféra – nad 50 km -velice řídká, horká, ale tak zředěná, že nepálí
ozon vzniká účinkem ultrafialového záření ze slunce

Ozonová vrstva: označení ozonu rozptýleného v stratosféře

Ochranná úloha ozonu: je rozptýlen ve stratosféře, zachycuje vysoce energetické ultrafialové

Záření, které má tak vysokou energii, že může vyvolat chemické reakce, např. reakce vedoucí k poškození genetického kódu buněk a vyvolat např. rakovinu kůže. Rostliny, ani živé organismy nemají proti tomuto záření přirozenou ochranu.

Nutno rozlišovat

Přízemní ozon – ozonový smog

Je vysoce škodlivý

Vzniká vlivem intenzivního slunečního záření v atmosféře znečištěné výfukovými plyny (zbytky oxidace benzínu) a jinými exhalacemi.

Smog má dráždivé účinky.

Typickým městem, v němž je riziko tvorby ozonového smogu vysoké je Los Angeles (USA), tam je občas vyhlášen ozonový poplach, při kterém je zákaz provozu automobilů

Ozonový smog se objevuje v létě, kdy intenzivně svítí slunce. V posledních letech, s růstem automobilového provozu, byly tyto smogové situace pozorovány i v Praze.



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Mechanismus poškozování ozonové vrstvy

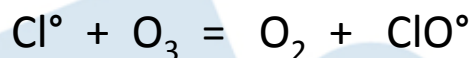
Ozon je rozkládán řetězovou reakcí, tj. reakcí, která probíhá v opakovaném cyklu. Tento typ reakce se nazývají řetězové reakce.

Reakce bude osvětlena na příkladu klasické látky ohrožující ozonovou vrstvu (jejíž výroba je zakázána)- tzv.FREONU CF_3Cl .

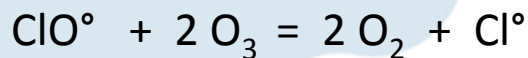
Zahájení řetězce vznikem radikálu Cl° vlivem slunečního záření



Šíření (opakování řetězce) radikál Cl reaguje s molekulou ozonu za vzniku radikálu ClO

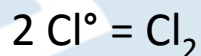


Radikál ClO reaguje s další molekulou ozonu za regenerace radikálu Cl



Počet obrátů řetězce může být až 100000, což znamená, že jedna molekula CF_3Cl může rozložit několik set tisíc molekul ozonu.

Řetězec je ukončen setkáním dvou radikálů Cl



Omezování výroby látek poškozujících ozonovou vrstvu

Mezinárodní zákaz výroby těchto látek probíhá po stupních a postupně se rozšiřuje

Nejdříve byla zakázána výroba látek označovaných jako „tvrdé chlorfluoruhlovodíky“, často jsou označovány názvem tvrdé freony. Název „freony“ je však chráněnou výrobní známkou jednoho výrobce. V České republice byly vyráběny pod názvem „ledony“ v Ústí nad Labem.

Zákaz výroby těchto látek znamenal významný zásah do chemické výroby. Tyto látky mají ideální vlastnosti pro použití jako pracovní kapaliny chladicích zařízení, kde nahrazovaly toxický amoniak nebo toxický oxid siřičitý. Byly však používány jako pěnidla pro výrobu pěnového polystyrenu, který byl používán jako izolační materiál chladniček. Byly používány i jako hnací plyn ve sprejích. Celkem bylo vyrobeno asi 50 milionů tun.

Problém ochrany životního prostředí:

Tvrdé chlorfluoruhlovodíky jsou extrémně stabilní v atmosféře, jejich životnost se odhaduje na dobu kolem 100 let. Jsou stabilní, tak snášejí transport atmosférou do stratosféry. Část vyrobených látek je stále ještě v starších chladicích zařízeních chladicích zařízeních (jako pracovní plyn i jako složka izolací).

Programy likvidace starších chladicích zařízení. Proto je nutné organizovat spolehlivou službu na likvidaci starších chladicích zařízení, aby se freony v nich obsažené nedostaly do atmosféry.



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Postupné rozšiřování zákazu výroby látek poškozujících ozonovou vrstvu

Zákaz se postupně rozšiřuje:

Tzv.“měkké chlorfluoruhlovodíky“ (měkké freony)

Název označuje chlorfluoruhlovodíky, v jejichž molekule je i vodík. Tyto měkké freony jsou mnohem méně stabilní v atmosféře a rozloží se během transportu do stratosféry. Přesto se nyní zákaz výroby rozšiřuje i na tuto skupinu látek.

Methylbromid CH_3Br

Zákaz výroby této látky představuje významné omezení. Tato látka je používána jako fumigant, tj. plynná látka pro hubení hmyzu. Je jednou z mála látek povolených pro použití k hubení hmyzu v zařízeních, v nichž se uchovávají potraviny, například pro hubení hmyzu v silech na skladování obilí. Zákaz výroby představuje významné omezení, protože fumigantů pro použití v této oblasti je málo

Vložka 4 A



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Skleníkový efekt a skleníkové plyny

Podstata skleníkového efektu

ZÁŘENÍ PŘICHÁZEJÍCÍ ZE SLUNCE není adsorbováno plyny a parami

OSUD ZÁŘENÍ PO DOPADU NA ZEMI

Vstupuje : Světelná záření a horké tepelné záření,
25% odraz od prachových částic, mraků a povrchu země
zbytek adsorpce na povrchu Země

Sálání z povrchu Země

„studené tepelné záření“ - je absorbováno skleníkovými plyny a z části vraceno skleníkovými plyny na povrch Země. Tato část musí být nahrazena přenosem z povrchu do atmosféry prouděním a přenosem vodní páry do vyšších vrstev atmosféry, odkud je sálána do vesmíru

ÚČINEK SKLENÍKOVÝCH PLYNŮ

Tzv. skleníkové plyny propouštějí „horké záření“ ze Slunce, ale zachycují část „studeného tepelného záření“ sálaného povrchem Země a vrací jej na povrch Země.

Důsledky:

Zvýšení teploty povrchu země, zvýšení intenzity přenosu tepla konvekcí a kondenzací vody z povrchu Země do vyšších vrstev atmosféry

Analogie mezi skleníkovým efektem a zahradním skleníkem

Zahradní skleník propouští záření ze Slunce, ale omezuje chlazení skleníku prouděním vzduchu

Nejdůležitější skleníkové plyny

Význam skleníkového efektu na život na Zemi

Z některých populárních pojednání o skleníkovém efektu se může zdát, že skleníkový efekt je zásadně škodlivý. To není pravda. Bez skleníkového efektu by byla teplota zemského povrchu asi -20 stupňů nyní je asi + 15.

Které plyny mohou být plyny skleníkovými?

Jednoatomové plyny –He,Ne,Ar, a dvouatomové plyny – N₂, O₂, jsou zcela průhledné, neadsorbují záření ani nesálají.

Skleníkový efekt mají všechny plyny, v jejichž molekule jsou alespoň tři atomy.

Nejdůležitějším skleníkovým plynem je vodní pára

Vliv vodní páry je závislý na místních podmínkách, teplotě a vzdálenosti od vodních ploch. Je silný v teplých krajinách kolem moří a slabý ve vnitrozemí a v polárních studených oblastech.

Druhým nejdůležitějším plynem je oxid uhličitý

Koncentrace oxidu uhličitého je na všech místech Země přibližně stejná a s časem se mění jen málo, protože oxid uhličitý je spotřebováván činností rostlin. Vývoj koncentrace oxidu uhličitého na zemi je měřena na Tahiti, kde není žádný průmysl. Dlouhodobá měření prokazují, že lidskou činností koncentrace oxidu uhličitého trvale stoupá. To zesiluje skleníkový efekt oxidu uhličitého. Toto zesílení se uplatní zejména v oblastech, kde je slabý vliv skleníkového efektu vodní páry. Lokální důsledky lze jen velmi těžko odhadnout.

Skleníkové plyny z chemických průmyslových procesů

Skleníkovými plyny jsou například freony, methan a další plyny emitované z průmyslu. Mezinárodně sledovaným skleníkovým plynem je oxid dusný vznikající při výrobě kyseliny dusičné.

Hodnocení biopaliv

Pojem biopalivo označuje palivo vyrobené ze surovin rostlinného nebo živočišného původu, v němž je obsažen jen uhlík, který byl rostlinami odebrán z atmosféry.

Hodnocení může být významné z hlediska dotační politiky státu či z hlediska zpoplatnění emisí oxidu uhličitého (obchodovatelná emisní povolení).

Z hlediska hodnocení emisí je důležitý poměr:
(Energie získaná použitím biopaliva – Energie z fosilních paliv spotřebovaná k výrobě biopaliva)
děleno (Energie získaná použitím biopaliva)

Persistentní organické polutanty POPs

Výrobní program v oblasti organických sloučenin chloru je omezován mezinárodními dohodami o zákazu některých látek.

Osud všech těchto látek je podobný:

- V době zavedení výrobku se výrobek zdál být zcela bezpečný a velice účinný
- Po delší době používání se však ukázalo, že bezpečný není
- Výroba byla zprvu omezena, později pak zakázána
- Důvodem byly vysoká stabilita, persistence v životním prostředí
- Prokázalo se, že výrobek vstupuje do potravních řetězců a koluje po Zemi
- V konečné fázi se prokázalo, že se kumuluje i v tukových tkáních lidí

Látky mají podobné vlastnosti:

- jsou vysoce stabilní
- nerozpustné ve vodě
- výborně rozpustné v tucích
- kumulují se v potravním řetězci

Jednotky používané k charakterizaci koncentrací ve vodách se používají názorné jednotky

ppm part per milion (1 g do 1 m³)

ppb part per billion (1 g do plaveckého bazenu)

ppt part per trilion (1 g do rybníka rozlohy 1 km² – hloubky 1m)

Akumulace POPs v potravním řetězci

Potravní řetězec

Ve vodách i v půdě jsou těla uhynulých živočichů využívána nižšími organismy, bakteriemi a planktonem, plankton je potravou korýšů a ryb, ryby jsou potravou jiných ryb, ptáků a tuleňů. Živá hmota tedy cirkuluje, na konci řetězce je i člověk.

Látky typu POPs se v potravním řetězci akumulují.

Důsledek:

Koncentrace POPs ve vodách oceánů je řádově ppt

V potravním řetězci se koncentrace zvýší milionkrát

V lidských tukových tkáních lze nalézt POPs, které mohou působit chronické zdravotní potíže, u mladých maminek mohou POPs přecházet do mateřského mléka a ohrožovat kojence.

POPs jsou někdy pokládány za příčinu snížení plodnosti mořských ptáků

POPs ohrožují zdraví Eskymáků žijících se tulením masem.

POPs je možné prokázat i v kravském mléce a másle, jejich úroveň je povinně sledována.

Příklady zakázaných POPs

DDT $\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CCl}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$

DDT je prostředek proti hmyzu, je to syntetická látka, která (ze syntetických látek) zachránila nejvíce lidských životů:

Na konci druhé světové války se z koncentračních táborů začaly šířit nebezpečné nemoci přenášené hmyzem, americká armáda měla speciální asanační vozy, z nichž nafoukaly ohroženým osobám DDT pod oděv. Epidemie byly zastaveny.

Miliony lidí byly zachráněny pře smrtí malárií postřikováním močálů DDT. Pro tyto účely je DDT, přes zákaz pravděpodobně ještě používán v některých zemích Afriky. Byly rozprášeny miliony tun DDT. Doba životnosti DDT v životním prostředí se odhaduje na 100 let.

DDT má jinak ideální vlastnosti, je nekorozivní, bez zápachu, při požití není přímo toxický.

Herxachlorcyklohexan (Gamexan, Lindan) má podobné vlastnosti jako DDT. Výroba je také zakázána.

PCB Polychlorinated Biphenyls – chlorované bifenyly

Velká skupina látek získávaná chlorací bifenyly ($C_6H_5-C_6H_5$) do různého stupně. Vysoce stabilní látky snášející vysoké teploty, netoxické nekorozivní, bez zápachu, mají velmi dobré vlastnosti pro použití v elektrotechnice. Byly vyrobeny miliony tun.

Oblasti použití v minulosti:

Přenašeč tepla v průmyslu pro ohřev na vysoké teploty

Chladicí kapalina v elektrických transformátorech

Plastifikátory nátěrových hmot – nátěrové hmoty byly používány i v kravínech a silážních věžích

Ekologické problémy PCB:

Výroba je zakázána, ale velká množství PCB jsou stále ve fungujících elektrických zařízeních

V některých skladech jsou ještě vyřazená zařízení či rozpouštědla znečištěná PCB

Likvidace PCB je velice obtížná a vyžaduje aplikaci speciálních řízených postupů

Při požáru nebo při neodborné likvidaci spalováním rozpouštědel znečištěných

PCB vznikají DIOXINY

V České republice jsou všechna zařízení obsahující PCB evidována a bilancována, v másle je kontrolován obsah PCB.

DIOXINY

Tímto názvem je označována skupina několika desítek látek, která se stala populární, a která se stala symbolem rizika chemických sloučenin.

Charakteristika pojmu DIOXIN

Dioxiny zahrnují několik desítek chlorovaných látek odvozených od „dibenzodioxinu PCDBD“ a „dibenzofuranu PCDBF“.

Toxicita látek závisí na stupni chlorace a poloze chloru atomu v molekule. Údajně jsou nejtoxičtější mi známými látkami.

Akutní riziko DIOXINU.

Nikdo se jimi smrtelně neotrávil, protože se nikdy nevyráběly jako průmyslový produkt, ale vznikají jak stopový vedlejší produkt při výrobě chlorovaných látek.

Způsobily zdravotní problémy americkým vojákům ve válce ve Vietnamu, kde byly používány defolianty (látky působící opadávání rostlin).

Vstupují do potravního řetězce a kumulují se v tukách a mohou působit chronické obtíže.

Jsou extrémně tepelně stabilní při teplotách kolem 500 °C a mohou vznikat při lesních požárech a ve spalovnách a regeneračních kotlích celulosek, je-li přítomen uhlík a chlor během chladnutí spalin.

Vznikaly jako stopové nečistoty ve výrobnách dnes již zakázaných prostředků na ochranu rostlin, například pentachlorofenolu .

SPOLANA Neratovice

Problém asanace rušených výrobních jednotek.

Asanace je extrémně náročná

Dříve nebyly k dispozici analytické metody k průkazu přítomnosti dioxinů, nyní existují, ale jsou velmi nákladné

Problém likvidace směsí znečištěných dioxiny

Informační zdroje

Kizlink J.: Technologie chemických látek a jejich použití.

VUTIUM, Brno 2011. (VUT Brno, Fakulta Chemická

Zajímavá příručka popisující principy chemických výrob a základní podmínky procesů. Nejsou uváděny technické a inženýrské detaily. Je uveden přehled chemických výroben České republiky.

Příručku je možné charakterizovat jako výkladovou encyklopedii technické chemie, kde je pojem chemická technologie pojímán širě, jsou zahrnuty i potravinářské výroby, koroze a ochrana proti ní, pigmenty, nátěrové hmoty, výroba maziv, přehled pesticidů a insekticidů, ochrana dřeva, tensidy, plasty a kaučuk, gumárenské chemikálie, koželužství, výbušiny.

- V knize jsou uvedeny i doplňkové informace:
- Přehled databází dostupných na internetu
- Přehled legislativy EU
- Seznam zkratk používaných v ČR a EU
- Seznam pojmů používaných v EU
- Informace o systému REACH
- Seznam nejvýznamnějších chemických podniků ČR

DOKUMENTY BREF (pod tímto heslem je možné je najít)

Dostupné na internetu jak v českém, tak anglickém jazyku v souvislosti se zákonem IPPC. Podle tohoto zákona musí výrobci žádat o schválení integrovaného povolení (permit), jehož součástí je porovnání dané technologie s nejlepšími dostupnými technikami z hlediska ochrany životního prostředí.

V dokumentech BREF jsou popsány technologie a parametry odpovídající aplikaci nejlepších dostupných technik z hlediska ochrany životního prostředí.

Je to rozsáhlý soubor o rozsahu mnoha tisíc strana obsahující popis výrob, zařízení a ochranných opatření k snížení vlivu výroby na životní prostředí, samostatné díly jsou věnovány ochraně ovzduší, ochraně vody.

Soubor se nehodí k rychlému vyhledání informace, ale k prostudování jistého problému.



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Informace o konkrétní výrobě

Výsledky schvalování žádostí o integrované povolení podle zákona IPPC dostupné na internetu (CENIA)

Na internetu jsou přístupné dva druhy dokumentů:
zápis o schválení žádosti
názorný a srozumitelný popis pro veřejnost.

Oba mohou být použity pro získání informací o konkrétní výrobě. Oba dokumenty však mají proměnlivou kvalitu informace. Někdy je věcná, jindy jen obecná.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz