

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie



Průmyslové výroby anorganických pigmentů

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Tereza Čeparová
Studijní obor:	Chemie pro víceoborové studium - matematika
Typ studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Mgr. Kamila Petrželová, Ph. D.

Olomouc 2021

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci sepsala samostatně pod dohledem vedoucího bakalářské práce, a že jsem uvedla všechnu použitou literaturu na konci práce. Prohlašuji, že jsem v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce neporušila autorská práva.

Souhlasím s tím, aby byla tato práce přístupná v knihovně katedry anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne 2021

Tereza Čeparová

Především bych chtěla poděkovat Mgr. Kamile Petrželové, Ph.D. za odborné vedení a připomínky při vypracovávání této bakalářské práce, ale také za neskutečnou trpělivost, podporu a vstřícný přístup. Dále bych chtěla poděkovat zástupcům společností, se kterými jsem komunikovala a kteří mi poskytli cenné informace pro tvorbu této práce. Mé poděkování tak patří panu RNDr. Jaroslavovi Těžkému ze společnosti CS CABOT, spol. s.r.o. za odbornou konzultaci týkající se výroby sazí a přiblížení výrobního procesu. Ze společnosti PRECHEZA a.s. bych chtěla poděkovat Mgr. Jitce Koppové za zaslání knih Titanová běloba a FEPREN - Železité pigmenty, panu Ing. Pavlu Bouchalíkovi za poskytnutí údajů ohledně výroby titanové běloby, panu Ing. Michalu Ondráčkovi, Ph.D. a Mgr. Davidu Smolovi za odborné konzultace technologických schémat výrob železitých pigmentů a titanové běloby. Zástupcům společnosti Orion Engineered Carbons děkuji za konzultaci výroby v jejich výrobních závodech. Dále bych chtěla poděkovat panu RNDr. Pavolovi Suchánkovi ze společnosti SlovZink, a.s. za konzultace spojené s výrobou zinkové běloby a za poskytnutí studijních materiálů. Panu Igoru Kolencovi z Cinkarna Celje, d.d. a stejně tak i paní Victorii Pajeras (Birla Carbon) patří mé díky za sdílení informací o produkci v jejich výrobních závodech. Na závěr bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům, kteří mi byli oporou při tvorbě této bakalářské práce. Zejména moc děkuji mé mamince za to, že tady pro mě vždy a za každé situace byla, a to s otevřenou náručí a nataženou pomocnou rukou.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Tereza Čeparová

Název práce: Průmyslové výroby anorganických pigmentů

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Palackého v Olomouci

Vedoucí práce: Mgr. Kamila Petrželová, Ph. D.

Rok obhajoby práce: 2021

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá průmyslovými výrobami anorganických pigmentů, a to konkrétně titanovou bělobou, chromovými zeleněmi, železitými pigmenty, zinkovou bělobou a saze. U jednotlivých pigmentů jsou stručně charakterizovány jejich vlastnosti, použití a technologické postupy výroby. Dále jsou součástí práce mnou za použití programu PowerPoint vytvořená technologická schémata jednotlivých výrob. V práci jsou uvedeny firmy, které v Evropě uvedené anorganické pigmenty vyrábějí. Při komunikaci s výrobními podniky byly získány informace ohledně dané problematiky, především z jakých surovin, v jakém množství a jakým postupem se dané anorganické pigmenty vyrábí.

Klíčová slova: anorganické pigmenty, průmyslová výroba, titanová běloba, železité pigmenty, chromové zeleně, zinková běloba, saze

Počet stran: 67

Jazyk: Čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Tereza Čeparová

Title: Industrial production of inorganic pigments

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science,
Palacký University Olomouc, Czech Republic

Supervisor: Mgr. Kamila Petrželová, Ph. D.

The year of presentation: 2021

Abstract:

This bachelor thesis is focused on the industrial production of inorganic pigments, namely titanium dioxide, chrome green, iron oxide pigments, zinc white and carbon black. The individual pigments are briefly characterized by their properties, use and technological production processes. Furthermore, the technological diagrams of individual productions created by me using the PowerPoint program are part of the work. In the thesis companies that produce these inorganic pigments in Europe are listed. During the communication with the production companies, information was obtained regarding the given issue, especially from what raw materials, in what quantity and by what production process the given inorganic pigments are produced.

Keywords: inorganic pigments, production of inorganic pigments,
titanium dioxide, chrome green, iron oxide pigments,
zinc white, carbon black

Number of pages: 67

Language: Czech

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	ANORGANICKÉ PIGMETY	10
2.2	TITANOVÁ BĚLOBA	11
2.2.1	<i>Použití titanové běloby</i>	3
2.2.2	<i>Výroba titanové běloby</i>	4
2.3	CHROMOVÉ ZELENĚ	10
2.3.1	<i>Použití chromových zelení</i>	11
2.3.2	<i>Výroba chromových zelení</i>	12
2.4	ŽELEZITÉ PIGMENTY	14
2.4.1	<i>Použití železitých pigmentů</i>	15
2.4.2	<i>Výroba železitých pigmentů</i>	17
2.5	ZINKOVÁ BĚLOBA	23
2.5.1	<i>Použití zinkové běloby</i>	23
2.5.2	<i>Výroba zinkové běloby</i>	24
2.6	SAZE	28
2.6.1	<i>Použití sazí</i>	28
2.6.2	<i>Výroba sazí</i>	29
3	PRAKTICKÁ ČÁST	34
3.1	CHEMICKÉ ZÁVODY VYRÁBĚJÍCÍ ANORGANICKÉ PIGMENTY	34
3.1.1	<i>PRECHEZA a.s.</i>	34
3.1.2	<i>KRONOS Worldwide, Inc.</i>	36
3.1.3	<i>CINKARNA Celje, d.d.</i>	38
3.1.4	<i>Venator</i>	38
3.1.5	<i>LANXESS</i>	39
3.1.6	<i>Elementis</i>	39
3.1.7	<i>SlovZink, a.s.</i>	39
3.1.8	<i>Huta Oława</i>	40
3.1.9	<i>EverZinc</i>	40
3.1.10	<i>Grillo – Werke AG</i>	41
3.1.11	<i>Cabot Corporation</i>	41
3.1.12	<i>Orion Engineered Carbons</i>	42
3.1.13	<i>Birla Carbon</i>	43

3.2	TECHNOLOGICKÁ SCHÉMATA VÝROBY ANORGANICKÝCH PIGMENTŮ.....	46
3.2.1	<i>Titanová běloba</i>	46
3.2.2	<i>Oxid chromitý</i>	49
3.2.3	<i>Železité pigmenty</i>	49
3.2.4	<i>Zinková běloba</i>	54
3.2.5	<i>Saze</i>	56
3.3	ASOCIACE ZABÝVAJÍCÍ SE ANORGANICKÝMI PIGMENTY.....	60
3.3.1	<i>České technologické centrum pro anorganické pigmenty a.s.</i>	60
3.3.2	<i>Asociace výrobců nátěrových hmot ČR z.s.</i>	61
3.3.3	<i>Zinc oxide producers association (ZOPA)</i>	61
3.3.4	<i>International Carbon Black Association (ICBA)</i>	61
3.3.5	<i>Titanium Dioxide Manufacturers Association (TDMA)</i>	62
4	ZÁVĚR	63
5	POUŽITÁ LITERATURA	65

1 ÚVOD

V současné době se s anorganickými pigmenty setkáváme častěji, než většina z nás může vůbec tušit. Díky jejich širokému spektru využití nás obklopují v každodenních činnostech, jelikož se nachází v nátěrových hmotách, v plastech, potravinách, farmaceutických výrobcích nebo například konstrukčních materiálech.

Přestože jsou tyto látky beze sporu podstatnou součástí našeho života, není jim v české chemické literatuře věnována velká pozornost, a to jak ve středoškolských učebnicích [1-5], tak ve vysokoškolské literatuře věnované anorganickým technologiím [6], [7]. Výjimku pak tvoří skripta *Úvod do anorganické technologie* [8], ve které jsou popsány vybrané výroby anorganických pigmentů. K pochopení výrobního procesu jsou důležitá technologická schémata, která daný postup znázorňují, ta jsou však často neaktuální nebo nejsou uvedena vůbec.

Cíl, který si tato bakalářské práce klade, je vypracovat rešerši průmyslových výrob anorganických pigmentů (titanová běloba, chromové zeleně, železité pigmenty, zinková běloba, saze). Zjistit, které evropské chemické závody uvedené látky vyrábějí, z jakých surovin, jakými postupy a v jakých množstvích. Následně vytvořit technologická schémata pro dané výroby a jejich srozumitelný popis.

Teoretická část obsahuje charakteristiku základních vlastností, použití a popis výroby daných anorganických pigmentů. V praktické části uvádím přehled vždy alespoň tří chemických závodů, které dané pigmenty v Evropě vyrábí. S některými podniky se mi podařilo navázat kontakt a mohla jsem tak získat údaje o způsobu výroby, použitých surovinách a množství vyrobeného produktu. Neopomenutelnou součástí praktické části jsou technologická schémata výrob jednotlivých anorganických pigmentů, která jsem vytvořila pomocí programu PowerPoint. V práci jsou uvedeny dva typy schémat, technologická schémata tvořená pomocí technologických značek a zjednodušená schémata s komentářem, která slouží k lepšímu pochopení daných výrob. Dále také shrnuji informace o asociacích zabývajících se anorganickými pigmenty, popřípadě činnostmi s nimi spojenými.

Součástí bakalářské práce je také prezentace, jež obsahuje základní informace o vybraných anorganických pigmentech a jejich využití. Jsou zde vložena vytvořená zjednodušená a technologická schémata, která jsou doplněná o srozumitelný komentář k jednotlivým krokům výroby. Dále jsou v ní také uvedeny chemické závody, které dané látky vyrábí.

Cíle této bakalářské práce

1. Z dostupných literárních pramenů vypracujte literární rešerši týkající se problematiky průmyslových výrob základních anorganických pigmentů, jmenovitě titanová běloba, chromové zeleně, železité pigmenty, zinková běloba a saze.
2. Vyhledejte, které evropské chemické závody uvedené látky vyrábějí, z jakých surovin, jakými postupy a v jakých množstvích.
3. Vytvořte technologická schémata pro dané výroby a jejich srozumitelný popis.
4. Výsledky zpracujte formou bakalářské práce a prezentace v PowerPointu, která bude sloužit jako výukový materiál.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 ANORGANICKÉ PIGMETY

Pigmenty se rozumí práškové látky různých barev, které po aplikaci do vhodného prostředí mají vybarvovací, krycí nebo další speciální vlastnosti.[9] Vhodným prostředím je takové, ve kterém se pigmenty nerozpouští a nereagují, ale pouze dispergují. Tato prostředí se nazývají pojiva a řadíme mezi ně například inkousty, skla, nátěrové hmoty, laky nebo stavební a keramické hmoty. Pigmenty a pojiva tvoří heterogenní směs, která se ve vrstvách nanáší na podkladový materiál za účelem ochrany jeho povrchu, estetické úpravy a zlepšení jeho vlastností.[10]

Anorganické pigmenty jsou z chemického hlediska především oxidy, chromany, sírany nebo sulfidy. Proces jejich přípravy je z technologického pohledu náročný, protože vzniklý produkt musí být vysoké kvality, o které rozhodují fyzikálně – chemické (krycí schopnost, barvivost nebo bělost), chemické (čistota, chemické složení, toxicita, prašnost), fyzikální (mechanická a termická stabilita, krystalová struktura) a technologické vlastnosti (tvar a velikost částic, dispergovatelnost v pojivu). [10], [11]

Barevnost látek je vyvolána absorpcí a odrazem záření viditelné části spektra. Kryvost je schopnost pigmentu zakrýt barvu podkladu. Udává krycí mohutnost pigmentu a závisí na rozdílu indexu lomu pigmentu a pojiva. Čím je tento rozdíl větší, tím je větší i krycí mohutnost. Barvicí vydatnost či barvicí schopnost pigmentu charakterizuje schopnost pigmentu měnit barevný tón bílého pigmentu či zesvětlit příslušný barevný pigment, eventuálně schopnost černého pigmentu ztmavit bělobu.[6]

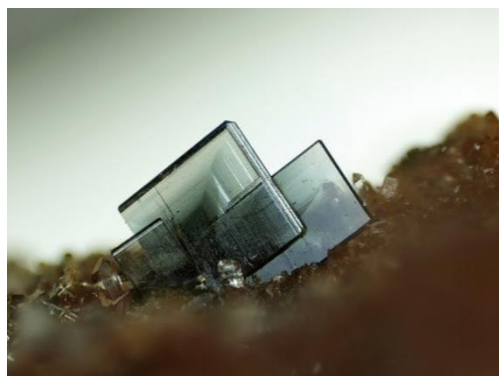
Pigmenty se využívají jak k vybarvování pojiv, tak i k vybarvování betonů, fasádních hmot, cementů a dalších stavebních materiálů.[10] Dále se aplikují v papírenském, gumárenském, kožedělném průmyslu nebo v keramice či elektrotechnice.[9] Anorganické pigmenty také slouží jako výchozí látky pro syntézu dalších surovin.

V minulosti se pigmenty dělily na přírodní a umělé. V současné době jsou rozděleny podle vlastností, a to na základní, speciální a plniva. Mezi funkce základních pigmentů patří krycí a vybarvovací schopnost. Pokud mají pouze krycí účinky, jsou to pigmenty bílé (titanová běloba) a černé. Pakliže jsou schopné i vybarvovacích účinků, nazýváme je barevné (např. železité, oxid chromitý).[10] Speciální pigmenty nosí navíc další vlastnosti, podle kterých je i dělíme na keramické, antikorozi (suřík), luminiscenční (ZnS), lesklé, perleťové, magnetické (Fe_3O_4).[11]

Plniva jsou nerozpustné minerální práškové látky, většinou bílé barvy, které mají nepatrnou barvivost a kryvost. Přidávají se do směsi za účelem dodání stanovené vlastnosti, upravení technologických vlastností nebo nadstavení objemu. Pigmenty jsou díky nim levnější, jelikož cena plnidel je nižší [10], [12]. Řadí se k nim např. kaolin, křída, mastek, vápenec.[12]

2.2 TITANOVÁ BĚLOBA

Titanovou bělobu neboli oxid titaničitý (TiO_2) řadíme mezi bílé pigmenty. Oxid titaničitý se v přírodě vyskytuje v anatasové či rutilové modifikaci v tetragonální soustavě, a jako brookit v soustavě romboedrické. Pro pigmentové účely mají však význam jen anatas a rutil.[13]



Obrázek 2.1 Anatas [14]



Obrázek 2.2 Rutil [51]

Tyto modifikace se liší povrchovou úpravou, přísadami nebo dispergovatelností.[8] Stálou vysokoteplotní formou je rutil, na který při vysokých teplotách přechází anatas.[13] Na rozdíl od jiných bílých pigmentů, které se na světle mohou zdát mírně žluté, TiO_2 díky tomu, jakým způsobem absorbuje UV světlo, vypadá jako čistě bílý.[15] Oxid titaničitý má také vysoký index lomu (schopnost rozptylovat světlo), přičemž rutilová forma má vyšší hodnoty (2,71) než anatasová (2,52). Díky tomu má z bílých pigmentů nejvyšší krycí schopnost.[8], [13] Zároveň je to také nejbělejší pigment.[16] Titanová běloba je chemicky stabilní a inertní, dobře dispergovatelná a není toxická.[8],[13] Odolává atmosférickým vlivům, nereaguje s CO_2 , SO_2 a sirovodíkem, je stálá na světle i při působení slabých kyselin.[12], [13] Zvolna se rozpouští v hydroxidech, horké kyselině sírové a kyselině fluorovodíkové. Ve většině pojiv a rozpouštědel se dobře disperguje. Olejové nátěry

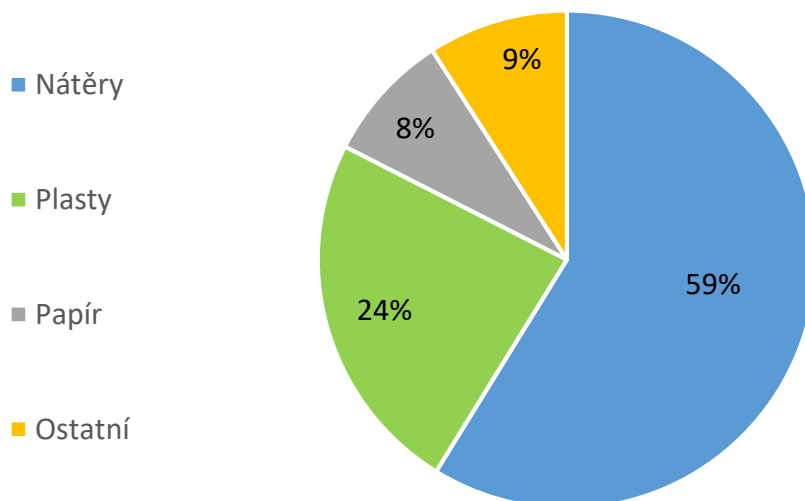
obsahující titanovou bělobu, kvůli její inertnosti, zasychají pomaleji, a proto se používá v kombinaci se zinkovou bělobou.[13]

2.2.1 Použití titanové běloby

Titanová běloba nachází uplatnění v mnohých odvětvích. Používá se ve výrobě nátěrových hmot a laků, dále se pak přidává do plastů a papíru.[17] Přítomnost pigmentu v nátěrových hmotách umožňuje plné využití ochranné funkce materiálu.[18] Uplatňuje se také v gumárenském, textilním či keramickém průmyslu.[13] Své využití nachází i ve farmacii a kosmetice (kosmetické prášky, mýdla, krémy, zubní pasty). Přidává se do opalovacích krémů jako absorbér UV záření.[18] V potravinářském průmyslu se používá k bělení a označuje se jako E171.[19]

Využití se liší také podle modifikace. Rutilová běloba se převážně využívá ve venkovních nátěrových hmotách, lacích na automobily a lodě, elektrotechnickém průmyslu či jako plnivo do výrobků chemického průmyslu. Anatasový typ se využívá do základních a vnitřních nátěrových hmot, uměleckých a tiskových barev a dále jako plnivo do podlahových krytin, papíru, plastů, pryže či do smaltů a glazur.[13]

Okolo 90 % celkové spotřeby tvoří rutilová, zbylých 10 % pak anatasová.[20]



Graf 2.1 Použití titanové běloby [20]

K nepigmentovému použití TiO_2 řadíme smalty, skla, elektrokeramiku a barevné směsné pigmenty. TiO_2 se také využívá jako katalyzátor, UV absorbér nebo při výrobě svářecích elektrod.[18]

2.2.2 Výroba titanové běloby

Výroba titanové běloby začala ve 20. letech 20. století, kdy se ale vyráběla pouze anatasová modifikace. Od 40. let se pak na trhu objevila rutilová forma. Nejdříve se používal sulfátový postup výroby, v 50. letech se začala vyrábět i chloridovým postupem.

K výrobě titanové běloby se tedy využívají dvě metody, a to sulfátová a chloridová. Z počátku se častěji používal postup sulfátový, avšak v současnosti, co se týče světové produkce, převládá ten chloridový. V Evropě je stále používanější sulfátový.[8]

Sulfátový postup

Základní surovinou pro výrobu titanové běloby je ilmenit (FeTiO_3), trioxid železnato-titaničitý, který se těží v USA, Indii, Kanadě, Austrálii, Norsku, Finsku a na Ukrajině.[8]

Tento postup můžeme rozdělit do následujících deseti kroků:

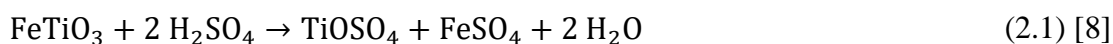
1. Úprava ilmenitu

Při úpravě ilmenitu dochází ke snížení vlhkosti ilmenitového koncentráту v rotačních sušárnách.[13] Účelem je zabránění zahřívání a předčasné reakci při smíchání s kyselinou sírovou.[18] Poté se již vysušený koncentrát mele v kulových mlýnech a putuje do vzduchového třídíče, kde se ilmenit třídí.[13], [12], [18]

2. Rozklad ilmenitu kyselinou sírovou

dalším kroku dochází k rozkladu suroviny pomocí 80–98% kyseliny sírové za vzniku síranu železnatého a síranu titanylu.[13], [18] Přestože je reakce exotermická, je třeba ji iniciovat zahřátím. Obvykle se toho dosahuje smísením ilmenitu s oleem a následným přidáváním vody nebo vodní páry v rozkladném reaktoru.[8]

Rozklad ilmenitu kyselinou sírovou



Nejdříve se teplota zvýší na 50–70 °C, samotný rozklad probíhá při 180–200 °C. Po skončení reakce se směs ponechá na 1–12 hodin v klidu, aby se částičky obsahující titan staly co nejrozpuštěnější. Rozklad se dá urychlit profukováním směsi vzduchem, a to jak během vzrůstání teploty, tak při samotném procesu zrání.[18] Podíl TiO₂ převedeného do roztoku bývá 95 – 97 %.[13]

3. Rozpuštění hmoty a čiření roztoku

K rozpuštění reakční hmoty se využívá studená voda nebo z procesu recyklovaná zředěná kyselina.[18] Teplota roztoku se udržuje blízko 65 °C, tedy při teplotě nejvyšší rozpustnosti síranu železnatého. Vyšší teplota by způsobila vznik monohydrátu, popřípadě by docházelo k hydrolyze gelu hydratovaného TiO₂. [13] Směs se promíchává vzduchem.[18] Po rozpuštění vzniká tzv. „titanový louh“, což je roztok síranů železa, kyseliny sírové a oxid-síranu titaničitého. Část původního ilmenitu přetrvává jako nerozpuštěný zbytek. Ten se nejprve koaguluje pomocí přísady klišu, kaseinu nebo čerstvě sráženého Sb₂S₃, a poté se odděluje filtrací či sedimentací. Železo se zde vyskytuje jak v dvojmocné, tak trojmocné formě. Železité ionty je však třeba přidáním železných hoblin, pilin či odstřížků plechu zredukovat na železnaté, neboť by zabarvovaly konečný produkt. [13] Zpětné oxidaci je zabráněno přítomností Ti³⁺ iontů, které redukují Fe³⁺ na Fe²⁺ a které vznikly redukcí malé části Ti⁴⁺. [18]

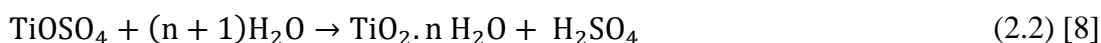
4. Vylučování zelené skalice a odstředování

Následně se ve vakuových krystalizátorech vyčeřený roztok ochladí pod 15 °C, a tím dochází k vylučování síranu železnatého ve formě heptahydrátu. Vyloučená zelená skalice se oddělí filtrací nebo odstředěním. Zbylý roztok se při teplotě nepřesahující 70 °C zahustí odpařením ve vakuové odparce a míří k hydrolyze.[13]

5. Hydrolyza

Zahuštěný roztok, který obsahující síran titanylu se podrobí hydrolyze, přičemž vzniká tzv. štěpná H₂SO₄ a hydratovaný oxid titaničitý.[8]

Hydrolyza



Hydrolyza se provádí v cihlami zděných nádobách s míchadly při teplotě 94–110 °C za přítomnosti samostatně připravených zárodků, které slouží jako krystalizační centra.[13], [18] Podle způsobu přípravy zárodků rozlišujeme i druh a jakost konečného produktu. Při výrobě anatasové modifikace se část roztoku postupujícího k hydrolyze samostatně zneutralizuje např. NaOH, a takto vzniklá suspenze se zahřívá na 80–90 °C. Vzniklé krystalky s anatasovou strukturou o velikosti částic cca 1 nm se přidávají k matečnému roztoku jdoucímu k hydrolyze v množství 0,5–1 % na množství TiO₂. Proces hydrolyzy trvá 3–6 hodin. Co se týče rutilového typu běloby, zárodky se připravují v prostředí jednosytné kyseliny (např. HCl) a mají hydrosolovou strukturu. Při hydrolyze tak vzniká gel hydratovaného TiO₂, jehož výhodou je to, že se snadněji kalcinací převádí na TiO₂ rutilové struktury, jelikož se teplota kalcinace sníží z 1000 °C na 900–930 °C. Při hydrolyze se zárodky používají v množství 6 % (vztaženo na TiO₂), díky tomu probíhá vlastní hydrolyza pouze 1 hodinu.[13] Samotný hydrolyzát nemá ještě pigmentové vlastnosti, ty jsou ovlivněny velikostí částic hydrolyzátu a jeho vločkováním.[21]

6. Filtrace hydrolyzátu a bělení

Roztok s hydratovaným gelem TiO₂ obsahuje uvolněnou (tzv. štěpnou) H₂SO₄, jejíž koncentrace je přibližně 20–28 % a řadu nerozpustných síranů.[13], [18] Gel se z roztoku odfiltruje a promyje vodou nebo zředěnou kyselinou. Filtrace hydrolyzátu se ve většině případů provádí na rotačních vakuových filtrech nebo na filtrech typu Moore.[13] I přesto zůstává na hydrátu adsorbováno příliš mnoho iontů těžkých kovů, aby se dal přímo použít k výrobě bílého pigmentu. Většina nečistot se dá odstranit bělením (redukcí), přičemž filtrační koláč se suspenduje zředěnou kyselinou (3–10%) při 50–90 °C a smísí se s hliníkovou pastou. Bělení lze také provést pomocí nekovových redukčních látek (např. HOCH₂ – SO₂Na).[18]

7. Impregnace kalcinačními přísadami

Suspenze TiO₂ se po 2. filtraci impregnuje kalcinačními přísadami, které ovlivňují krystalovou modifikaci pigmentu.

Při výrobě oxidu titaničitého maximální čistoty se suspenze TiO₂ kalcinuje bez dalších přísad. Výsledný pigment je hrubý a obsah rutilu závisí na teplotě ohřevu. Pro výrobu specifických druhů musí být hydrát před kalcinací opracován sloučeninami alkalických kovů a kyselinou fosforečnou jako mineralizátory. Anatasové pigmenty obsahují více kyseliny

fosforečné než rutilové pigmenty. K výrobě rutilových pigmentů se přidávají rutilové zárodky, někdy se také ke stabilizaci krystalové struktury přidávají ZnO, Al₂O₃ a/nebo Sb₂O₃. Zárodky se vyrábějí přeměnou přečištěného hydratovaného gelu TiO₂ na titaničitan sodný, který se promyje od síranů a poté se zpracuje kyselinou chlorovodíkovou na zárodky. Rutilové zárodky lze také připravit srážením roztoku chloridu titaničitého s roztokem NaOH. Po druhém filtračním a promývacím procesu hydratovaný gel TiO₂ obsahuje pouze nízké koncentrace barevných nečistot. Stále však obsahuje 5 – 10% H₂SO₄, která nelze odstranit praním, ale až kalcinací.[18]

8. Kalcinace

Z impregnované suspenze se filtrací na rotačních vakuových filtrech odstraní voda, dokud obsah TiO₂ nečiní 30–40 %. K dosažení 50% obsahu TiO₂ se používají tlakové rotační filtry nebo automatické filtrační lisí.[18]

Po zfiltrování přichází na řadu kalcinace gelu hydratovaného TiO₂, při níž dochází k odstranění vody (při 200–300 °C) a síranových iontů, které se uvolňují ve formě SO₂ při 400–480 °C.[13]

Kalcinace hydratovaného gelu TiO₂



Po překročení teploty 480 °C se produkt mění do krystalové struktury a s rostoucí teplotou roste až na požadovanou velikost. Konečná teplota kalcinace pro anatasový typ titanové běloby je 800–850 °C, a pro rutilový typ je to 900–930 °C. Pouze při této teplotě se dosáhne potřebné velikosti částic (200 – 400 nm) výsledného produktu. Při vyšších teplotách produkt kvůli větší velikosti částic ztrácí pigmentové vlastnosti.[13] Kalcinace probíhá v kalcinačních pecích v protiproudém uspořádání, které jsou vyhřívány spalováním zemního plynu.[18] Přebytek vzduchu v plynu zabraňuje redukci Ti⁴⁺ na nižší mocenství, jež by zbarvily bělobu do modrošeda.[13]

9. Mletí a konečné úpravy

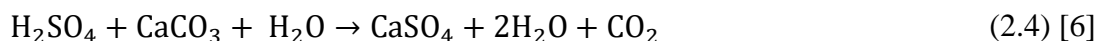
Z kalcinační pece produkt putuje do rotačního bubnu chlazeného vzduchem v podobě agregátů.[8], [13] Následně pokračuje do mlýnů (typ Raymond), které jsou spojené se vzduchovým tříděním. Možná je kombinace mletí za sucha a za mokra, což umožňuje odstranění ve vodě rozpustných solí. Mnohdy se u titanové běloby, která je rozemletá

za mokra, upravují pigmentové vlastnosti povrchovou úpravou, kdy se nanáší film organických nebo anorganických látek na povrch částic. Následně se opět usuší a mele na tryskových mlýnech (mikronizérech). Díky těmto úpravám lze dosáhnout ke snížení například křídování. Rozemletá a roztřízená titanová běloba se balí a expeduje.[13]

10. Zpracování odpadních a vedlejších produktů

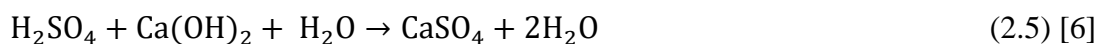
Zpracování zelené skalice a znečištěné kyseliny sírové jakožto vedlejších a odpadních produktů vzniklých při výrobě je velice důležité a zároveň náročné. Na 1 tunu titanové běloby odpadá až 3–5 tun $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a přibližně stejné množství H_2SO_4 . [13] Zelená skalice se termickým rozkladem zpracovává na výrobu železitých pigmentů, sloučenin železa nebo pro výrobu minerálních krmných přísad. Z kalcinační pece se uvolňují plynné odpady obsahující oxidy síry, které se odstraňují v pračce. Štěpná kyselina sírová se neutralizuje uhlíčanem vápenatým nebo se vrací zpět do procesu, kde se používá na ředění olea při rozkládání ilmenitu.[8]

Neutralizace kyseliny sírové za vzniku bílé sádry



Oxid uhličitý je zachycován a následně zkapalňován.

Jiný způsob neutralizace je reakce s hydroxidem vápenatým



Vzniklá sádra obsahuje železo z rudy ve formě hydroxidu železa, který se rychle oxiduje na Fe_2O_3 . Vzniká červená sádra používaná pro zlepšení půdy v zemědělství.[6]

Chloridový postup

Principem tohoto postupu je chlorace titanové suroviny v redukčním prostředí, která probíhá při vysokých teplotách.[8] Používané suroviny mají vysoký obsah titanu, což je například titanová struska (obsah 70–80 % TiO_2) a syntetický nebo přírodní rutil (obsah TiO_2 je 95 %).[8], [22] Přírodní rutil se těží v USA, Austrálii a Kanadě. Titanová struska se získává redukcí ilmenitu koksem při 1500 °C za vzniku roztaveného železa.[8]

Proces můžeme rozdělit do čtyř kroků:

1. Chlorace

V prvním kroku výroby se suchá (aby nedocházelo ke vzniku HCl) rozemletá titanová surovina dávkuje s koksem do fluidního reaktoru, do něhož je přiváděn vzduch a chlor.[8], [18] Koks se používá jako redukční činidlo, protože má nízký obsah popela a díky nízkému obsahu těkavých látek se vytváří pouze velmi málo HCl.[18] V redukčním prostředí chlorací titanové suroviny vzniká chlorid titaničitý. Chlorace probíhá při 800–1200 °C. Reakce je slabě exotermická, vyžaduje však dodání tepla, a to přidavkem takového množství kyslíku, aby byla zachována redukční atmosféra.[13]

Exotermní reakce oxidu titaničitého



2. Chlazení plynné směsi

Vzniklá plynná směs, obsahující navíc ještě těkavé chloridy, především FeCl₃ a VCl₅, se ochladí pod 300 °C, přičemž dochází k oddělení chloridů železa.[8] Při dalším ochlazením (pod 0 °C) kondenzuje TiCl₄ a následně se čistí frakční destilací, při které dochází k odstranění chloridů vanadu, HCl a dalších nečistot.[13], [18]

3. Čištění TiCl₄

Chloridy, které jsou při pokojové teplotě pevné látky, a unášený prach, se od TiCl₄ dají oddělit odpařením (destilací). Rozpuštěný chlor lze odstranit zahřátím nebo redukcí kovovým práškem (Cu, Fe nebo Sn). Fosgen a SiCl₄ lze odstranit frakční destilací. VCl₄ a VOCl₃ se redukuje za vzniku pevných chloridů vanadu. Redukčními činidly jsou například Cu, H₂S, TiCl₃, mýdla, uhlovodíky nebo aminy. Po následném odpaření by měl TiCl₄ obsahovat <5 ppm vanadu.[18]

4. Oxidace TiCl₄ a získání TiO₂

Při teplotách 900–1400 °C se v reakční komoře čistý TiCl₄ oxiduje kyslíkem s příměsí vodní páry na titanovou bělobu a chlor.[13], [18] Jelikož je reakce slabě exotermická

a vyžaduje vysoké reakční teploty, musí se kyslík zahřívat na 1000 °C. Horký TiCl₄ a kyslík jsou dávkováni odděleně do reakční komory, kde hned dochází k rychlému promíchání.[18]

Oxidace TiCl₄ kyslíkem



Spaliny jsou prudce ochlazeny pod 600 °C a TiO₂ se oddělí od směsi plynů (Cl₂, O₂, CO₂) filtrací. Plyny jsou navráceny do chladicí části spalovací pece a plynný chlor je zkapalněn a vrací se do procesu.

Následná úprava pigmentových částic slouží k zlepšení jejich vlastností. Ošetření spočívá v potažení jednotlivých částic bezbarvými anorganickými sloučeninami s nízkou rozpustností jejich srážením na povrch. Po úpravě ve vodném médiu se pigment promyje v rotačním vakuovém filtru nebo filtračním lisu, dokud z nich nejsou odstraněny soli. Následně se suší a podstupuje mikronizaci ve vzduchových nebo tryskových mlýnech.[18]

2.3 CHROMOVÉ ZELENĚ

Chromové zeleně zastupují směsné pigmenty železokyanidové modře (Fe₄³⁺[Fe²⁺(CN)₆]₃ · x H₂O) a chromových žlutí (PbCrO₄, PbSO₄) v různých poměrech, a tedy i v různých odstínech, od světle až po tmavě zelenou.[10], [12] K mísení se totiž používají chromové žlutě od citronových až po zlatožluté odstíny. Čím je tedy žlut' jasnější, tím je jasnější i zeleň.[12] Vlastnosti pigmentu jsou obdobné vlastnostem žlutí, jelikož železokyanidové složky jsou ve směsi zastoupeny v menším poměru než chromanové.[13] Na světle chromové zeleně mírně tmavnou a nejsou stále ani v kyselém či zásaditém prostředí.[12] Působením kyselin pigment modrá a účinkem alkálií nabývá tmavě oranžového odstínu.[16] Jsou odolné vůči vložkování a mezi jejich vlastnosti patří také výborná dispergovatelnost.[18]

Mezi chromové zeleně můžeme začlenit chromoxidovou zeleň, oxid chromitý, (Cr₂O₃). Je to nejstálejší zelený pigment, který má výbornou odolnost vůči kyselinám i zásadám, vysokým teplotám a slunečnímu světlu.[8] Nevýhodou je jeho střední kryvost a menší barvivost.[8] Tento pigment není jedovatý.[12] Je nerozpustný ve vodě a odolává působení

oxidu siřičitému. Při zahřátí nad 1000 °C dochází ke změně odstínu v důsledku růstu částic, a to ze světle zelené s nažloutlým odstínem na tmavší, namodralý odstín.[18]

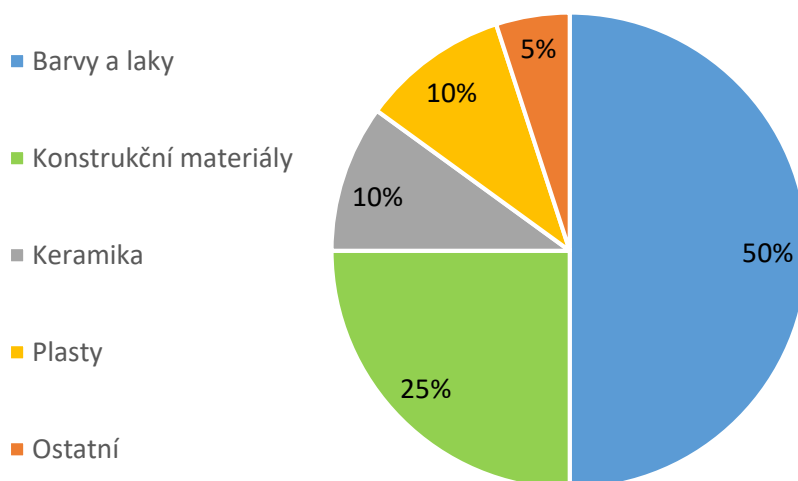
Do této skupiny se řadí také hydratovaný oxid chromitý ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), který má modrozelenou barvu.[13], [18] Má vyšší barvivost a kryvost než Cr_2O_3 , avšak neodolává koncentrovaným kyselinám ani teplotám nad 250 °C.[13] Také se jedná o netoxickou látku.[12] Na světle je stálý.[18] Podle způsobu, kterým je vyroben, se nazývá buď chromoxidhydrátová zeleň nebo tzv. Guignetova zeleň, z nichž první zmíněná se snadněji zpracovává.[12], [13] Z hlediska průmyslu již není příliš důležitý.[18]

2.3.1 Použití chromových zelení

Chromové zeleně se používají na pigmentaci povrchových nátěrů a do plastů.[18] Nedají se použít v silikátové technice ani ve vápně.[16]

Oxid chromitý má široké využití. Používá se do tiskových barev, ve sklářství a v keramice, k barvení pryže i plastů, na barvení cementů a do nátěrů, které jsou vystaveny tepelným i chemickým vlivům. Jelikož odráží infračervené světlo, používá se do vojenských maskovacích nátěrů vozidel.[13] Skvěle se hodí i k leštění polodrahokamů.[12] Přidává se do cihel a žáruvzdorných betonů.[18]

Hydratovaný oxid chromitý má až na aplikaci v keramických glazurách a smaltovacích fritách stejné využití jako oxid chromitý.[13]



Graf 2.2 Použití oxidu chromitého v západní Evropě [22]

2.3.2 Výroba chromových zelení

Chromové zeleně

Výrobu těchto zelení doprovázejí technické potíže, jelikož chromové žlutě jsou krystalické a mají velkou hustotu, naopak částice železokyanidových modří jsou koloidní a jejich hustota je malá.[12]

Pokud by se chromové žlutě a železokyanidová modř smísily a rozemlely za sucha v kolových mlýnech nebo vysokovýkonných míchačkách, výsledný produkt by neměl nejvhodnější vlastnosti, měl by sklon k odměšování v suspenzích.[5], [8], [12] Navíc při tomto způsobu výroby hrozí během mletí nebezpečí samovznícení charakteristické pro pařížskou modř. Přidáním vaselinového oleje se riziko vznícení snižuje.[5]

Z tohoto důvodu jejich příprava spočívá v srážení chromových žlutí na předběžně připravené a promyté vodní disperzi železokyanidových modří.[13] K další stabilizaci se k pigmentu přidává roztok síranu manganatého nebo síranu hlinitého a křemičitanu sodného.[18]

Popřípadě se mohou společně pomlít vodní pasty jednotlivých komponent a poté přefiltrovat. Pigmentová kaše se následně vysuší a hotový pigment se pomele.[18]

Navíc se kromě čistých chromových zelení vyrábí „nastavované“, tedy smíšené se substráty, plnidly. Jelikož je absorpce pigmentů k substrátu stálejší při společném srážení, je lepší využívat nastavované zeleně než zeleně, které se s pojidly smísí až při roztírání nátěrové barvy.[12]

Oxid chromitý

Oxid chromitý lze vyrobit:

1. Redukcí dichromanů alkalických kovů

V průmyslu se využívá reakcí pevných dichromanů alkalických kovů s redukčními činidly jako je síra nebo uhlík.[18]

Tavení dichromanu draselného se sírou



Tavení dichromanu draselného s uhlím

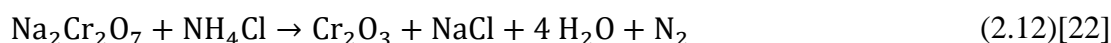
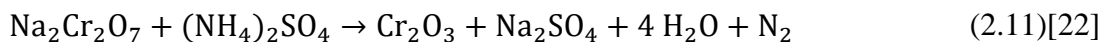


Jemně rozemletý dihydrát dichromanu sodného se homogenně smísí se sírou.[18] Směs se následně taví v rotační kalcinační peci při 800–1000 °C za nepřístupu vzduchu.[8] K dokončení reakce se používá přebytek síry. Reakce je vysoce exotermická.[18] Vyredukovaná tavenina je oddělena filtrací od ve vodě rozpustných solí (síranů a nezreagované chromany).[8], [18] Následně se suší a mele. Pro aplikaci v barvách či lacích se pigment mikronizuje. Pokud se použije dichroman draselný, výsledný zelený pigment má modrý nádech.[18]

2. Redukcí dichromanu amonného

Dalším způsobem výroby Cr_2O_3 je tepelný rozklad dichromanu amonného.[18] Průmyslové provedení spočívá v kalcinaci směsi síranu nebo chloridu amonného s dichromanem sodným při teplotách 800–1000°C. Přítomnost NaCl nebo Na_2SO_4 během tepelného rozkladu dichromanu amonného zajišťuje vznik pigmentového Cr_2O_3 společně s vodou a dusíkem.[22]

Kalcinace:



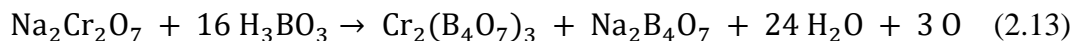
Aby výtěžek reakce byl co největší a výsledný pigment byl dobré kvality, je důležité, aby byla přechodná tvorba dichromanu amonného co nejúplnější.[22] Po ukončení reakce se hmota louží vodou za účelem odstranění vodě rozpustných složek. Pigment se poté oddělí, vysuší a rozemele.[18]

Hydratovaný oxid chromitý

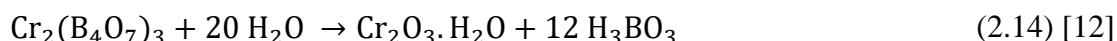
Jak již bylo zmíněno výše, hydratovaný oxid chromitý se podle způsobu výroby může vyskytovat jako chromoxidhydrátová zeleň nebo tzv. Guignetova zeleň.[12]

Guignetova zeleň

Vyrábí se pálením jemně mleté směsi složené z dichromanu sodného a kyseliny borité (popř. fosforečnanu amonného) při teplotě asi 600 °C. Proces lze zapsat rovnicemi (2.13) a (2.14).



[12]



Vzniká houbovitá tavenina, která obsahuje směs tetraboritanu sodného a chromitého. Borax se poté louží a mele ve vodě, a tím se vypírá.[12] Tetraboritan chromitý se vodou hydrolyzuje za vzniku hydratovaného oxidu chromitého.[13] Již vypraná zeleň se následně suší.[12]

Chromoxidhydrátová zeleň

Připravuje se redukcí roztoků chromanů pod tlakem nebo při vysokých teplotách pomocí redukčních prostředků, kterými může být například oxid uhelnatý.[12], [13]

2.4 ŽELEZITÉ PIGMENTY

Železité pigmenty jsou jedny z nejstarších pigmentů. Používaly se již v pravěku, a to v podobě přírodních hlinek.[8] Přírodní pigmenty jsou sice levnější než pigmenty umělé, ale kvůli větší velikosti částic, nemají tak vysokou barevnost.[13] Proto se v současné době využívají jen v některých nenáročných aplikacích a jejich použití je omezeno na místa jejich nalezišť.[8],[13] Ve světovém měřítku mají tedy rozhodující význam především pigmenty syntetické.[13]

Z chemického hlediska jsou založeny na oxidických sloučeninách železa, přičemž jejich barva je určena typem sloučeniny a odstín tvarem a rozměrem částic.[8] Jsou to netoxické pigmenty, které se nerozpouští ve vodě a produkují se ve formě prášku či granulí.[23] Jsou chemicky stabilní a odolné vůči zásadám. Mají dobrou tónovací a krycí schopnost a na světle jsou stálé.[18]

Vyrábí se v červené, žluté, oranžové a černé barvě. Hnědá barva je získána smícháním červeného a/nebo žlutého a/nebo černého pigmentu.[21] Nejvýznamnějšími jsou železité

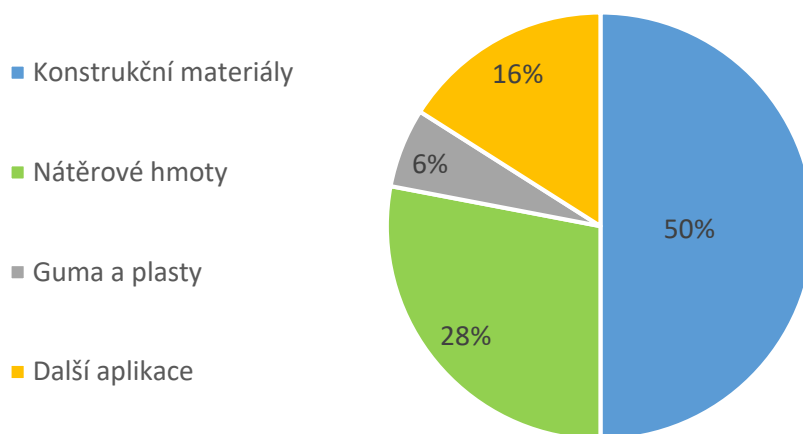
červeně, jejichž základem je α -Fe₂O₃ (hematit), které jsou vyráběny od oranžových přes čisté červené po fialové odstíny.[8], [13] Mají vysokou barvivost a kryvost. Jsou inertní vůči pojivům, odolné vůči vodě, větru, alkáliím a skoro všem anorganickým látkám. Mají nejvyšší termickou stability, při 1000 °C se mění na FeO.Fe₂O₃. Jsou relativně levné a dostupné.[13] Červený železitý pigment nezapáchá a není jedovatý.[12] Druhým nejdůležitějším pigmentem jsou železité žlutě.[13] Jejich základem je α -FeO(OH) (goethit), který může mít na podle různé velikosti částic barvu citronově žlutou až tmavě okrovou.[8] Mezi jejich vlastnosti patří dobrá kryvost a stálost na světle. Železité žlutě jsou stálé do teplot 180–200 °C, kdy přechází na Fe₂O₃. [13] Dalším pigmentem z této skupiny jsou železité černě, podvojný Fe₃O₄ se strukturou spinelu, zpravidla má však větší podíl železitých iontů, než je uvedeno ve vzorci.[8], [13] Nevýhodou železitých černí je jejich termická stabilita, a to pouze do 110°C.[8] Zahřátím na vyšší teploty přechází na Fe₂O₃ a současně tak mění barvu z černé na červenou.[13]

Tabulka 2.1 Základní typy železitých pigmentů [8]

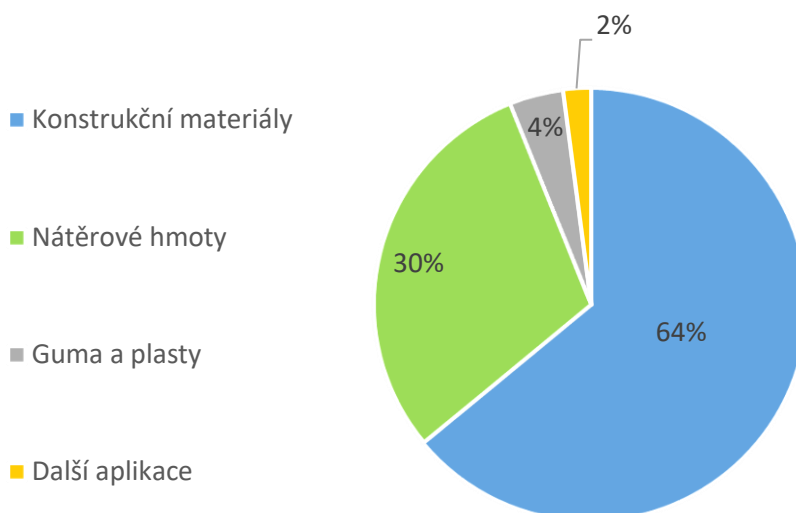
Sloučenina	Struktura	Barva
α -FeO(OH)	goethit	žlutá až žluto-hnědá
γ -FeO(OH)	lepidoerokit	žlutá až oranžová
α -Fe ₂ O ₃	hematit	světle červená až červeno-fialová
γ -Fe ₂ O ₃	maghemit	hnědá
Fe ₃ O ₄	magnetit	černá

2.4.1 Použití železitých pigmentů

Největší podíl železitých pigmentů odebrává stavebnictví k výrobě barevných cementů, střešních krytin nebo cihel.[8], [18] V nátěrových hmotách se používají jako barvicí a zjasňovací pigment, do podkladových barev, do antikoročních nátěrů, do vypalovacích laků.[8], [13] Využívají se také v plastech a gumách.[18] Oxidy železa se mohou používat rovněž v přípravě kosmetiky nebo mýdel.[8] Pokud jsou látky, z kterých jsou pigmenty připravovány čisté, mohou být následně používány jako barviva v potravinách (E172) a ve farmaceutických produktech.[18],[24]



Graf 2.3 Použití železitých pigmentů (syntetické i přírodní) ve světě [13]



Graf 2.4 Použití železitých pigmentů (syntetické i přírodní) v Evropě [18]

Železité červeně se přidávají do plastů či pryže. Své využití nachází také v kožedělném průmyslu, při výrobě smaltů a keramiky, při barvení skla, při výrobě zápalek, leštidel či ve stavebnictví, kde se uplatňují v omítkách, střešních krytinách a dlaždicích. V gumárenském průmyslu se jimi zbarvují kaučukové směsi.[13]

Železité žlutě se převážně používají pro tiskové a nátěrové barvy.[12] Využití najdou také v kožedělném a gumárenském průmyslu nebo k barvení plastů.[13]

Černě se díky svým vlastnostem používají jako pigment do cementu. Přidávají se do černých nátěrových barev.[12]

2.4.2 Výroba železitých pigmentů

K výrobě železitých pigmentů se obvykle využívají různé odpadní suroviny z jiných výrob. Používá se zelená skalice, která odpadá při moření plechů kyselinou sírovou nebo při výrobě titanové běloby sulfátovým postupem.[13] Dalšími odpadními surovinami jsou ocelový šrot, odlitky z broušení litiny nebo chlorid železnatý, jenž vzniká při moření plechů kyselinou chlorovodíkovou.[18]

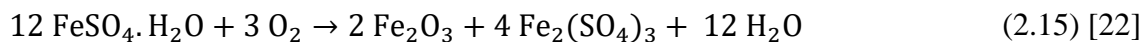
Základní výrobní postupy výroby železitých pigmentů jsou:

- 1) Kalcinace
- 2) Lauxův proces
- 3) Penniman – Zoph proces
- 4) Srážecí proces

Kalcinace

Železitě červeně

Nejčastější kalcinační postup výroby železitě červeně je zpracování zelené skalice, při kterém dochází k termickému rozkladu síranu železnatého na oxid železitý, přičemž se uvolňují oxidy síry.[13] Tento způsob výroby lze zapsat rovnicemi (2.15) a (2.16).



Nejprve se síran ve formě heptahydrátu musí z větší části zbavit krystalové vody. Nelze ho kalcinovat přímo, jelikož by se síran v tak velkém množství uvolněné vody rozpustil. Z tohoto důvodu se heptahydrát částečně dehydratuje buď překrystalováním na monohydrát, nebo sušením. První způsob snížení obsahu krystalové vody, spočívá v převedení síranu do roztoku a následně za zvýšené teploty, popřípadě po okyselení H_2SO_4 , dochází k jeho vyloučení jako monohydrátu. Při sušení je postup následující. Část již vysušeného monohydrátu se přidává k heptahydrátu, dokud nevznikne směs s polovičním obsahem vody, než má heptahydrát. Tato směs se již dá sušit v protiproudé sušárně.[13]

Vlastní termický rozklad FeSO_4 probíhá většinou v rotační kalcinační peci, která je vytápěna protiproudě plynem na 700–800 °C.[8], [13] Kalcinační teplota má vliv

na velikost částic oxidu železitého, tedy i na jeho odstín. Během kalcinace se můžou přidávat přísady, které ovlivňují velikost a tvar částic. Plyny z kalcinační pece se dále zpracovávají na H_2SO_4 . [8]

Z pece vypadávají kalcináty, které je nutné řádně vyčistit od rozpustných solí železa a solí doprovodných prvků (např. sírany Mn, Cu). Z tohoto důvodu se promývají ve vodě. Promytá suspenze pigmentu se mele a třídí za mokra, hrubší částice se vracejí k mletí nebo mohou být zpracovány na horší druhy pigmentů. [8], [13] Po zahuštění sedimentací a následné filtraci se získá pasta, která se suší při teplotě 250 °C. Vysušená železitá červeň se za sucha mele. Konečný produkt může obsahovat nežádoucí látky, jež se nepodařily odstranit při mokřím zpracování. Jako příklad lze uvést oxidy manganu, které zabarvují pigment do hněda. [13]

Železitě černě

Kalcinací solí železa v redukujícím prostředí je možné vyrábět také železitě černě. Avšak tento proces se kvůli plynů uvolňujícím se z pece nepoužívá v průmyslovém měřítku.

Železitě hnědě

Oxidy železa, které nejsou čisté, jelikož obsahují jistý podíl MnO a TiO_2 , lze také zařadit mezi železitě hnědě. V tomto případě se připravují termickým rozkladem směsi $FeSO_4 \cdot H_2O$, $MnSO_4$ a gelu hydratovaného TiO_2 . Poměrem mezi jednotlivými surovinami a teplotou kalcinace je ovlivňován odstín pigmentu. Kalcinát je zpracováván stejně jako železitá červeň při termickém způsobu výroby ze síranu železnatého. Výsledná železitá hněď je na rozdíl od ostatních hnědí stálá i za vysokých teplot. [13]

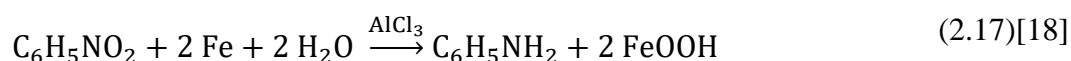
Lauxův proces

Principem tohoto způsobu výroby je redukce aromatických nitrosloučenin, nejčastěji nitrobenzenu, pomocí kovového železa. V závislosti na podmínkách reakce se liší výsledná barva pigmentu (žlutá, červená, černá). Pokud dochází k redukci nitrosloučeniny za přídavku $AlCl_3$, vzniká železitá žluť. V případě, že se místo $AlCl_3$ použije $FeCl_2$, produktem je železitá černě. Pokud se redukce provádí v přítomnosti kyseliny fosforečné, výsledkem je hnědý pigment. Typ a kvalita pigmentu je určena také reakční rychlostí, kterou ovlivňuje hodnota pH, druh železa, velikost jeho částic a rychlost přidávání železa a nitrobenzenu.

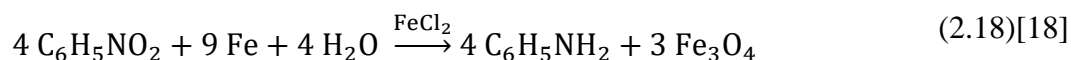
Železo, upravené na požadovanou velikost a jemnost, a nitrosloučenina se mísí v reaktoru s vodou, kyselinou sírovou a s dalšími aditivami, podle toho, jaký produkt je

požadován. Systém se zahřeje na teplotu 100 °C, na které zůstane po celou dobu reakce. Nitrosloučenina se redukuje na aminy (na anilin v případě nitrobenzenu), které se oddělí destilací s vodní parou. Následně se obsah reaktoru vyčistí od nezreagovaného železa za pomoci sít. Suspenze pigmentu se naředí vodou v usazovacích nádržích, promyje se od rozpustných solí a filtruje na rotačních filtrech. Poté se pigment vysuší na pásech, vzduchovém dopravníku nebo v sušárně a pomele se.[18] Železitá čern se suší při teplotách, které nepřesahují 100 °C, železitá žlut pak při 160–180 °C.[8],[13]

Sumární rovnice výroby železité žlutě



Sumární rovnice výroby železité černě



Kalcinací železité černě nebo železité žlutě se dále vyrábí červeň či hněď. Kalcinace probíhá při 500–700 °C. Následně se produkt mele v tryskových nebo kyvadlových mlýnech podle jejich tvrdosti a budoucím použití.[18]

Sumární rovnice kalcinace železitých černí



Kalcinací železitých žlutí získáváme červené železité oxidy jehličkovitého tvaru, které mají silnou tónovací vlastnost.[18], [22]

Sumární rovnice kalcinace železitých žlutí

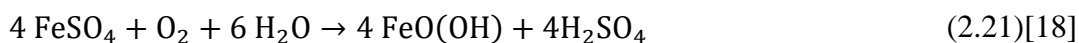


Penniman – Zoph proces

Tento proces, založený na reakci železa se vzdušným kyslíkem v kyselém prostředí roztoku FeSO₄, se používá především pro produkci železitých žlutí, ale lze jím také vyrobit železité červeně.[18]

Železité žlutě

Surovinou pro výrobu žlutého pigmentu je síran železnatý, roztok NaOH a železný šrot. V první části procesu dochází k přípravě zárodků srážením síranu železnatého s roztokem NaOH za přístupu vzduchu při 20–50 °C.[18] Vzniká suspenze Fe(OH)₂, který se oxiduje vzduchem na goethit do té doby, než zelený roztok změní svou barvu na světle žlutou. Kvalita zárodků má vliv na kvalitu výsledného pigmentu, proto je důležitá jejich příprava. Po celou dobu musí být kontrolována jak koncentrace roztoků, tak teplota. Následně se zárodečná suspenze přivádí do oxidačních reaktorů, v nichž jsou již odstřížky plechů a je do nich vháněna voda.[13] Zbytkový síran železnatý ze suspenze zárodků je vzduchem při 75–90 °C oxidován na síran železitý, který je následně hydrolyzován na α-FeO(OH). Uvolněná kyselina sírová reaguje s železem za vzniku FeSO₄, jenž také podléhá oxidaci. Podle zvolených podmínek reakce a podle požadovaného výsledného pigmentu probíhá reakce 2 až několik týdnů. Proces skončí poté, co se na zárodcích vytvoří pigment.[18] Jakmile je oxidace dokončena, jsou ze vzniklé suspenze propíráním odstraněny rozpustné soli. Následnou filtrací se oddělí pasta, která se suší na pásu procházejícím sušícím prostorem kontinuální sušárny.[13] Jelikož železité žlutě mají termickou stabilitu okolo 180 °C, sušení se provádí při teplotách nepřekračujících 150 °C.[8] Za sucha se pak vysušený produkt mele na požadovanou jemnost.[13] Tento způsob výroby lze zapsat rovnicemi (2.21) a (2.22).



Železité červeně

Za vhodných podmínek lze tento proces využít také k výrobě železitých červení. Zbytky šrotu a hrubé částice jsou odstraněny z pigmentu, který se poté vysuší a rozemele pomocí tryskových mlýnů.[18]

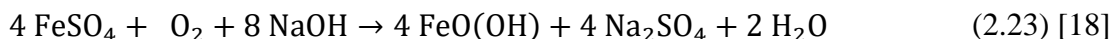
Srážecí proces

Srážecí proces je založen na oxidaci železnaté soli v roztoku za současného přidávání alkálie. Je vhodný pro výrobu jemných pigmentů se zářivou a čistou barvou.[18]

Železité žlutě

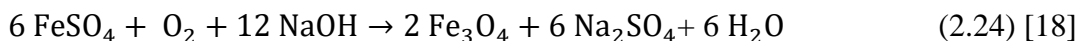
Jako výchozí surovina se při výrobě železité žlutě používá síran železnatý nebo roztoky z moření železa a oceli (FeCl_2), a alkálie (NaOH , NH_3 , Ca(OH)_2). Jelikož roztoky z moření obsahují většinou znatelné množství volné kyseliny, neutralizují se reakcí s železným šrotem. Železnatá sůl se sráží zásadou za současného profukování vzduchu při teplotách 10–90 °C podle požadované velikosti produktu. Zásada je použita v takovém množství, aby prostředí zůstalo kyselé.[18] Vzniklá sraženina se propírá a poté odděluje filtrací. Pigment se suší při teplotě nepřesahující 120 °C v pásových sušárnách. Tímto způsobem výroby se získávají produkty, které pak ve většině případů slouží jako barviva, nejsou tedy používané jako pigmenty dispergující v olejích. Jelikož jsou příliš jemné, mají špatnou krycí schopnost.[13] V případě, že jsou při výrobě použity zárodky, výsledný produkt je velice stálý a má čistou barvu.[18]

Oxidace síranu železnatého za současného přidávání NaOH



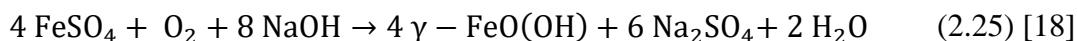
Železité černě

Srážecím způsobem lze vyrobit také železité černě. Srážení železnaté soli (FeSO_4 , FeCl_2) probíhá při teplotách 90–100 °C a při pH větším než 7.[8], [18] Suspenze železnaté soli a alkálie (NaOH , Ca(OH)_2) se profukováním vzduchu oxiduje, dokud se neustanoví poměr 1:1 mezi množstvím železnatých a železitých iontů. Dále se přidá opět alkálie a další oxidace probíhá tak, že je zachován poměr dvoumocného a trojmocného železa 1:2. Poté se suspenze dekantuje, filtruje a separovaná pasta se suší při 100 °C v sušárně. Následuje mletí za sucha na požadovanou jemnost. Výsledný pigment je černé barvy s případnými odstíny do modra nebo do hněda.[13] Reakci lze zapsat rovnicí (2.24).



Železité oranže

Oranžový železitý pigment γ -FeO(OH) se získá srážením zředěného roztoku železnaté soli s roztokem NaOH do téměř neutrálního pH. Vzniklá suspenze se následně zahřeje, prudce ochladí a zoxiduje.[18] Reakci popisuje rovnice (2.25).

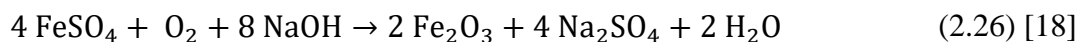


Železité červeně

V případě železitých červení existují dvě metody přímého srážení, metody založené na hydrotermální přeměně gelů hydratovaného oxidu železitého na bezvodý Fe_2O_3 a metody, které používají předem připravené hematitové zárodky.[8], [13] Produkt může být světle až tmavě červený.[13]

V prvním případě je železnatá sůl zoxidována na železitou, jež se následně sráží alkáliemi za vzniku gelu hydratovaného Fe_2O_3 . Ten je při teplotě asi 150 °C a za tlaku dehydratován na hematit.

Při druhé metodě se připravené hematitové zárodky nejdříve přidávají nejčastěji do roztoku síranu železnatého a poté dochází k oxidaci vzdušným kyslíkem při teplotě 80 °C. [13], [18] Oxidací a hydrolyzou se uvolňují vodíkové ionty, které lze zneutralizovat přidáním alkálie.[18]



Další způsoby výroby

Železité hnědě

Příprava železitých hnědí spočívá v různém poměrovém smísení železitých žlutí, černí a červení, podle toho, jako odstín je požadován. Příhodné je mísení těchto pigmentů, jestliže jsou ve formě pasty či suspenze. Vzhledem k tomu, že hnědě obsahují žlutě a černě, je teplota jejich sušení okolo 100 °C.[8]

Železité červeně

Surovinou je zde pentakarbonyl železa, který se vstříkuje do proudu vzduchu a spaluje se analogicky jako ostatní hořlavé kapaliny. Výslednou železitou červeně není třeba mlít,

jelikož je dostatečně jemná. Tento způsob není vhodný pro praktické použití, avšak vzniklý pigment je vysoké kvality.[13]

2.5 ZINKOVÁ BĚLOBA

Zinková běloba (ZnO) je bílý pigment tvořený minimálně 99 hmotnostními procenty z oxidu zinečnatého a obsahem olova menším než 0,5 % v přepočtu na PbO.[13] Můžeme se s ní setkat i pod názvem čínská běloba nebo flowers of zinc. Termín zinková běloba se používá pro oxid zinečnatý, který byl vyroben spalováním kovového zinku, tedy nepřímým způsobem (francouzským).[18] Je to pigment s vysokou kryvostí a bělostí, který při žhání nad 300 °C žloutne.[13], [18] Rozpouští se v anorganických i organických kyselinách a v alkáliích za tvorby zinečnanů.[8], [13], [18] Působením CO₂ a SO₂ se přeměňuje na uhličitán a síran. Je odolná vůči větru a vodě.[13] Absorbuje UV záření a zlepšuje tak odolnost vůči působení světla. Reaguje s mastnými kyselinami olejů, čímž tvoří mýdla. V ultrafialovém světle zinková běloba fluoreskuje žlutě.[16] Není jedovatá.[12]

2.5.1 Použití zinkové běloby

Společně s litoponem a titanovou bělobou je nejpoužívanějším bílým pigmentem.[13] Jako aktivátor vulkanizace se přidává do gumy, zaručuje její odolnost a zvyšuje tepelnou vodivost.[8],[18] Používá se coby přísada při výrobě keramických glazur nebo skla, za účelem snížení bodu tání, zvýšení chemické odolnosti nebo pro úpravu lesku.[8], [21] Obecně platí, že ZnO vyrobený přímým postupem se používá spíše v barvě a keramickém průmyslu než v gumárenství.[25] Přidává se do antikoročních nátěrů a do barev na ochranu dřeva.[8] Protože je velmi stálá na světle, využívá se do venkovních nátěrových barev, nutné je však zvolit taková pojidla, aby nedocházelo k tvrdnutí a křehnutí běloby. Jelikož má zinková běloba zásaditější charakter, snadno reaguje s filmotvornými složkami, které jsou kyselé povahy, což způsobuje zvýšení hustoty nátěrových hmot a urychlení jejich tvrdnutí.[12], [13] Z tohoto důvodu se přidává v nátěrových hmotách k titanové bělobě, která je neutrální.[8] Používá se v papírenském průmyslu, dále také do tiskových barev, lepidel nebo do plastů jako plnivo.[13], [22] Své využití nachází také ve farmacii a kosmetickém průmyslu, kde se jakožto baktericid přidává do prášků či mastiček a používá se do dentálních cementů.[21], [22]

2.5.2 Výroba zinkové běloby

Oxid zinečnatý byl znám již ve starověku, kdy vznikal jako vedlejší produkt při tavení mědi. Průmyslová výroba zinkové běloby začala v polovině 19. století ve Francii a následně i v USA.[18] Průmyslově se většina ZnO vyrábí pyrometalurgickými metodami (nepřímý proces, přímý proces, sprejová pyrolýza) nebo hydrometalurgickými metodami. Obecně platí, že výběr výrobního procesu je založen na použití vstupní suroviny obsahující zinek.[25] Největší podíl ZnO je produkován nepřímým (francouzským) procesem (>81 %). Následuje ho přímý (americký) proces (10–20 %) a poté hydrometalurgické procesy (5–7 %).

Přímý (americký) způsob

Přímý, tzv. americký způsob výroby zinkové běloby je známý především pro jeho finanční nenáročnost, jednoduchost provedení a vynikající tepelnou účinnost.[18] Je to v zásadě hutnický proces, během kterého dochází k redukci oxidické zinečnaté rudy (zinkový popel z galvanizace, zinkové koncentráty, zbytky z metalizace, stěrky z lící pece nebo oxidické zbytky z nepřímého procesu) koksem na zinek a oxid uhelnatý při teplotách 1000–1200 °C.[8],[18],[21]

Redukce



Vzniklý zinek přechází do par a s oxidem uhelnatým je následně v horní části pece spalován v nadbytku vzduchu na ZnO a CO₂. [8],[18]

Z popelu z galvanizace se musí nejdříve odstranit chloridy a olovo a to tak, že se zahřeje na 1000 °C v rotační peci.

Používají se dva typy pecí:

1. Kontinuální, krátká (5 m) o větším průměru (3 m). Přečištěné zbytky se odstraňují po dávkách.

2. Dlouhá (30 m), poměrně úzká (2,5 m) rotační pec (Waelzova pec) vyhřívána olejem nebo plynem. Surovina je dávkována buď souběžně se spalinami nebo protiproudě.[18] Tuhá látka se pecí pomalu pohybuje. Zbytky obsahující nespálené uhlí a zinek nepřetržitě upouštějí pec na opačném konci, než byly podávány.[25] Uhlí se proseje a je recyklováno. Spaliny obsahující páry zinku a CO přecházejí do spalovací zóny, kde je dokončena oxidace sáním sekundárního vzduchu. Velké částice nečistot se usazují. Plyny se následně ochladí ve výměníku tepla nebo zředěným vzduchem. ZnO se shromažďuje ve vakových filtrech.

Pokud nedojde ke kontaminaci, chemická čistota produktu je určena pouze složením výchozích surovin.[18] Z důvodu menší čistoty výchozího materiálu a použití koksu jako redukčního činidla, je konečný produkt obecně nižší kvality ve srovnání se ZnO vyrobeným způsobem nepřímým.[25]

Nepřímý (francouzský) způsob

Většina oxidu zinečnatého je vyrobena nepřímým způsobem, založeném na zplyňování zinku a následné oxidaci jeho par za vzniku ZnO. Jeho nevýhodou ale je, že je dražší, neboť základní surovinou je čistý zinek.[8],[13] Zinek je předem připraven hutnicky, popřípadě může být přečištěn i elektrolyticky – takto vysoce čistou zinkovou bělobu lze pak využít i ve farmacii.[8],[13] Běloba pro pigmentářské účely se vyrábí z hutního zinku, který obsahuje přibližně 2 % nečistot.[13] Problémovými nečistotami jsou těkavé kovy – olovo a kadmium – naopak netěkavé, například železo a měď, tolik nevadí, protože nepřecházejí do par a nemění tak barevný odstín běloby.[12], [13] K oddělení kadmia, železa, olova a hliníku od kovového zinku předtím, než je zoxidován, je dispozici několik kapalných nebo plyných separačních technik [18]:

1. Muflová pec nebo retorty z grafitu či karbidu křemíku. Zinek je vkládán do pece buď diskontinuálně jako pevná látka, nebo kontinuálně jakožto kapalina. Retorta je z vnějšku zahřívána hořákem a teplo je spotřebován na odpařování zinku. Železo a olovo se hromadí v retortě a jsou oddělovány v intervalech nahnutím retort.[18] Jelikož se retorta (mufle) zahřívá nepřímo, nedochází ke znečištění a výsledkem je velmi kvalitní běloba.[12],[13]

2. Frakční destilace. Páry obsahující Al, Fe, Pb, Cu a Cd se mohou přečistit pomocí frakční destilace v patrových kolonách. Oxidace probíhá na výstupu kolony.

3. Pece se dvěma oddělenými komorami. V první komoře je surový kovový materiál roztaven. Ve druhé komoře, která je vytápěna elektricky, probíhá destilace za nepřístupu vzduchu. Nekovové zbytky jsou odstraněny na povrchu první komory a jsou pravidelně ve formě kapaliny oddělovány. Stopy olova jsou následně odstraněny frakční destilací.

4. Tavicí proces v rotační peci. Tavení, destilace a část oxidace probíhají ve stejné zóně. Díky kontrolování teploty a parciálních tlaků oxidu uhličitého a kyslíku se mohou kontrolovat nečistoty, jako například Pb, a je možná úprava velikosti a tvaru částic ZnO.[18]

Nepřímý způsob výroby můžeme rozdělit na 3 fáze (postup je popsán při použití rotační pece):

1. Převedení zinku do par

Kovový zinek se zplyňuje kontinuálně v rotační peci s přímým ohřevem [8],[13]. Pec bývá vyzděná šamotem a je vytápěna obvykle plynem nad teplotu 920 °C, tedy nad teplotu bodu varu zinku. Aby produkt nebyl znečištěn spaliny, používá se čistý topný plyn, který zajišťuje jejich požadovanou čistotu.[13]

2. Zoxidování zinkových par za vzniku ZnO

Ve spalovacím kanálu se následně páry zinku oxidují předehřátým vzduchem na produkt, přičemž teplota stoupá až na 1200 °C. [8], [13] Aby nedocházelo k nežádoucím reakcím spalin generátorového plynu s parami zinku, musí být vzduch ve stálém přebytku (30–50 %).[13]

3. Zachycení ZnO

Bělobu dále unáší proud vzduchu a spalin a v podobě jemné mlhy o teplotě 500–700 °C je zachycována v usazovacích komorách, cyklonech a rukávových filtrech. V první komoře se usazují nejhrubší podíly společně s nezoxidovaným zinkem, kadmíem a s PbO, v cyklonu a rukávovém filtru se pak usazují ty nejjemnější.[8], [13] V závislosti na jemnosti rozlišujeme různé druhy zinkové běloby, které se prodávají pod různými obchodními názvy.[8] Produkt obsahuje malé množství nečistot, a proto je i kvalitnější, než běloba vyrobená přímým způsobem.[13]

Sprejová pyrolýza

Principem této metody je atomizace roztoku tepelně rozložitelné soli a následně její termický rozklad na ZnO ve sprejové pyrolýzní věži. Jako surovina se používají vodné roztoky zinečnatých solí (síran, dusičnan, octan, mravenčan, karboxylát), přičemž preferovanějšími jsou ty organické, jelikož mají nižší teploty rozkladu.

Typický reaktor se skládá z atomizéru, kde se tvoří kapičky, zdroje tepla, hořáku a filtrační jednotky. Velikost a vlastnosti produktu závisí jak na použitém výchozím materiálu, tak na velikosti kapiček, teplotě plamene a době strávené v reaktoru.[25]

Hydrometalurgický způsob

Hydrometalurgické procesy nejsou pro výrobu ZnO tak používané, jelikož výsledný produkt je často méně čistý a může obsahovat značné množství vody.[25]

U těchto postupů dochází ke srážení roztoků zinečnatých solí (síran, chlorid) s hydroxidem sodným nebo se sodou za vzniku zásaditého uhličitanu zinečnatého.[12],[13],[18] Vzniklá promytá sraženina po vysušení postupuje do kalcinační pece, kde se při 800 °C rozkladným žháním převede na ZnO a CO₂. [12],[13] Pokud probíhá kalcinace při 400–450 °C, dá se získat tzv. aktivní oxid zinečnatý, který sice nemá dobré pigmentové vlastnosti, barvivost a kryvost, ale je reaktivní.[13] Z tohoto důvodu se používá v gumárenském průmyslu k urychlení vulkanizace.[12] Jestliže chceme dosáhnout velice čistého zásaditého uhličitanu zinečnatého, je výhodné využít elektrolytický způsob. Při něm se elektrolýzou zinečnaté soli vylučuje na katodě kovový zinek jako amalgam. Poté přechází zinek z amalgamu v prostředí roztoku sody na vylučující se zásaditý uhličitan zinečnatý, který je vysoké čistoty a schopný rozkladné kalcinace.[12]

Popřípadě může ZnO vznikat jako vedlejší produkt při výrobě dithioničitanu sodného.[25]

2.6 SAZE

Mezi anorganické pigmenty řadíme také saze, černý pigment, jehož základem je uhlík.[8],[18]. Uhlík je ve formě téměř sférických částic, které se spojují v prostorově orientované agregáty (ty se již nedají zpětně rozdělit) a aglomeráty.[26] Saze mají znamenité vlastnosti, a to především nerozpustnost v pojivech a stabilitu na světle, ale také vynikající barvicí a krycí schopnost.[8],[16] Navíc mají výbornou tepelnou stabilitu.[18] Jsou odolné vůči kyselinám i zásadám a jsou mísitelné se všemi pojivy a pigmenty. Mimo jiné je to jeden z nejlevnějších pigmentů.[16]

Tabulka 2.2 Chemické složení sazí [18]

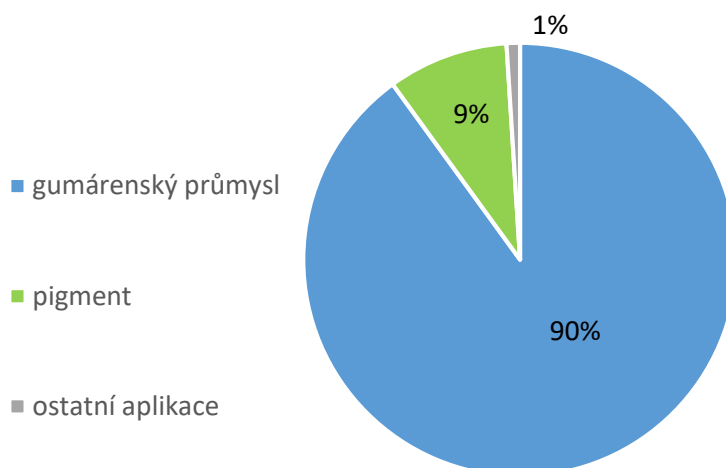
Prvek	Obsah v hmotnostních procentech
uhlík	95 - 99,5
vodík	0,2 - 1,3
kyslík	0,2 - 0,5
dusík	0 - 0,7
síra	0,1 - 1,0
zbytky popela	< 1,0

Neobsahují extrahovatelné organické látky a anorganické nečistoty jinak přítomné v sazích, které vznikají spalováním uhlí, dřeva nebo motorových paliv.[26]

Podle postupu výroby rozlišuje 6 druhů sazí, a to acetylenové, retortové, plynové, lampové, termické a kanálové.[18]

2.6.1 Použití sazí

Většina vyrobených sazí na světě se spotřebuje jako plnivo při výrobě pneumatik.[8],[18] Dále se pak používají na výrobu jiných pryžových produktů, například hadic, pásů, obuvi či tvarovaných součástek a mechanických dílů.[8] Saze pro pigmentové aplikace nachází využití v plastech, inkoustech, papírech, tiskařských barvách nebo nátěrových hmotách a lacích, konstrukčních materiálech, popřípadě se využívají při tónování barev.[7], [18] Malé množství sazí se používá v elektrickém průmyslu na výrobu elektrod a suchých článků.[18]



Graf 2.5 Použití sazí [18]

2.6.2 Výroba sazí

Saze se vyrábí tepelným rozkladem (pyrolýzou).[22] Primárními surovinami jsou kapalné nebo plynné, převážně aromatické, uhlovodíky (frakce ethylenové pyrolýzy či uhelných dehtů a frakce z petrochemických rafinérií) ve formě olejů.[8]. Aromatické uhlovodíky obsahují vyšší poměr uhlíku k vodíku než alifatické, výtěžek reakce je tak větší a jako surovina jsou tedy vhodnější.[18]

Podle chemického procesu můžeme rozdělit výrobu na 2 skupiny. První skupinu tvoří procesy, které teplo pro pyrolýzu získávají částečným spálením suroviny za přítomnosti vzduchu. Při druhém procesu se teplo generuje odděleně od vlastního procesu a je do něj následně dodáváno.[21] Přehled procesů a výrobních postupů shrnuje tabulka 2.3.

Tabulka 2.3 Výrobní procesy a suroviny na výrobu sazí [18],[21]

Chemický proces	Výrobní postup	Surovina	Podíl na celosvětové produkci
Termický-oxidační rozklad	Retortový	minerální oleje, dehtové oleje, zemní plyn	> 95 %
	Plynový	dehtové destiláty	< 5 %
	Lampový	minerální oleje, dehtové oleje	
Termický rozklad	Acetylenový	acetylen	< 5 %
	Termický	minerální oleje, zemní plyn	

Nejvýznamnějším postupem výroby je retortový, jelikož se jím vyrábí více než 95 % světové produkce sazí.[21] Lze jím vyrobit téměř každý typ sazí, který je požadován v průmyslu gumy, barev, plastů nebo inkoustu.[18]

Retortový postup výroby

Retortový neboli pecní způsob výroby sazí byl vyvinut v USA ve 30. letech 20. století a v 50. letech byl pak ještě zdokonalen. Jedná se o kontinuální proces probíhající v uzavřeném reaktoru, který je centrem výrobního zařízení a ve kterém se tvoří saze. Většina reaktorů je uspořádána horizontálně a může být až 18 metrů dlouhá.

Suroviny začnou často při teplotě okolí tuhnout a krystalizovat, z tohoto důvodu jsou skladovány v zásobnících, které jsou odvětrávány, vyhřívány a jsou navíc vybaveny cirkulačními čerpadly, aby byl jejich obsah homogenní. Olej je veden do reaktoru rotačními čerpadly přes potrubí a výměník tepla, kde je vyhříván na 150–250 °C, aby jeho viskozita odpovídala požadavkům na atomizaci.[18] Po atomizaci je surovina nastříkována do horní části pece, ve které je udržována vysoká teplota spalováním sekundárního paliva (zemní plyn nebo topné oleje) vzduchem.[8], [18], [22] Potřebný spalovací vzduch je předehříván ve výměnících tepla na 500–700 °C horkými plyny vystupujícími reaktoru.[18] Dávkovaný kyslík nestačí ke spálení suroviny, a ta se tak při 1200–1900 °C rozkládá.[8], [18] Tato reakce je slabě endotermická.[22] Směs sazí a plynu je poté prudce ochlazená vodou na teplotu 500–800 °C a je vedena z reaktoru, přičemž je opět ochlazována ve výměníku tepla spalovacím vzduchem na 250–350 °C.[18], [22] Následně míří do sběrného systému, který se obvykle skládá z jednoho rukávcového filtru s několika komorami, popřípadě je mezi výměníkem tepla a sběrným systémem aglomerační cyklon. Práškové saze oddělené na filtru jsou vedeny do první skladovací nádrže. Nečistoty (rez, železo, koks) jsou zachyceny magnety a třídiči nebo jsou rozemlety na požadovanou konzistenci.

Práškové saze jsou velmi sypké. Aby s nimi byla manipulace usnadněna, musí se zahustit. Slabší forma zahuštění je tzv. odplynění, při němž se saze vedou přes pórovitý rotující válec. Tato metoda je používána pro saze dále aplikované v barvách, tiskařských barvách nebo v plastech, kde si musí zachovat dobrou dispergovatelnost.[18] Ostatní typy sazí jsou většinou zhušťovány peletizací (granulováním), při které se používají 2 postupy, suchý a mokrý. Suchá peletizace však nemůže být použita při výrobě všech typů sazí, převážně se uplatňuje při výrobě sazí pigmentových. Probíhá v rotačním bubnu, v němž saze tvoří kuličky. Mokrý proces peletizace se používá při výrobě většiny gumárenských sazí. Saze, voda a aditiva (melasa, ligninosulfonová kyselina) jsou míšeny ve speciálních

granulátorech. Takto upravené saze obsahují asi 50 % vody a následně se suší v sušicích bubnech. Vysušené saze jsou dopravovány pomocí korečkových dopravníků a elevátorů do balicí stanice nebo zásobníků.[21]

Vlastnosti sazí závisí na poměru suroviny, paliva a vzduchu, a proto musí být tento poměr regulován. Se zvyšujícím se množstvím přebytečného vzduchu v poměru k množství potřebnému pro úplné spalování paliva, klesá velikost částic. Další kritéria, která ovlivňují kvalitu sazí, jsou způsob, jakým je olej vstřikován, atomizován a mísen se spalinami, teplota předehřívaného vzduchu a způsob chlazení vodou. Pigmentové saze jsou tvořeny částicemi, které mají mnohem menší povrch než částice sazí používané v gumárenském průmyslu, a zároveň poskytují také menší výtěžky.

Výtěžek závisí na typu sazí a primární suroviny a pohybuje se v rozsahu 50 – 60 % pro polovýtěžné saze a 40 – 60 % pro saze výstužné.[18]

Plynový postup výroby

V Německu byl kvůli nedostupnosti zemního plynu v 30. letech minulého století společností AG Degussa vyvinut plynový postup výroby sazí.[22] Jako surovina se používají dehtové oleje.

Na začátku je surovina částečně zplyněna a zbytkový olej je kontinuálně odebírán. Nosným topným plynem (např. methan, vodík nebo koksárenský plyn) jsou páry oleje přiváděny do výrobního zařízení. Při výrobě malých částic sazí se ke směsi plynu a oleje přidává vzduch. Podle množství oleje, vzduchu a plynu se dá ovlivnit, jaký druh sazí bude vyroben. Vlastnosti produktu jsou také ovlivněny typem hořáku, který je použit.

Reaktor, v němž se saze vyrábějí, je tvořen 5m dlouhou spalovací trubkou s 30–50 difuzními hořáky. Plameny žíhají vodou chlazený buben, na kterém se usazuje přibližně polovina sazí. Saze jsou následně kontinuálně seškrabovány, odebírány a transportovány do dopravního systému. V horní části ocelové schránky, která uzavírá reaktor, odchází koncové plyny společně se sazemi do filtrů. Jedna výrobní jednotka je tvořena několika reaktory na výrobu sazí, přičemž nástřik zplyněného oleje je zajištěn pouze jedním odpařovačem oleje.

Na typu výsledných sazí je závislá kapacita výroby i výtěžek aparátu. Pro vysoce kvalitní saze je výtěžek 10–30 % a pro běžné saze 60 %, přičemž rychlost výroby se pohybuje kolem 7–9 kg/hod.[18] Za účelem odstranění případných nečistot jsou saze tříděny a zhušťovány nebo předávány k oxidační úpravě v závislosti na jejich budoucím použití.[21]

Kanálový postup výroby

Kanálový postup výroby sazí byl provozován ve Spojených státech amerických již od konce 19. století. Tento proces je podobný procesu plynovému, jako surovina se ale místo dehtu využíval zemní plyn.[18] Proces byl však ekonomicky náročný, výtěžek se pohyboval okolo 5 %, a výroba nebyla šetrná k životnímu prostředí, proto byla výroba v roce 1976 ukončena.[8], [18]

Lampový postup výroby

V průmyslovém měřítku je lampový postup nejstarším postupem výroby sazí.[21] Saze se vyráběly spalováním olejů, přičemž byl plamen hořící suroviny chlazen a hašen v komínu, ve kterém se saze usazovaly jako tzv. lampové saze.[8] V dnešní době však nemají konstrukce na výrobu lampových sazí, až na základní princip, mnoho společného s kdysi používanými pecemi. Komíny a usazovací pece byly nahrazeny propracovanými filtračními systémy.[18]

Lampový proces je jen částečně kontinuální.[21] Surovina, kterou je olej s vysokým obsahem aromatických uhlovodíků, se spaluje v ploché ocelové nádobě, která může mít průměr až 1,5 m. Nad nádobou se je umístěný ohnivzdorný odsávač lemovaným žáruvzdorným materiálem.[18], [21] Olej je dávkován do nádoby kontinuálně, protože výška jeho hladiny musí být konstantní. Surovina se odpařuje a částečně spaluje, většina je však přeměňována na saze. Po ochlazení prochází procesní plyny obsahující saze přes filtr, přičemž dochází k oddělení pevných částic. Další zpracování se podobá retortovému procesu. Vlastnosti sazí se dají do jisté míry ovlivnit vzdáleností mezi spalovací nádobou a odtahovým konickým sběračem a také množstvím vzduchu nasávaného do zařízení.[18]

Jeden aparát může produkovat 100 kg sazí za hodinu. Výrobní proces musí být v jistých intervalech přerušován, aby se ze spalovacích nádob odstranily zbytky obsahující nečistoty.[21] Výtěžek reakce je přibližně 50 %.[22]

Acetylenový postup výroby

Tento postup výroby se začal používat na začátku 20. století. Diskontinuální proces je nejstarším procesem výroby sazí a používal se hlavně na výrobu černých pigmentů. Později byl vyvinut také proces kontinuální. Jako surovina je používán acetylen nebo plyny

obsahující acetylen, přičemž na rozdíl od ostatních uhlovodíků, je rozklad acetyleny vysoce exotermní.

Surovina je dávkována do předehřátého válcového reaktoru s keramickou vyzdívkou. Teplo iniciované rozkladné reakce udržuje reakční teplotu. Saze jsou následně oddělovány v cyklonech a zahušťovány. Výtěžek reakce je přibližně 95–99 % teoretického výtěžku.

Primární částice acetylenových sazí mají oproti částicím vyrobenými jinými postupy odlišný tvar. Jelikož jsou ale poměrně drahé, používají se jen omezeně, například v suchých elektrických člancích.[18]

Termický postup výroby

Termický postup výroby sazí je cyklický proces, při němž dochází k termickému rozkladu zemního plynu, popřípadě oleje z vyšších uhlovodíků, za nepřístupu vzduchu.[18], [21] Byl vyvinut ve 30. letech 20. století a stále se používá pro výrobu hrubozrnných sazí pro speciální aplikace v gumárenském průmyslu.[22]

Výrobní zařízení se skládá ze dvou válcových pecí (reaktorů) zapojených za sebou, které se v 5–8 minutových cyklech střídají ve výrobě sazí a v generování tepla. Obě pece jsou vyplněny vestavbou z žárovzdorných cihel.[21] První pec je vyhřívána na reakční teplotu 1300–1500 °C spalováním směsi vzduchu a plynu (zemní plyn) či oleje.[18], [22] V druhé peci mezitím podléhá za nepřítomnosti vzduchu pyrolýze čistý zemní plyn.[18] Jelikož je tato reakce endotermní, teplota v peci klesá. Jakmile teplota klesne přibližně na 900 °C, nástřík suroviny je přerušen a dochází k zahájení nové periody ohřevu. Saze a téměř čistý vodík, produkty reakce, jsou nástříkáváním vody ochlazovány a vedeny do sestupného kanálu. Saze jsou následně odděleny ve sběrném systému. Pokud se zemní plyn zředí recyklovaným vodíkem, je možné dosáhnout výroby sazí o menší velikosti částic.[21]

V minulosti se takto vyráběly jemnozrnné termické saze (FT fine thermal blacks) s průměrnou velikostí částic od 120 do 200 nm zředěním zemního plynu inertními plyny, jejich výroba ale byla zastavena. V současnosti jsou uvedeným postupem, avšak bez ředění vstupem recyklovaným vodíkem, vyráběny saze se střední velikostí částic (medium thermal blacks MT), jejichž velikost částic se pohybuje okolo 300–500 nm.[18]

3 PRAKTICKÁ ČÁST

V praktické části bakalářské práce se věnuji vybraným evropským chemickým závodům, které vyrábí anorganické pigmenty, konkrétně titanovou bělobu, oxid chromitý, železité pigmenty, zinkovou bělobu a saze.

V první části kapitoly uvádím přehled společností, které v Evropě vyrábí dané pigmenty, společně s informacemi o množství vyrobeného produktu, postupu a surovinách, které používají. Zaměřila jsem se vždy alespoň na 3 chemické závody, které jednotlivé uvedené pigmenty produkují. Snažila jsem se najít společnosti, které nejsou součástí nadnárodního korporace a působí tak pouze v Evropě, v některých případech se mi to ale nepodařilo. Při zjišťování informací jsem se však vždy zajímala o výrobní zařízení umístěné v Evropě. Ne vždy se mi se společnostmi povedl navázat kontakt, popřípadě mi požadované informace jako neveřejné nemohli sdělit. Pokud mi společnost neodpověděla, využila jsem dostupných údajů uvedených na webových stránkách. Získané poznatky jsem následně shrnula do tabulky na konci podkapitoly.

V následující části se nachází zpracovaná schémata výrob jednotlivých pigmentů, která jsem vytvořila v programu PowerPoint. Vytvořila jsem 2 typy schémat, první jsou zjednodušená s krátkým komentářem a druhá jsou tvořena pomocí technologických značek.

Třetí a poslední podkapitola praktické části této práce tvoří popis asociací, které se zabývají pigmenty a sdružují tak jejich výrobce na území Evropy.

3.1 CHEMICKÉ ZÁVODY VYRÁBĚJÍCÍ ANORGANICKÉ PIGMENTY

3.1.1 PRECHEZA a.s.

Akciová společnost PRECHEZA a.s. sídlící v Přerově je významný evropský výrobce především titanové běloby, ale také železitých pigmentů. Je členem koncernu AGROFERT řízeného společností AGROFERT, a.s.. Byla založena již v roce 1894 jako První akciová továrna na soustředěná hnojiva a lučebniny v Přerově, jež produkovala superfosfát a kyselinu sírovou.

Výrobní sortiment tohoto podniku v současnosti představuje řadu druhů titanové běloby, které prodává pod obchodním názvem PRETIOX. Železité pigmenty vyrábí pod obchodním názvem FEPREN. Vyrábí také síran železnatý (MONOSAL), síran vápenatý (PRESTAB, PREGIPS) a kyselinu sírovou, kterou používají právě při výrobě TiO_2 .

Více než 80 % objemu prodaných výrobků je exportováno, a to především do západní Evropy. PRECHEZA a.s. dodává své produkty výrobcům nátěrových hmot, papíru, plastů či do odvětví stavebnictví. Je také podstatným dodavatelem výrobků do potravinářského a farmaceutického průmyslu nebo do firem se zaměřením na zemědělství.[23]

Jak již bylo zmíněno výše, titanovou bělobu vyrábí sulfátovým způsobem v množství 60 900 tun za rok. Vyrábí jak rutilový, tak anatasový typ titanové běloby. Jako surovinu používá ilmenit, který nakupuje v různých částech světa. V současné době největší podíl tvoří podíl dodávky z Ukrajiny, ale v minulosti se dováželi ilmenit také z Norska, Mosambiku, Indie a Austrálie.[27]

Z železitých pigmentů se přímo ve společnosti se vyrábí pouze železité červeně. Vyrábějí se kalcinací zelené skalice (meziprodukt při výrobě titanové běloby) ve dvou základních odstínech, které se následně upravují do výsledných podob – mletý nebo mikronizovaný prášek, a nebo granulát. Ostatní odstíny a barvy z výrobního portfolia se označují jako směsné a standardizované pigmenty a vyrábí se mícháním různých barev nebo přebalováním nakoupených surovin za vzniku požadovaného výrobku. Obvykle se jedná o různé druhy černých železitých černí, které jsou určeny buďto přímo k prodeji, nebo se dále míchají s červeným pigmentem (FEPREN TP303, FEPRENT200) za vzniku pigmentu hnědého. Koupené žluté železité pigmenty prodávají nebo je dále opět míchají s červeným pigmentem za účelem vzniku oranžových železitých pigmentů. Nakoupené železité pigmenty pochází zejména z Polska a Německa, popřípadě z Číny. Jsou vyráběny Lauxovým, Penniman-Zoph procesem, kalcinací nebo srážením.[28] PRECHEZA a.s. ve svém sortimentu nabízí i Cr_2O_3 , který nevyrobí, ale nakupuje, přebaluje a následně prodává pod obchodním názvem FEPREN G820.

Roční kapacita výroby železitých pigmentů se pohybuje mezi 10 000–10 500 tunami železitých červení. Standardizovaných pigmentů ročně vyprodukuje 1000–1500 tun.

V roce 2020 se zde vyrobilo:

- 9800 tun železitých červení
- 570 tun železitých černí
- 430 tun železitých hnědí
- 200 tun železitých žlutí
- řády jednotek tun železitých oranží a oxidu chromitého

3.1.2 KRONOS Worldwide, Inc.

KRONOS Worldwide, Inc. se sídlem v Dallasu, Texas, USA, je výrobce titanové běloby již od roku 1916. Společnost postavila výrobní zařízení v Německu a ve Francii a Belgii prodejní organizace. V 50. letech kvůli zvyšující se poptávce nechala vybudovat výrobní zařízení také v Belgii a Kanadě. Jedním z nejvýznamnějších historických milníků společnosti byl vývoj a komercializace jejího patentovaného chloridového způsobu výroby titanové běloby. Výrobní zařízení bylo zprovozněno na konci 70. let 20. století jakožto první výroba TiO_2 chloridovým procesem v kontinentální Evropě. V současnosti se více než 70 % titanové běloby vyrábí chloridovým způsobem. Na začátku vyráběli anatasovou formu titanové běloby, avšak v roce 1939 začali s produkcí první rutilové modifikace TiO_2 .

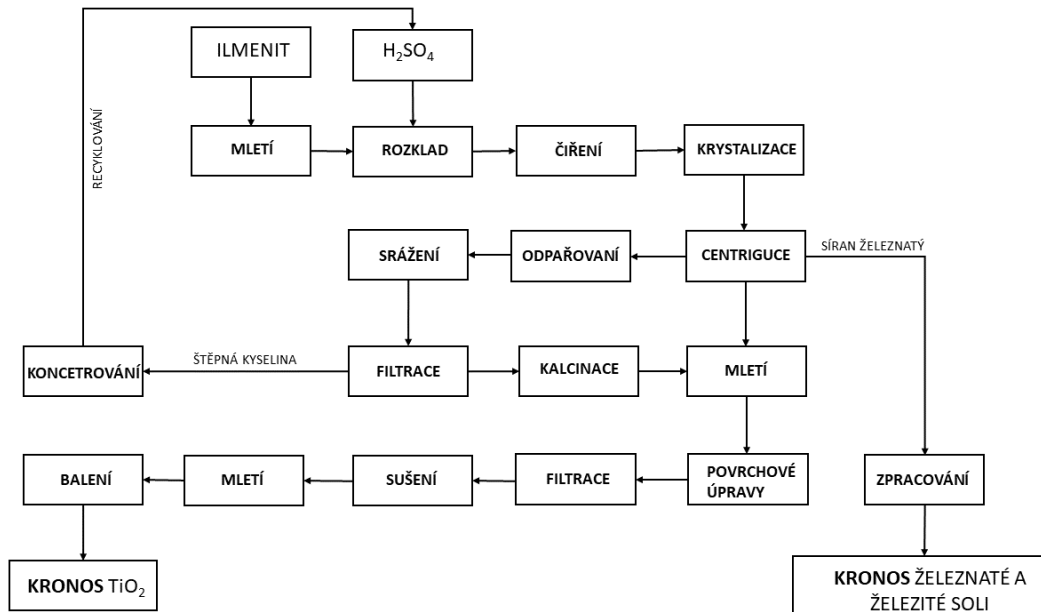
Obchodní název, pod kterým se vyprodukovaný TiO_2 prodává, je KRONOS. Použití nalézá v nátěrech, tiskařských barvách, plastech, papírech, kosmetice, potravinách, vláknech či keramice a skle.

V Evropě se nachází 4 výrobní zařízení:

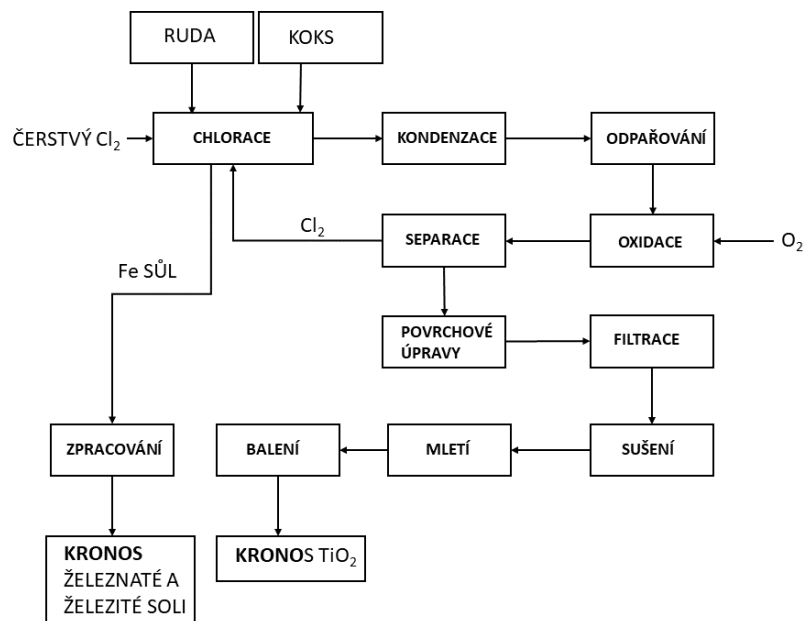
- Leverkusen, Německo – roční kapacita je 30 000 tun TiO_2 vyrobeného sulfátovým procesem a 165 000 tun procesem chloridovým
- Nordenham, Německo – roční kapacita 60 000 tun titanové běloby vyrobené sulfátovým postupem
- Fredrikstad, Norsko – sulfátovým postupem se zde ročně vyprodukuje 30 000 tun TiO_2
- Langerbrugge, Belgie (KRONOS EUROPE) – roční kapacita 85 000 tun TiO_2 produkovaného chloridovým procesem

V norském Hauge i Dalane (KRONOS Titan AS) se nachází ložisko ilmenitu s roční kapacitou těžby 850 000 tun ilmenitu. [29]

Na webových stránkách společnosti mají blokovým schématem popsán postup výroby pro oba procesy. Schémata jsem přeložila a překreslila v PowerPointu.



Obrázek 3.1 Blokové schéma výroby TiO₂ sulfátovým postupem ve společnosti KRONOS [30]



Obrázek 3.2 Blokové schéma výroby TiO₂ chloridovým postupem ve společnosti KRONOS [31]

Společnost jsem kontaktovala s žádostí o potvrzení informací uvedeným na jejich webových stránkách, které jsem uvedla výše. Nedostalo se mi však žádné zpětné reakce.

3.1.3 CINKARNA Celje, d.d.

CINKARNA Celje, d.d. je slovinská společnost sídlící v Celje, založená v roce 1873. Původně byla zaměřená na hutnictví, ale v současné době je její podstatou výroba a prodej titanové běloby. Je to jedna z největších chemických společností ve Slovinsku. Vyprodukovaná titanová běloba nachází své využití v nátěrových barvách, plastech, papíru, keramice nebo tiskařských barvách.[32]

Ročně vyprodukuje 65 000 tun titanové běloby, z čehož 60 000 tun vyváží do zahraničí. Pigment vyrábí sulfátovým postupem výroby, přičemž kyselinu sírovou potřebnou v procesu si společnost vyrábí sama. Jako surovinu používá titanovou strusku původem z Kanady a ilmenit, který dováží z Mosambiku.

3.1.4 Venator

Venator je přední světová chemická společnost s hlavním sídlem ve Wynyardu ve Velké Británii. Je světovým výrobcem titanové běloby, barevných pigmentů, funkčních aditiv, výrobků na zpracování vody a dřeva. Širokou škálu pigmentů, které vyrábí, tvoří mimo jiné TiO_2 , železité pigmenty, Cr_2O_3 a saze. V Evropě barevné pigmenty produkuje v Německu (Walluf), Itálii (Turin), Velké Británii (Birtley, Sudbury, Kidsgrove) a Francii (Comines). Výrobní závody pro titanovou bělobu má v Německu (Duisburg, Uerdingen), Velké Británii (Gretham), Finsku (Pori), Španělsku (Huelva) a Itálii (Scarlino).

Venator je předním světovým výrobcem TiO_2 v rutilové i anatasové formě, které prodává pod obchodními značkami TIOXIDE[®], HOMBITAN[®], DELTIO[®] a ALTIRIS[®].

Vyrobené železité pigmenty se dále používají ve stavebnictví, nátěrech, inkoustech a plastech, kosmetice a farmaceutickém průmyslu. Jsou k dispozici v práškové, granulované a kapalné formě. Vyrábí je od rezavě červených, oranžových a žlutých tónů až po zemitě hnědé a černé odstíny. Pod obchodním názvem FERROXIDE[®] se označují pigmenty oranžových odstínů, které jsou vyráběny procesem Penniman-Zoph.[33]

Se společností se mi nepodařilo navázat komunikaci, z tohoto důvodu nemůžu uvést bližší informace k postupům výroby, použitým surovinám a množství, v jakých své produkty vyrábí.

3.1.5 LANXESS

LANXESS je přední německá chemická společnost s hlavním sídlem v Kolíně nad Rýnem. Zaměřuje se na výrobu chemických meziproduktů, přísad, speciálních chemikálií a plastů.

Výrobní zařízení zaměřující se na produkci anorganických pigmentů sídlí v Krefeld-Uerdingen. Je to druhá největší výrobní jednotka LANXESSu. Vyrábí se zde železité pigmenty a oxid chromitý. Pigmenty nabízí pod obchodními značkami Bayferrox® a Colortherm® jak v základních barvách červená, žlutá, černá, tak jako směs v hnědých, oranžových a béžových odstínech. Jsou vyráběny 3 hlavními výrobními procesy: srážecím, Penniman-Zoph a Laux procesem. Hotové produkty jsou dále využívány v konstrukčních materiálech, plastech, barvách a nátěrových hmotách. [34]

Společnost jsem kontaktovala, ale informace o množství produkovaných pigmentů, surovinách a bližší informace o způsobu výroby mi poskytnout nemohla.

3.1.6 Elementis

Elementis je globální chemická společnost, která je na trhu více než 175 let. Její hlavní sídlo se nachází v Londýně, ale výrobní zařízení má také ve Skotsku, Finsku, Německu a Nizozemsku. Vyrábí širokou škálu typů a velikostí oxidu chromitého od světle po tmavě zelené odstíny pro následnou aplikaci v pigmentech, kosmetice, žárovzdorných výrobcích a výrobě chromových kovů. Mezi své produkty řadí také hydratovaný oxid chromitý, který své využití nachází v kosmetice.[35]

Společnost jsem elektronicky kontaktovala, zpětnou reakci jsem však neobdržela. Z tohoto důvodu zde nemohu uvést údaje týkající se způsobu výroby Cr_2O_3 , použitých surovin ani množství vyrobeného pigmentu.

3.1.7 SlovZink, a.s.

Akciová společnost SlovZink, která sídlí v Košeci, je již více než 100 let výrobcem zinkové běloby. První výrobní zařízení bylo založeno v roce 1863 a v roce 1909 započala výroba ZnO . Po rozpadu Československa závod pokračoval odděleně pod názvem Slovak, přičemž v provozu byly dva útvary, produkce ZnO a produkce barev a nátěrových hmot. V roce 1999 byl podnik zprivatizován a obdržel jeho současný název Slovzink, a.s.. V roce 2008 se produkce nátěrových hmot a barev oddělila a ve výrobě pokračuje pod původním jménem Slovak. Od roku 2013 je SlovZink, a.s. zaměřen pouze na výrobu, zatímco všechny

obchodní aktivity byly předány novému partnerovi Zencor. Je členem Asociace chemického a farmaceutického průmyslu Slovenské republiky.

Zinkovou bělobu prodává do 15 zemí. Vyrábí ZnO pro použití v gumárenském průmyslu, farmacii či v krmivu ve formě granulí a prášku.[36] Roční produkce ZnO činí 13 000 tun. ZnO vyrábí nepřímým způsobem výroby, jak přímým ohřevem kovového zinku v rotační peci, tak v pecích s ohřevem nepřímým. Surovinou pro výrobu je jak elektrolyticky, tak galvanicky zpracovaný zinek.

3.1.8 Huta Oława

Polská společnost Huta Oława, sídlící v Oławě, je od roku 2007 pobočkou Zakłady Metalurgiczne "Silesia" S.A., která se nachází v Katowicích. Historie společnosti sahá do poloviny 19. století, kdy začala s výrobou zinkové běloby. V současnosti je největším polským výrobcem oxidu zinečnatého, oxidu olovnatého a oxidu kademnatého.

Vyrábí několik tříd oxidu zinečnatého - ZnO pro gumárenský průmysl, ZnO pro farmaceutický a kosmetický průmysl, zinková běloba jako přísada do barev a laků, zinková běloba používaná při výrobě keramiky a frit. ZnO vyrábí nepřímým (francouzským) procesem za použití retortové pece. Surovinou při výrobě zinkové běloby je kovový zinek.[37]

Společnost na mou snahu o navázání kontaktu nereagovala, z tohoto důvodu nemohu uvést bližší informace k způsobu výroby ani k roční produkci.

3.1.9 EverZinc

EverZinc, portfoliová společnost OpenGate Capital, s hlavním sídlem v Belgii, je světovým dodavatelem produktů ze zinku, což zahrnuje zinkový prášek, ZnO, zinkový prášek do baterií a Zano, ultra jemný ZnO. Ročně vyprodukuje více než 200 000 tun materiálu. Své evropské výrobní závody má v Belgii (Heusden-Zolder, Overpelt), Nizozemsko (Eijsden) a Norsku (Larvik).

Je předním evropským výrobcem oxidu zinečnatého s výrobní kapacitou přes 75 000 tun ročně. Zinkovou bělobu vyrábí jak přímým, tak nepřímým způsobem. Jako surovinu pro nepřímý proces výroby využívá velice čistý primární kovový zinek (SHG), což poskytuje možnost vyrábět ZnO nejvyšší čistoty. Pro přímý proces používá zoxidovaný zinkové zbytky z procesu zpracování zinku. Více než 40 % zinku pochází ze sekundárních zdrojů, což má za výsledek snížení spotřeby energie a nutnosti nákupu surovin z primárních

zdrojů. Své využití zinková běloba poté nachází v zemědělství, nátěrových barvách, farmacii, skle a keramice a v gumárenském průmyslu.[38]

Se společnostmi se mi nepodařilo zkontaktovat, z tohoto důvodu jsou veškeré informace čerpány z jejich webových stránek.

3.1.10 Grillo – Werke AG

Grillo-Werke AG je německá společnost s hlavním sídlem v Duisburgu založená v roce 1842. Výrobní závody má umístěny v Německu, Francii i Belgii. Je rozdělena na 4 obchodní oddělení, a to na oddělení kovu (produkty a meziprodukty zinku a jeho slitin), oxidu zinečnatého, chemikálií (produkce kyseliny sírové, SO₂, síranů, siřičitanů a zinečnatých solí) a RHEINZINK (výroba zinkových plechů). Oddělení oxidu zinečnatého, Grillo Zinkoxid GmbH, sídlí v Goslaru v Německu.

K výrobě ZnO využívá přímý i nepřímý proces. Grillo Zinkoxid GmbH vyvinulo speciální proces výroby, jehož cílem je produkce ultra čistého ZnO s povrchem 13 m²/g (BET-Methode) s obchodním názvem Grillo ACTITec[®]. ZnO v čistotě vhodné pro farmaceutické využití se vyrábí nepřímým (francouzským) způsobem z kovového ultra čistého SHG zinku. Takto vyrobený ZnO může být použit jako plnivo ve farmaceutickém průmyslu. Vyrobený oxid zinečnatý se dále používá v gumárenském průmyslu, kosmetice, farmacii, elektronice, barvách a lacích, skle, keramice, krmivu pro zvířata a k výrobě zinkových sloučenin.

2. října 2020 vydala správní rada Grillo Zinkoxid GmbH tiskovou zprávu, ve které oznámila, že se rozhodla ukončit výrobu a uvádění na trh komoditních produktů - zejména produktů dále aplikovaných v pneumatikách, v pryži a v krmných směsích.[39]

Se společnostmi se mi nepodařilo navázat komunikaci, a proto zde nemohu uvést informace týkající se množství vyprodukovaného ZnO, bližší informace k surovinám a postupům výroby.

3.1.11 Cabot Corporation

Cabot Corporation s hlavním sídlem v Bostonu, USA je předním světovým výrobcem speciálních chemikálií a výkonných materiálů. Výrobní závody na produkci sazí se v Evropě nachází v České republice, Francii (Port Jerome), Itálii (Ravenna) a Nizozemsku (Botlek).

CS CABOT, spol. s r.o. sídlící ve Valašském Meziříčí je česká pobočka společnosti. V České republice se saze začaly vyrábět v roce 1938 zahájením výroby kanálových sazí

v Ostravě. O 30 let později byla výroba přesunuta právě do Valašského Meziříčí. Další zlom v rozvoji výroby sazí nastal v roce 1991, kdy došlo k vytvoření společného podniku mezi firmou DEZA, a.s. a Cabot Corporation, přičemž výroba byla zahájena v roce 1994. Společnost CS CABOT, spol. s.r.o. vyrábí a prodává saze pro výrobu technické pryže a pneumatik. [40]

Ve Valašském Meziříčí se ročně vyprodukuje okolo 90 000–120 000 tun sazí v závislosti na poptávce trhu. Saze vyrábí retortovým způsobem ve formě prášku a granulí. Jako suroviny používají směs těžkých olejů, složených přibližně z 92 % z uhlíku, přičemž uhelné podíly tvoří antracen, smola a naftalen. Jako pigment se používá méně než 5 % vyrobených sazí, který se používá v barvách. Většina produktu své využití nachází v gumárenském průmyslu, popřípadě v plastech.

Všechny evropské pobočky saze vyrábí retortovým způsobem. Společnost jsem také kontaktovala s dotazem o výrobních kapacitách ve zbylých evropských závodech, tyto údaje mi však nemohly být sděleny.

3.1.12 Orion Engineered Carbons

Orion Engineered Carbons je světový výrobce sazí, s hlavním sídlem v Senningerberg (Lucembursko), s více než 150 letou zkušeností. Po celém světě má 14 výrobních závodů. V Evropě se jejich výrobní zařízení nachází v Německu (Cologne, Dortmund), Polsku (Jaslo), Itálii (Ravenna), Francii (Berre L'Étang) a Švédsku (Malmö).

Saze vyrábí pro další aplikace v gumárenském průmyslu, v nátěrových a tiskařských barvách, v polymerech nebo například v keramice a bateriích. Používají širokou škálu surovin od plynů přes obnovitelné zdroje až po vysoce aromatické oleje (uhelné dehtové destiláty nebo dna krakovacích procesů nafty nebo vakuových olejů). Saze vyrábí 5 způsoby, konkrétně retortovým, plynovým, termickým, acetylenovým a lampovým.[41] Na webových stránkách společnosti jsem našla popis všech postupů.

Při retortovém procesu využívají jako surovinu a zdroj tepla kapalných nebo plyných uhlovodíků. Kapalná surovina je rozprašována do zdroje tepla, který je generován spalováním zemního plynu a přehřátého vzduchu. Po vytvoření sazí se směs rozloží vstříkáním vody. Plyn naplněný sazemi se ochlazuje průchodem výměníkem tepla a současně ohřívá vzduch potřebný v procesu. Částice sazí jsou odděleny od plynu v rukávcových filtrech. Je to ekonomicky, technologicky a ekologicky výhodný postup

výroby, navíc umožňuje nejsnadnější výrobu různých druhů (tříd) sazí ze všech dostupných procesů.

Plynový proces probíhá za nepřetržitého přístupu vzduchu. Částičky sazí mají velikost 10–30 nm a jejich charakteristickou vlastností je sypkost a mimořádná dispergovatelnost. Na povrchu částic se tvoří kyselé oxidy, které vznikají v důsledku kontaktu s kyslíkem při vysokých teplotách.

Při acetylenovém procesu je výchozí surovinou acetylen, který se exotermě rozkládá za vzniku sazí a elementárního vodíku. Po oddělení vodíku, jsou saze zahuštěny a přepraveny do rukávcového filtru. V procesu není na rozdíl od retortového způsobu výroby zapojena žádná předspalovací komora ani kalení vodou. Charakteristickým rysem je paralelní zapojení několika menších reaktorů.[41] Společnost prozatím saze vyrábí pouze v práškové formě, na podzim toho roku by měla ale zahájit výrobu s mokrou granulací sazí. Závod pro výrobu acetylenových sazí se nachází ve Francii. Největším spotřebitelem acetylenových sazí jsou výrobci baterií.

Nejčastěji se při termickém procesu používá jako surovina zemní plyn.[41]. Využívají se pro výrobu nevodivé gummy. Jelikož termické saze společnost produkuje ve svém výrobním závodě v USA, nezahrnula jsem jeho technologické schéma v bakalářské práci.

Výrobní zařízení na výrobu lampových sazí je složeno z litinové pánve, ve které je kapalná surovina. Nad pánví je umístěn ohnivzdorný kouřovod, obložený žáruvzdornými cihlami. Mají mezi sebou vzduchovou mezeru, která společně s podtlakem v systému pomáhá regulovat přívod vzduchu a ovlivňovat tak vlastnosti sazí. Vlivem tepla se surovina odpařuje a částečně spaluje, většina se ale přemění na saze. Za účelem oddělení sazí od procesních plynů, putují plyny po fázi ochlazení do filtrů.[41] Lampové saze se dále využívají například při ztmavování barev.

Informace ohledně množství vyprodukovaných sazí mi jakožto neveřejnou informaci společnost nemohla poskytnout.

3.1.13 Birla Carbon

Birla Carbon je společnost, která je součástí celosvětového konglomerátu Aditya Birla Group sídlícího v Indii. Je předním světovým výrobcem sazí s roční kapacitou přes 2 miliony tun. Svou výrobu dělí na 3 obchodní segmenty - saze do gumárenského průmyslu, saze pro speciální aplikace a technické gumárenské výrobky. Produkty různých tříd a speciální saze jsou dále používány v pryžích, plastech, nátěrových a tiskařských barvách. K jejím

klíčovými značkami patří Birla Carborn, Raven[®] a Conductex[®]. Výrobní závody umístěny v Evropě se nachází v Maďarsku (Tiszaújváros), Itálii (San Martino di Trecate) a Španělsku (Gajano). Pro výrobu sazí retortovým způsobem používá jako surovinu naftové oleje.[42]

Saze vyrábí retortovým procesem ve vysokoteplotním reaktoru přísně řízeným procesem syntézy plamene, při kterém se jako surovina používá ropný zbytek bohatý na uhlík a někdy i zemní plyn. Do reaktoru se přivádí přehřátý olej (popřípadě zemní plyn) a vzduch v přísně kontrolovaných množstvích, čímž se celý proces zahájí. Vzduch a uhlovlíky prochází souborem reakcí - částečné spalování, tepelný rozklad, nukleace, následný růst a agregace částic. Reakce probíhají při 1 800 °C a mohou trvat méně než setinu sekundy. Následně se do reaktoru vstříkuje voda, což vede k ukončení reakcí, jelikož dojde ke snížení teploty. Proud „kouře“ sazí směřuje z reaktoru do rukávcových filtrů, které oddělují saze od zbytkového plynu pomocí stovky filtračních vaků. Saze jsou v podobě prášku smíchány s pojivem a vodou v granulátoru za vzniku pelet, které se poté suší v rotační sušárně. Tento proces až 5x zvyšuje objemovou hustotu. V závěrečném kroku jsou pelety sazí zabaleny do různých kontejnerů, od papírových pytlů o hmotnosti 10 kg až po železniční vozy o hmotnosti 60 tun.[43]

Společnost jsem dále kontaktovala s žádostí o informaci o množství vyprodukovaných sazí v jednotlivých závodech nacházejících se v Evropě. Jelikož mi na tuto otázku nebylo zodpovězeno, nemohu v práci výrobní kapacity uvést.

Tabulka 3.1 Přehled chemických závodů v Evropě vyrábějících pigmenty - způsob a roční kapacita¹

	Titanová běloba	Chromové zeleně	Železité pigmenty	Zinková běloba	Saze
PRECHEZA a.s.	sulfátový 60 900 t	Cr ₂ O ₃ – nákup, přebal a prodej jednotky t	kalcinace 10 000-10 500 t nákup, míchání, přebal 570 t, 430 t, 200 t, jednotky t	-	-
KRONOS Worlwide, Inc.	chloridový 250 000 t sulfátový 120 000 t	-	-	-	-
Cinkarna Celje d.d.	sulfátový 65 000 t	-	-	-	-
LANXESS	-	*	Penniman, Lauxûv, srážecí *	-	-
Venator	*	*	Penniman-Zoph *	-	*
Elemetis	-	*	-	-	-
EverZinc	-	-	-	přímý, nepřímý 75 000 t	-
SlovZink, a.s.	-	-	-	nepřímý 13 000 t	-
Huta Olawa	-	-	-	nepřímý *	-
Grillo – Werke AG	-	-	-	přímý, nepřímý *	-
CS Cabot, spol s.r.o.	-	-	-	-	retortový 90 000–120 000 t
Orion Engineered Carbons	-	-	-	-	retortový, plynový, acetylenový, lampový *
Birla Carbon	-	-	-	-	retortový 2 000 000 t (celosvětově)

¹ * – informace nebyla poskytnuta
 -- pigment výrobní podnik nevyrábí

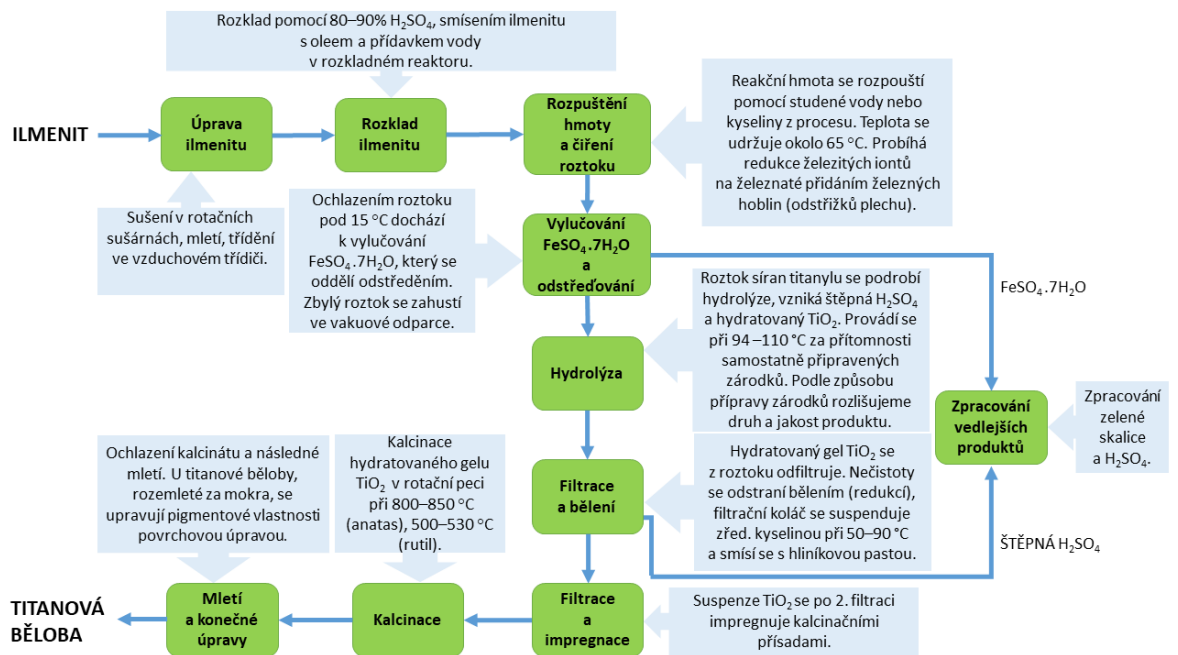
3.2 TECHNOLOGICKÁ SCHÉMATA VÝROBY ANORGANICKÝCH PIGMENTŮ

Při tvorbě technologických schémat jsem vycházela z literatury použité v teoretické části, z informací z náležitých internetových zdrojů a z poznámek z konzultací s odborníky. Výsledná schémata jsou tak často jejich kombinací. Pokud jsem při některém ze schémat vycházela především z jednoho pramene, je to u něj uvedeno. V textu, který popisuje zjednodušená schémata, není uveden odkaz na zdroj, jelikož popis odpovídá teoretické části práce, v níž je použita literatura dohledatelná.

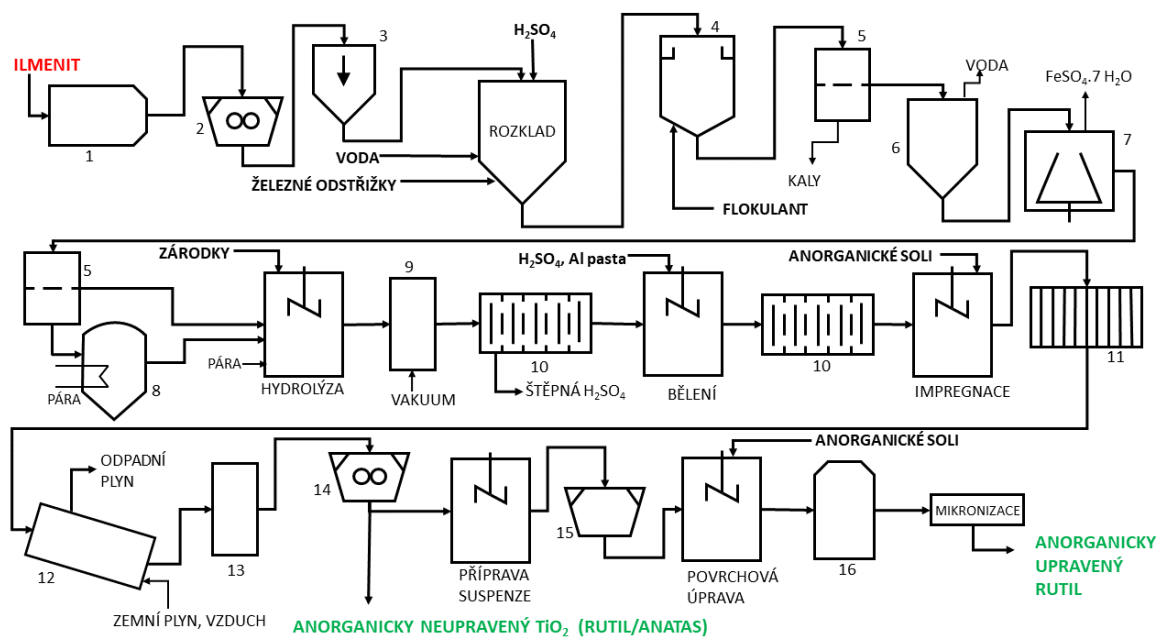
V dostupné literatuře nejsou někdy schémata (například výroby sazí) znázorněna pomocí technologických značek, ale jsou zakreslena podle toho, jak daná výrobní konstrukce vypadá v realitě. Pro lepší představu výrobního procesu jsem tak při tvorbě schémat také postupovala. Vytvořená schémata jsem konzultovala s technologi, popřípadě se zástupci společností, se kterými jsem komunikovala.

3.2.1 Titanová běloba

Zjistila jsem, že v České republice se výrobou titanové běloby sulfátovým postupem zabývá PRECHEZA a.s.. Tímto způsobem je pigment vyráběn také ve slovinské společnosti Cinkarna Celje d.d.. Společnost KRONOS Worldwide, Inc. vyrábí sulfátovým postupem titanovou bělobu ve třech ze svých výrobních zařízení v Evropě. KRONOS Worldwide, Inc. také vyrábí titanovou bělobu postupem chloridovým.

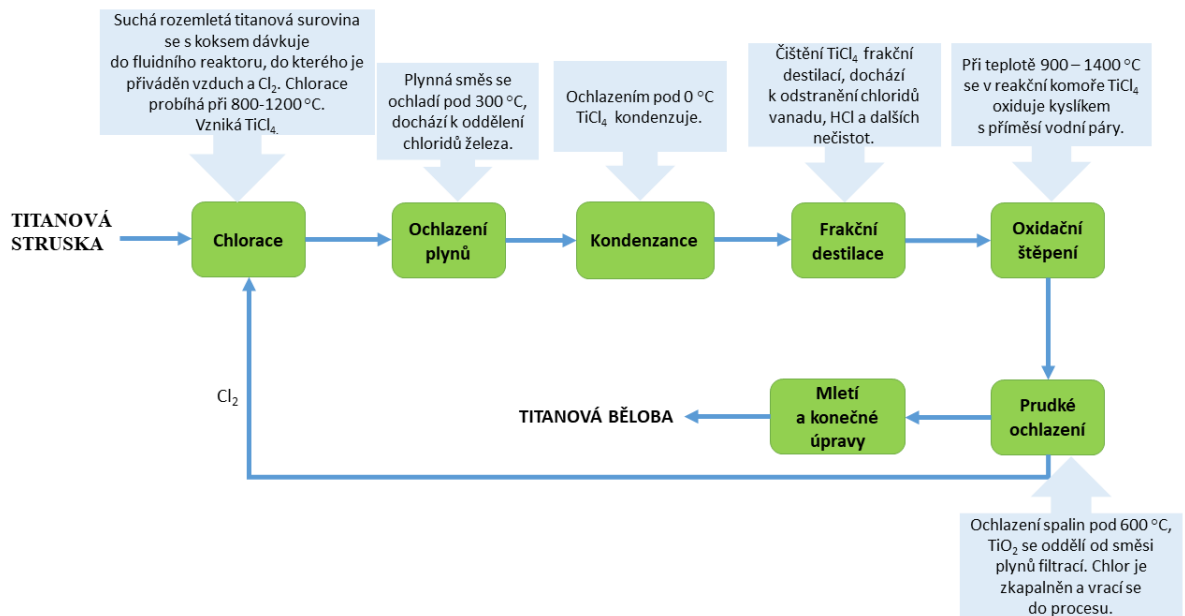


Obrázek 3.3 Schéma výroby titanové běloby – sulfátový postup

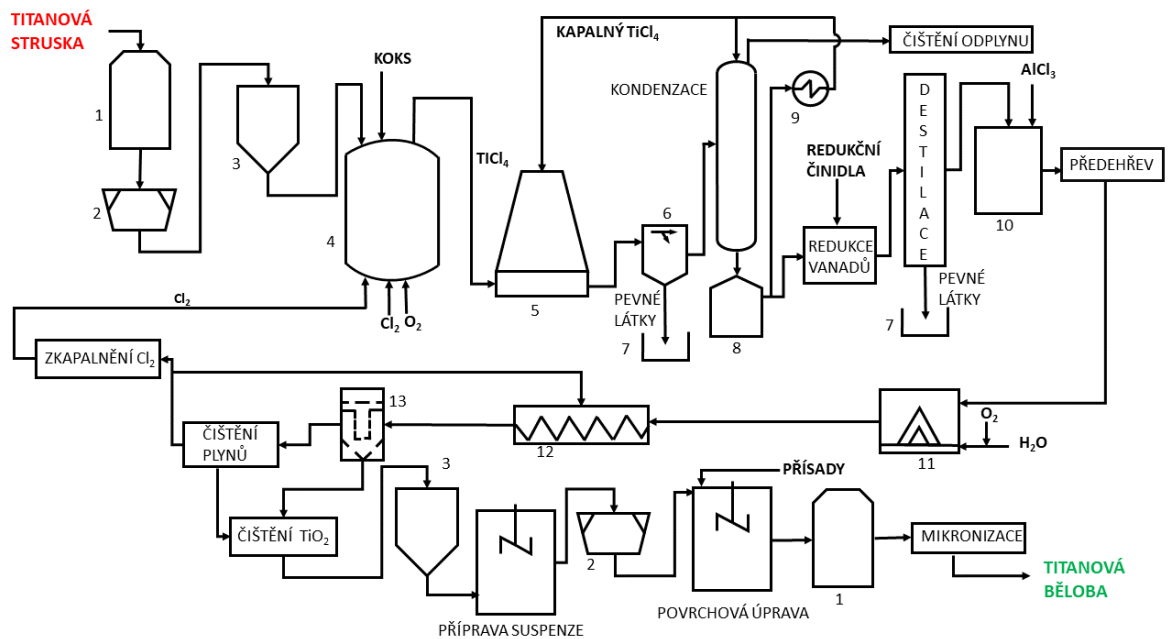


1. Rotační sušárna; 2. Kulový mlýn; 3. Vzduchový třídič; 4. Sedimentační nádrž; 5. Filtr; 6. Vakuový krystalizátor, 7. Odstředivka; 8. Vakuová odparka, 9. Chladič; 10. Filtr (typu Moore); 11. Kalolis; 12. Rotační kalcinační pec; 13. Chladič kalcinátu. 14. Kyvadlový mlýn; 15. Mlýn; 16. Sušárna

Obrázek 3.4 Technologické schéma výroby titanové běloby – sulfátový postup



Obrázek 3.5 Schéma výroby titanové běloby – chloridový postup



1. Sušárna; 2. Mlýn; 3. Silo; 4. Fluidní reaktor; 5. Chladicí věž; 6. Separátor pevné fáze; 7. Nádrž; 8. Zásobník surového $TiCl_4$; 9. Výměník; 10. Zásobník čistého $TiCl_4$; 11. Spalovací komora; 12. Chladicí spirála; 13. Filtr

Obrázek 3.6 Technologické schéma výroby titanové běloby – chloridový postup [18]

3.2.2 Oxid chromitý

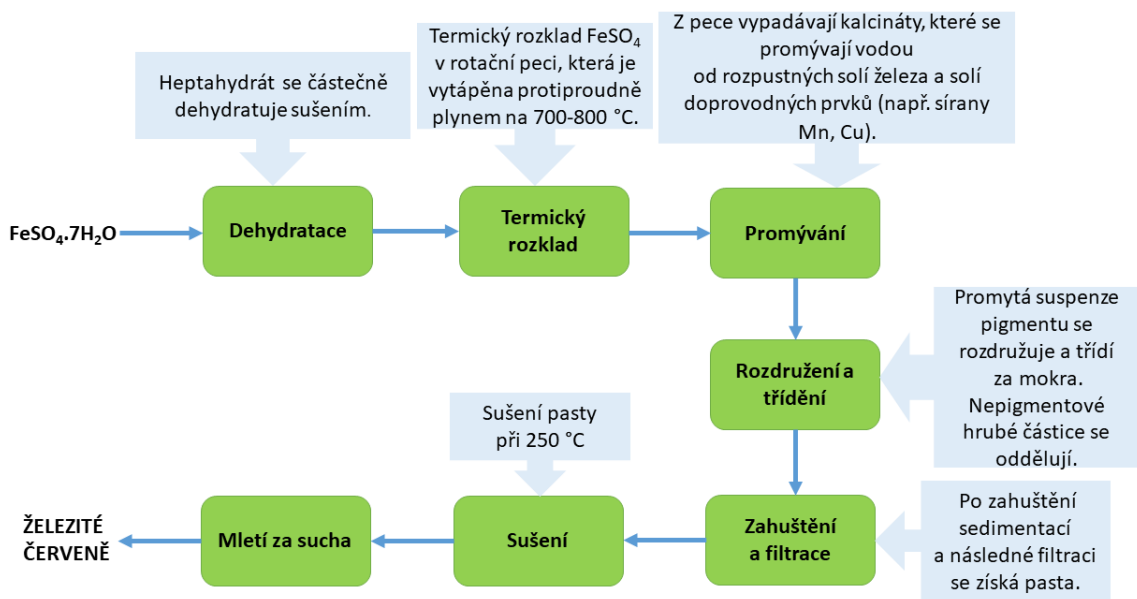
Zjistila jsem, že oxid chromitý vyrábí ve svých závodech v Evropě společnost Venator. I přes opětovnou snahu se mi nepodařilo se společností navázat komunikaci a nemohla jsem tak zjistit, jaký způsob výroby používají. Dalším výrobcem oxidu chromitého je společnost LANXESS, která Cr_2O_3 produkuje ve svém závodu v Krefeld-Uerdingen. Bližší informace k výrobě, včetně postupu, který zde používají, mi nemohli sdělit. Třetí společnost, kterou jsem kvůli výrobě oxidu chromitého kontaktovala, je Elementis. Nedostalo se mi však žádné odpovědi. Jelikož jsem se nedozvěděla, jaké způsob výroby uvedené chemické závody používají, nemohla jsem vytvořit technologické ani blokové schéma k výrobě Cr_2O_3 .

Také bych chtěla zmínit, že jsem v literatuře ani v internetových zdrojích nenašla žádné technologické schéma znázorňující výrobu tohoto pigmentu, které by mi mohlo případně sloužit jako podklad pro jeho tvorbu.

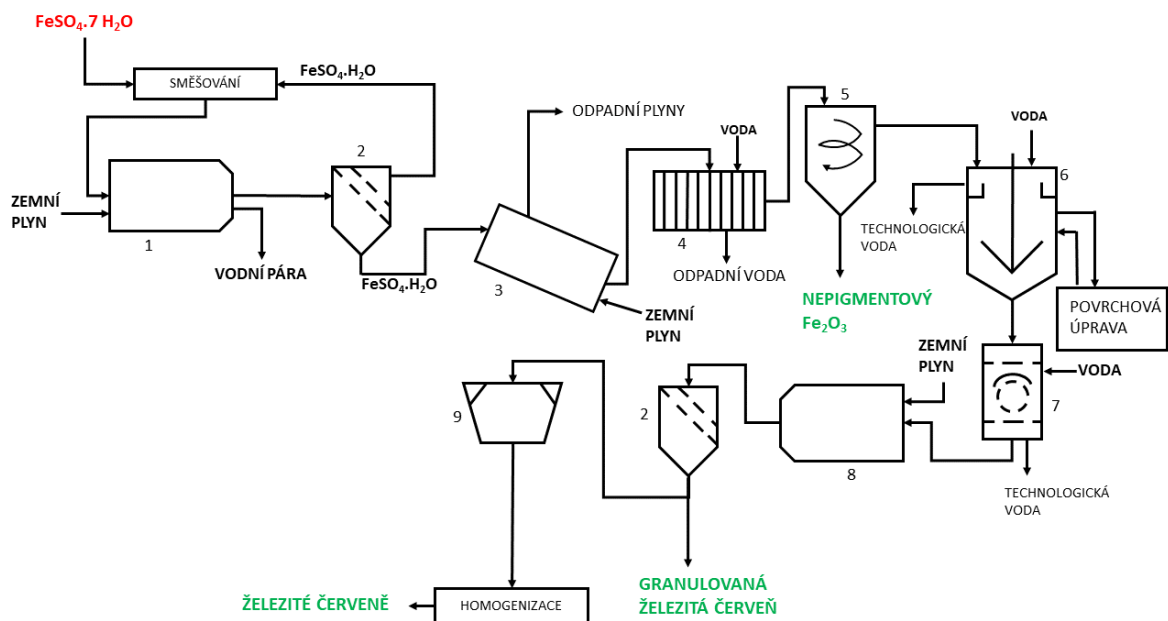
3.2.3 Železité pigmenty

Českým výrobcem železitých pigmentů, konkrétně železitých červení, je společnost Precheza a.s., která používá proces kalcinace. Společnost Venator vyrábí Penninam-Zoph procesem železité pigmenty oranžových odstínů. Společnost LANXESS ve svém závodu v Krefeld- Uerdingen vyrábí železité pigmenty třemi způsoby, a to srážecím, Penniman-Zoph a Lauxovým procesem. Společnost mi nemohla upřesnit, které druhy a jakým procesem přesně vyrábí.

Pomocí dostupných informací z literárních zdrojů jsem tak zpracovala následující technologická a bloková schémata. Jelikož schémata byla vždy určena pro výrobu železitých žlutí, neuváděla jsem jako výsledný produkt jiný pigment, přestože postup často záleží pouze na reakčních podmínkách.

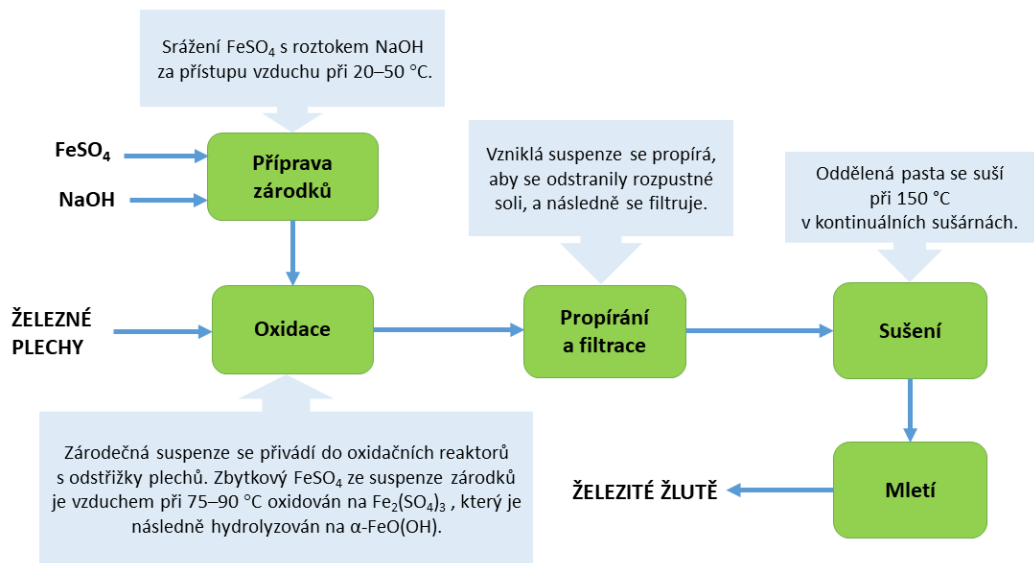


Obrázek 3.7 Schéma výroby železitých červení – kalcinace

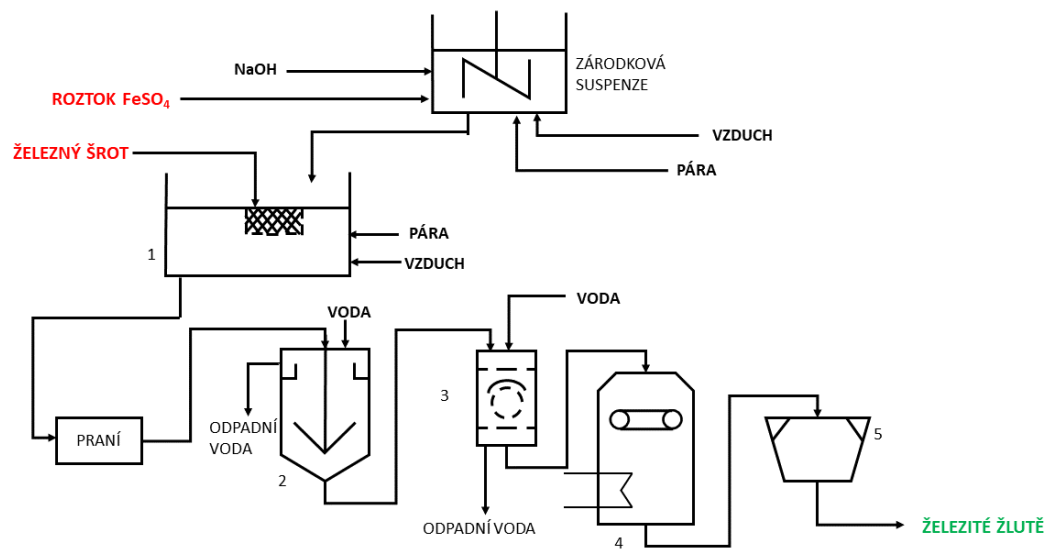


1. Dehydratační pec; 2. Třidič; 3. Rotační kalcinační pec; 4. Kalolis; 5. Hydrocyklon; 6. Dorrův usazovák; 7. Rotační filtr; 8. Rotační sušárna; 9. Mlýn

Obrázek 3.8 Technologické schéma výroby železitých červení - kalcinace

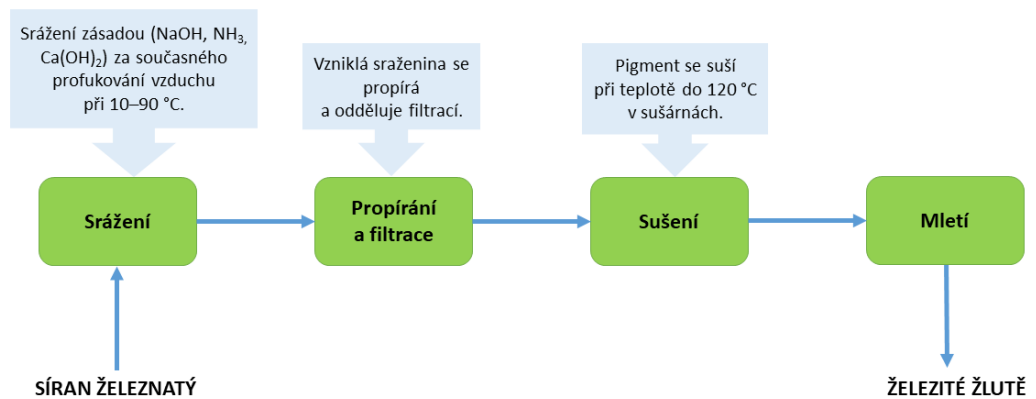


Obrázek 3.9 Schéma výroby železitých žlutí – Penniman-Zoph proces

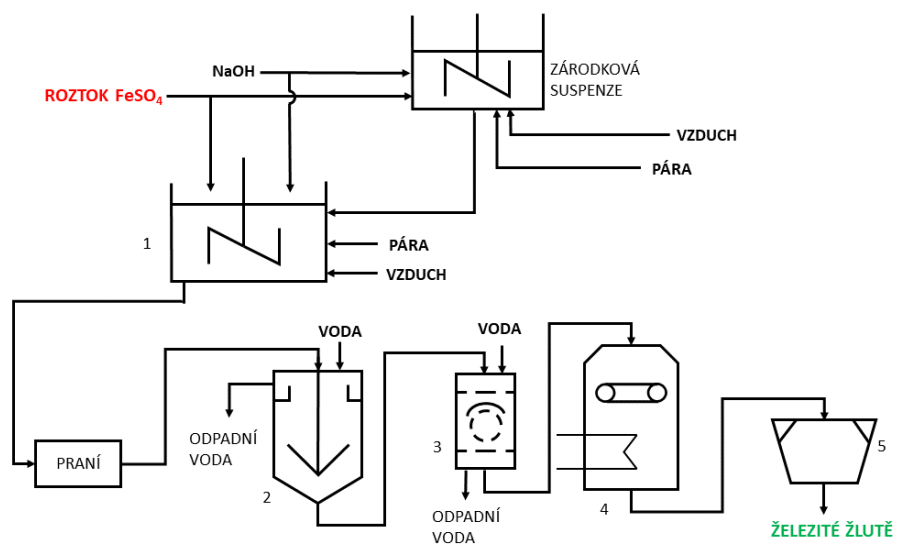


1. Reaktor; 2. Usazovací nádrž; 3. Rotační filtr; 4. Pásová sušárna; 5. Mlýn

Obrázek 3.10 Technologické schéma výroby železitých žlutí – Penniman-Zoph proces [18]

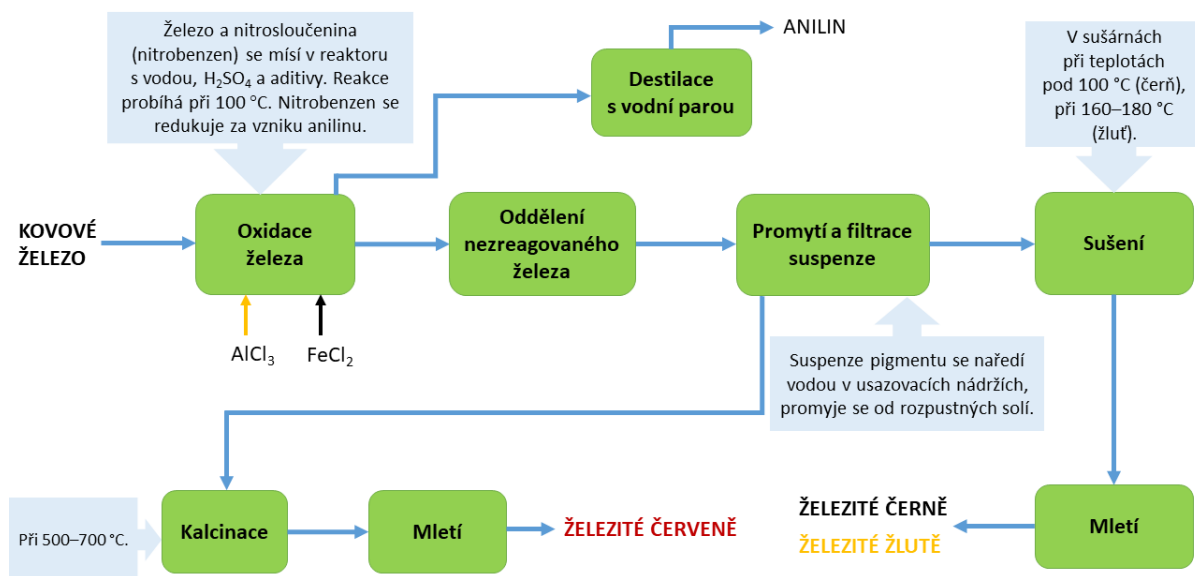


Obrázek 3.11 Schéma výroby železitých žlutí – srážecí proces

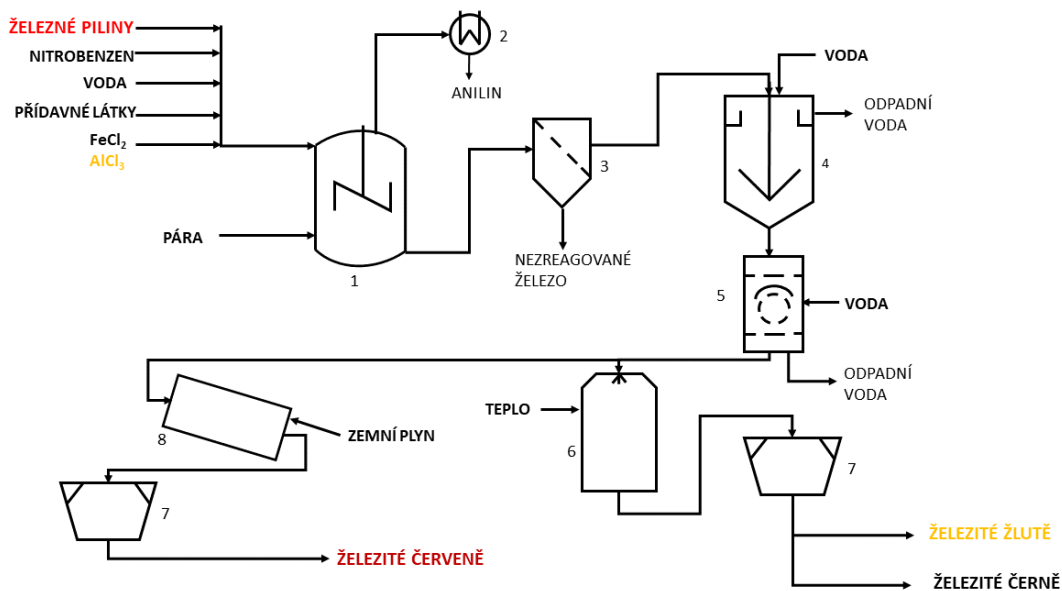


1. Reaktor; 2. Usazovací nádrž; 3. Rotační filtr; 4. Pásová sušárna; 5. Mlýn

Obrázek 3.12 Technologické schéma výroby železitých žlutí – srážecí proces[18]



Obrázek 3.13 Schéma výroby železitých pigmentů – Lauxův proces

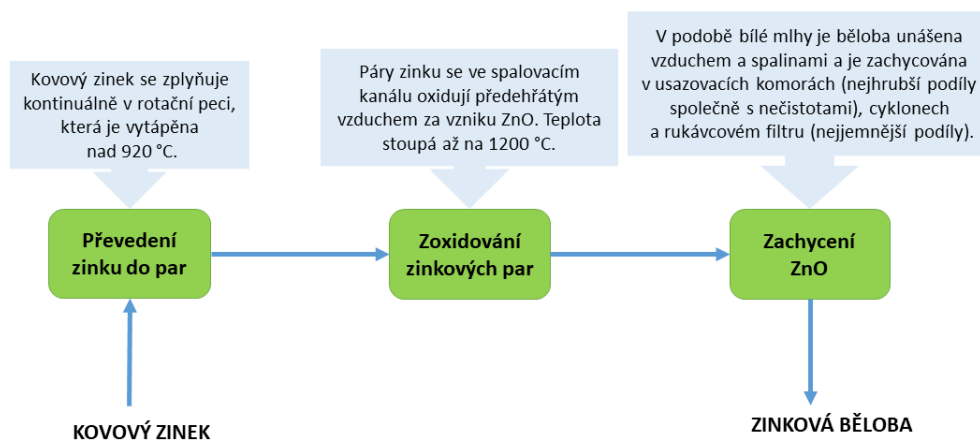


1. Reaktor; 2. Kondenzační aparát; 3. Třidič; 4. Zahušťovací nádrž; 5. Rotační filtr;
6. Sušárna; 7. Mlýn; 8. Kalcinační pec

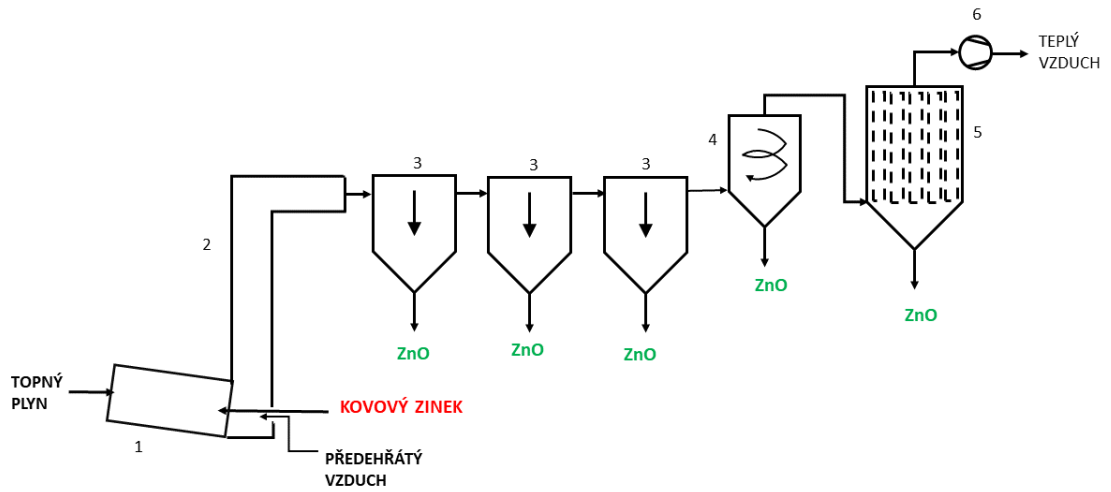
Obrázek 3.14 Technologické schéma výroby železitých pigmentů – Lauxův proces [18]

3.2.4 Zinková běloba

Zjistila jsem, že ZnO vyrábí jak přímým, tak nepřímým způsobem společnosti EverZinc a Grillo – Werke AG. Polská společnost Huta Oława vyrábí ZnO pouze postupem nepřímým (retortová pec), stejně tak i SlovZink, a.s., který využívá jak přímého ohřevu (rotační pec), tak i toho nepřímého (retortová pec). Jelikož společnosti, které vyrábí oxid zinečnatý přímým způsobem, neodpovídaly, nemohla jsem tak zjistit bližší informace k této výrobě, uvádím zde jen blokové, zjednodušené schéma.

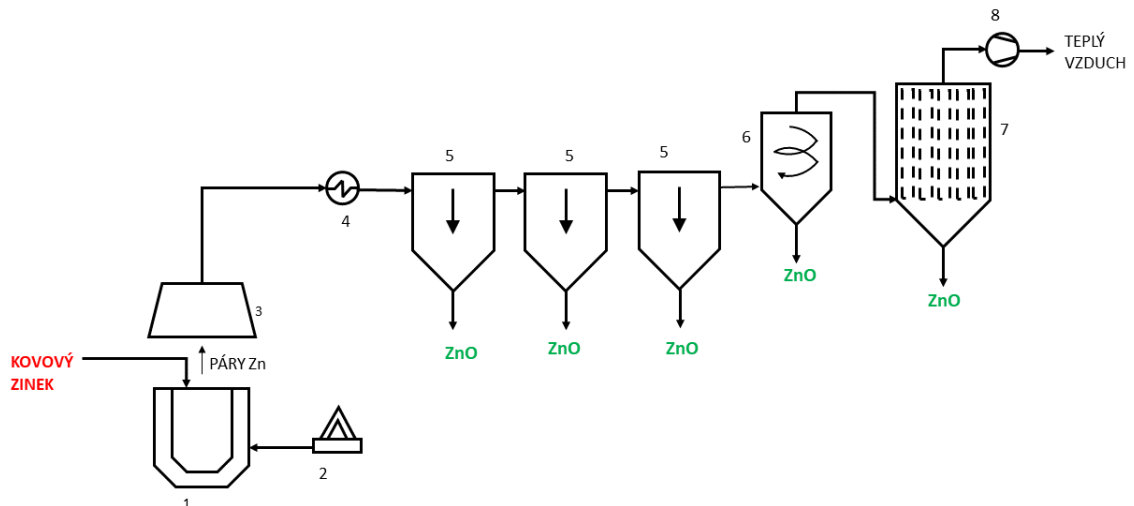


Obrázek 3.15 Schéma výroby zinkové běloby – nepřímá způsob (přímý ohřev v rotační peci)



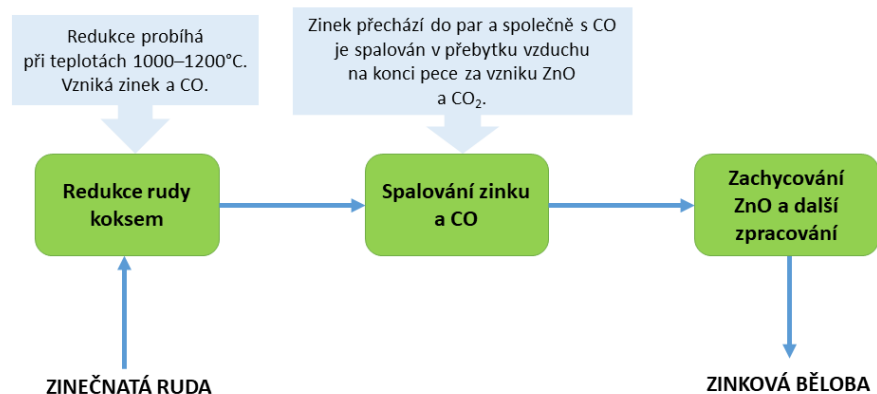
1. Rotační pec; 2. Spalovací kanál; 3. Usazovací komory; 4. Cyklon; 5. Rukávcový filtr; 6. Odsávací ventilátor

Obrázek 3.16 Technologické schéma výroby zinkové běloby – nepřímý způsob (přímý ohřev v rotační peci) [8]



1. Retortová pec; 2. Hořák; 3. Oxidační komora; 4. Výměník; 5. Usazovací komory; 6. Cyklon; 7. Rukávcový filtr; 8. Odsávací ventilátor

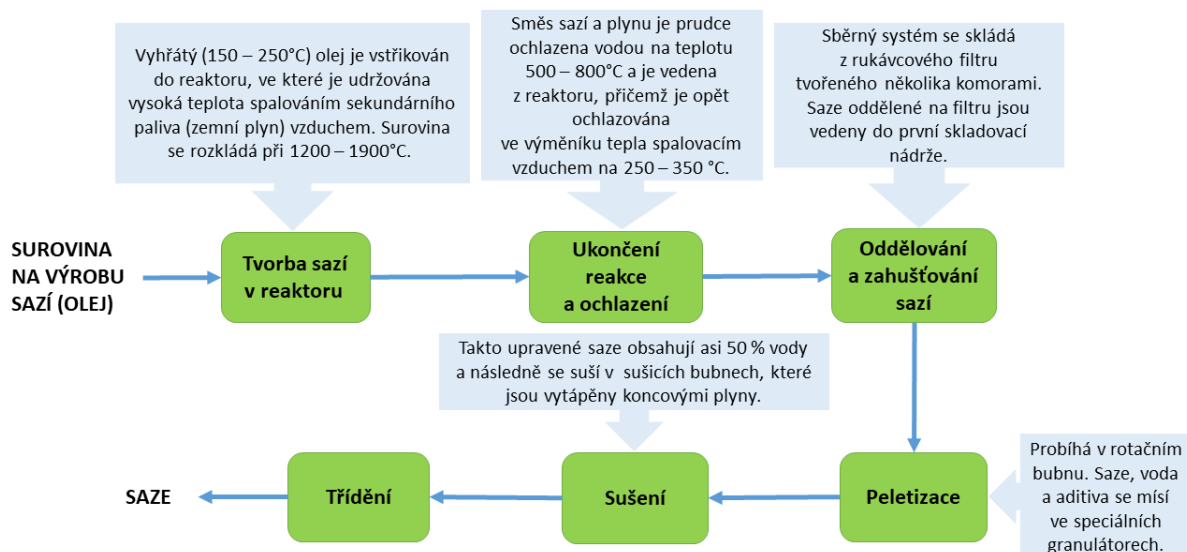
Obrázek 3.17 Technologické schéma výroby zinkové běloby – nepřímý způsob (francouzský)



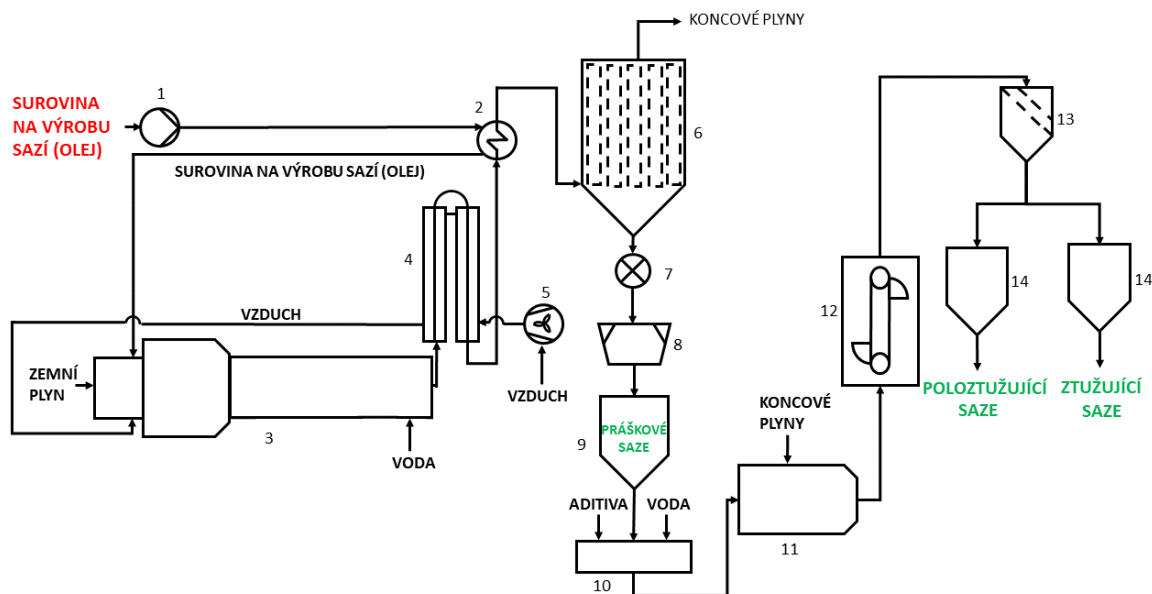
Obrázek 3.18 Schéma výroby zinkové běloby – přímý způsob (americký)

3.2.5 Saze

Zjistila jsem, že společnost CS CABOT, spol. s.r.o. (Cabot Corporation) a společnost Birla Carbon vyrábí saze retortovým postupem. Orion Engineered Carbons kromě retortového postupu používá ve svých evropských výrobních závodech ještě plynový, acetylenový a lampový způsob výroby.

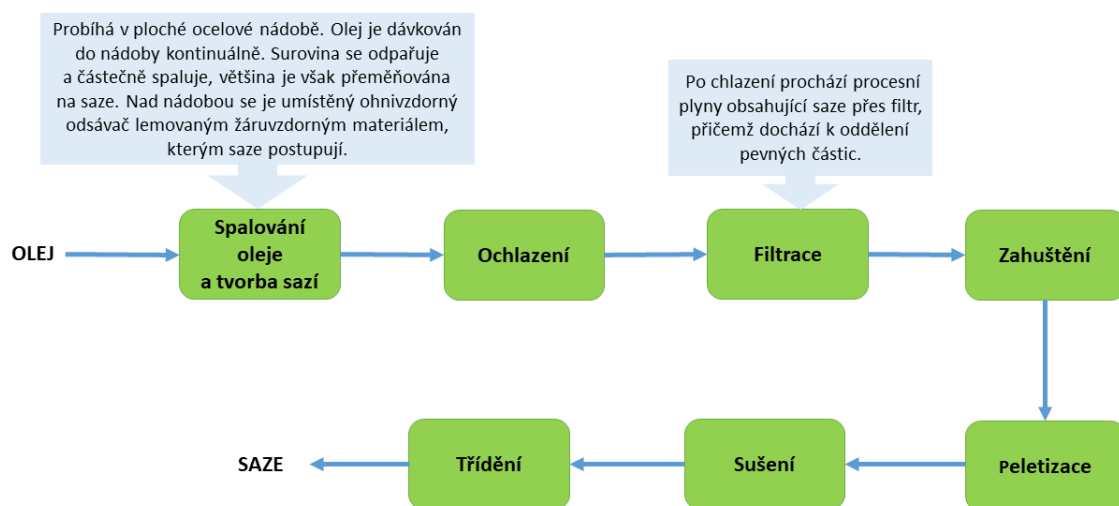


Obrázek 3.19 Schéma výroby sazí – retortový způsob výroby

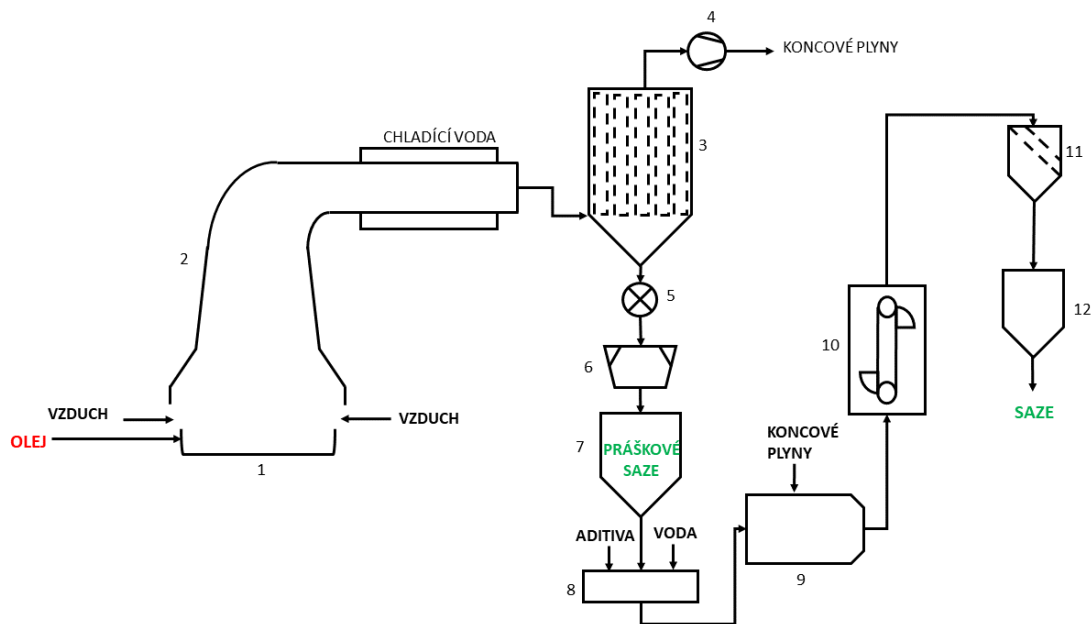


1. Čerpadlo; 2. Výměník; 3. Reaktor; 4. Výměník; 5. Ventilátor; 6. Rukávcový filtr;
7. Rotační podavač; 8. Mlýn; 9. Zahušťovací nádoba; 10. Granulátor; 11. Sušící buben;
12. Korečkový dopravník; 13. Třidič; 14. Silo

Obrázek 3.20 Technologické schéma výroby sazí – retortový způsob výroby

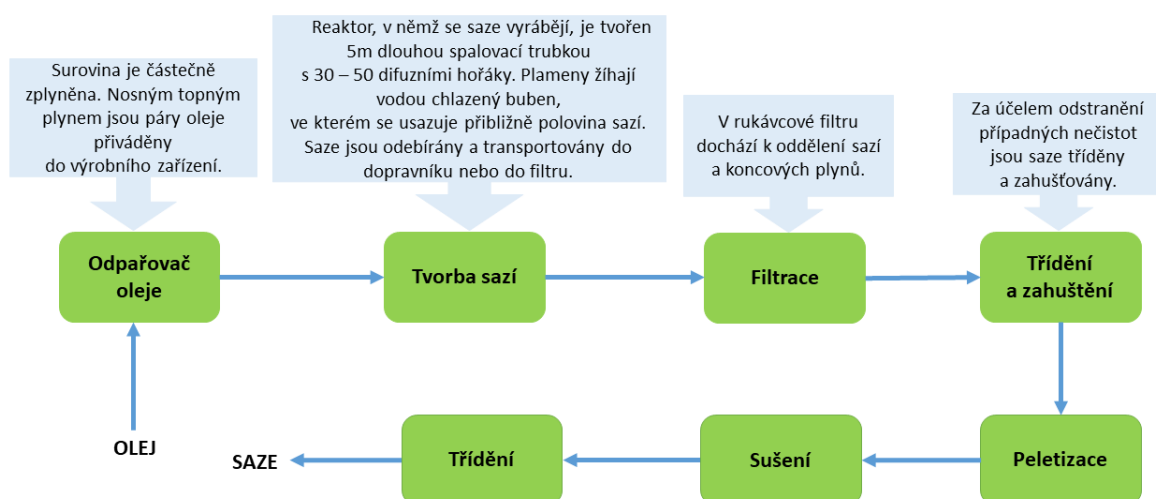


Obrázek 3.21 Schéma výroby sazí – lampový způsob výroby

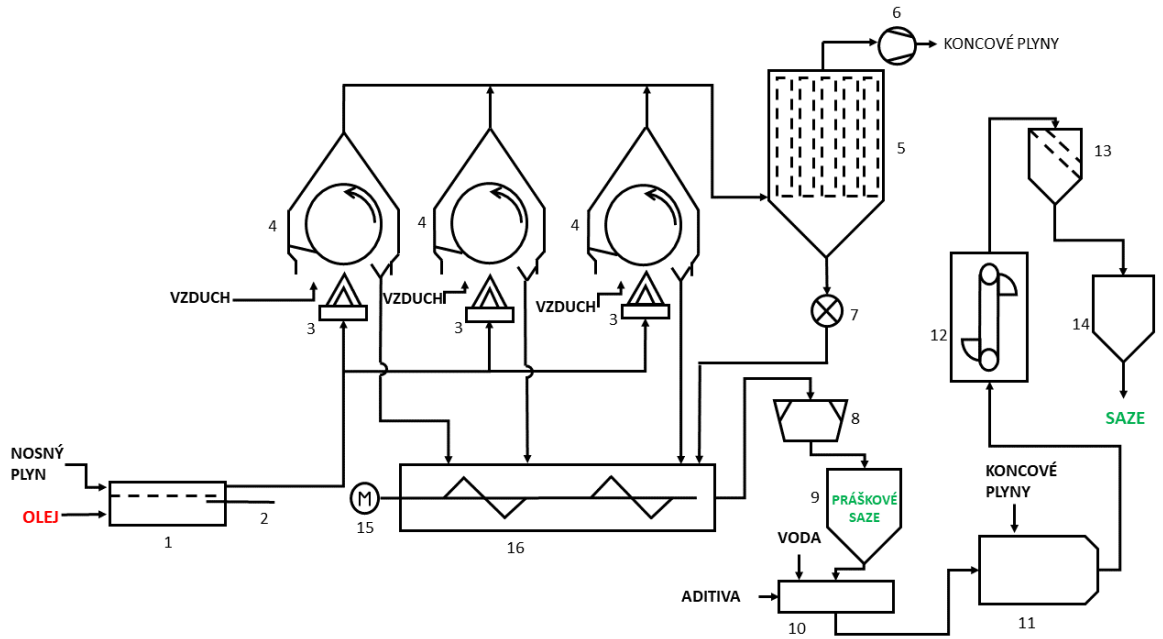


1. Nádoba s olejem; 2. Ohnivzdorný kouřovod; 3. Rukávcový filtr; 4. Kompresor; 5. Rotační podavač; 6. Mlýn; 7. Zahušťovací nádoba; 8. Granulátor; 9. Sušicí buben; 10. Korečkový dopravník; 11. Třidič; 12. Silo

Obrázek 3.22 Technologické schéma výroby sazí – lampový způsob výroby[41]

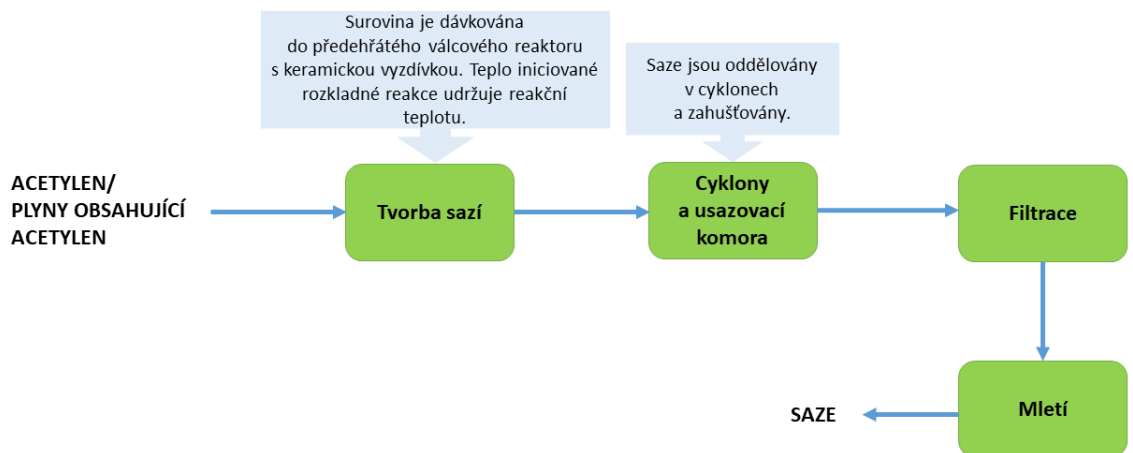


Obrázek 3.23 Schéma výroby sazí – plynový způsob výroby

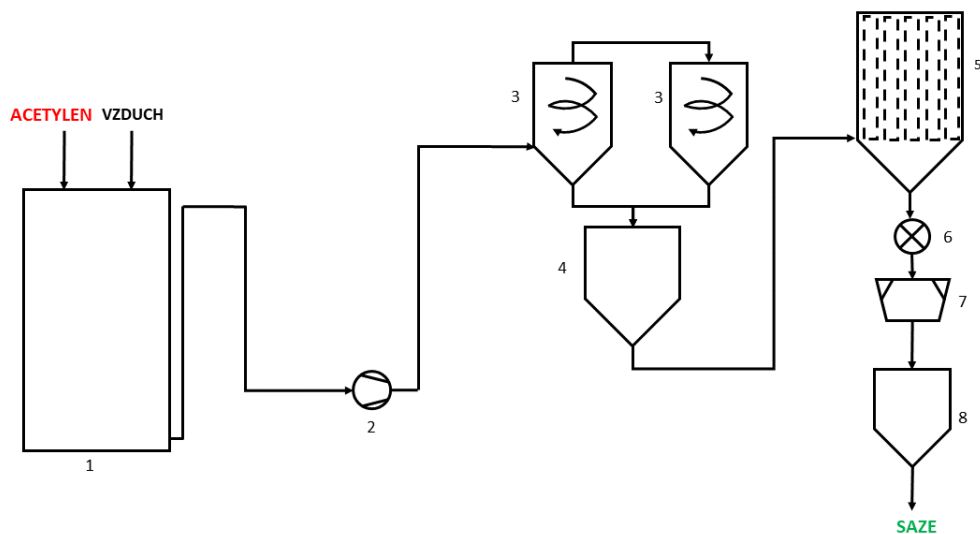


1. Odpařovač oleje;
2. Elektrický ohřev;
3. Hořák;
4. Reaktor s chladícím bubnem;
5. Rukávcový filtr;
6. Kompresor;
7. Rotační podavač;
8. Mlýn;
9. Zahušťovací nádoba;
10. Granulátor;
11. Sušící buben;
12. Korečkový dopravník;
13. Třídič;
14. Silo;
15. Motor;
16. Šnekový dopravník

Obrázek 3.24 Technologické schéma výroby sazí – plynový způsob výroby[41]



Obrázek 3.25 Schéma výroby sazí – acetylenový způsob výroby



1. Reaktor; 2. Kompresor; 3. Cyklon; 4. Zahušťovací nádoba; 5. Rukávcový filtr; 6. Rotační podavač; 7. Mlýn; 8. Silo

Obrázek 3.26 Technologické schéma výroby sazí – acetylenový způsob výroby[41]

3.3 ASOCIACE ZABÝVAJÍCÍ SE ANORGANICKÝMI PIGMENTY

V Evropě neexistuje asociace, která by se zabývala o pigmenty jako celek, působí zde jen asociace zaměřené na jeden konkrétní pigment.

3.3.1 České technologické centrum pro anorganické pigmenty a.s.

V roce 2004 vzniklo České technologické centrum pro anorganické pigmenty, jehož cílem bylo zrychlení přenosu nových poznatků techniky a vědy do praxe a také aplikační servis pro zákazníky.[44] V roce 2014 centrum ale zaniklo.[45] Centrum bylo dceřinou společností PRECHEZY a.s., podnikem, který je vedoucím představitelem výrobců anorganických pigmentů v České republice. Zabývalo se vývojem a výzkumem v odvětví výroby anorganických pigmentů a jejich následnou aplikací do nátěrových hmot, plastů, betonů, papíru nebo chemických vláken.[44] Soustředilo se na vývoj technologií výroby titanové běloby a jejich nových druhů či železitých pigmentů.[46] Zákazníci měli přístup k technickému a aplikačnímu servisu, který měl na starosti záležitosti týkající se aplikace pigmentů do stavebních hmot, matric, jejich dávkování, dopravu a skladování.[44]

3.3.2 Asociace výrobců nátěrových hmot ČR z.s.

Asociace výrobců nátěrových hmot České republiky je dobrovolné zájmové sdružení organizací, výrobců a výzkumných ústavů, které souvisí s výrobou surovin pro výrobu nátěrových hmot a samotnou výrobou nátěrových hmot. Asociace je členem Svazu chemického průmyslu České republiky. Za cíl si klade hájit a posazovat společné zájmy členů, zajišťovat spolupráci s orgány ve státní správě, koordinovat vzájemnou pomoc členských firem či představovat průmysl nátěrových hmot odborné ale i laické veřejnosti. Členem asociace je PRECHEZA a.s..[47]

3.3.3 Zinc oxide producers association (ZOPA)

ZOPA neboli Asociace výrobců oxidu zinečnatého je nekomerční organizace, která zastupuje evropský průmysl zinkové běloby. Sídli v Bruselu a je skupinou evropské větve Mezinárodní asociace zinku (IZA - International zinc association). Jejím posláním je reprezentovat a prosazovat evropské výrobce oxidu zinečnatého na ekonomické, vědecké a technické úrovni. Mezi její cíle patří například spolupracovat s Mezinárodní asociací zinku a dalších výrobců zinku, informovat a komunikovat s výrobcí, kteří nejsou členy asociace, zajišťovat kolování informací mezi členy, chránit evropský trh kontrolováním dovozu ze zemí třetího světa, sbírat a šířit statistická data o trhu ZnO. Mezi její členy patří například EverZinc, Grillo Werke-AG a Huta Oława.[48] Na webových stránkách také uvádí informace o oxidu zinečnatém, které jsem využila v teoretické části bakalářské práce, nebo novinky z průmyslu.

3.3.4 International Carbon Black Association (ICBA)

International Carbon Black Association neboli Mezinárodní asociace sazí je vědecká, nezisková korporace, která byla založena v roce 1977. Jejím cílem je sponzorovat, řídit a účastnit se výzkumů a analýz, které se týkají zdraví, bezpečnosti a environmentálních stránek produkce a používání sazí. Je řízena a spravována členy správní rady, kteří jsou jmenováni jednotlivými společnostmi, jež jsou jejími členy. Mezi tyto společnosti patří například Birla Carbon, Cabot Corporation nebo Orion Engineered Carbons.[49] Na webových stránkách jsou uvedeny základní informace o sazích, jejich výrobě a vlastnostech. Zabývají se také bezpečností a zdravotními riziky sazí.

3.3.5 Titanium Dioxide Manufacturers Association (TDMA)

Titanium Dioxide Manufacturers Association (Asociace výrobců oxidu titaničitého) je nezisková organizace, která nemá žádnou obchodní funkci. TDMA reprezentuje v Evropě nejvýznamnější výrobce TiO_2 a jedná jako jejich zástupce už od roku 1974. Prosazuje a obhajuje přínos používání TiO_2 ve všech vhodných aplikacích tím, že přináší důkazy o jeho bezpečnosti a účinnosti. Mezi její členy patří PRECHEZA a.s., Cinkarna Celje d.d., KRONOS Worldwide, Inc. a Venator.[50]

Na svých webových stránkách uvádí informace týkající se vlastností, použití, či bezpečnosti titanové běloby.

4 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo vypracovat rešerši, jejíž tématem jsou průmyslové výroby anorganických pigmentů, a to titanové běloby, chromových zelení, železitých pigmentů, zinkové běloby a sazí. Vyhledat, které evropské chemické závody tyto produkty vyrábí, z jakých surovin, jakými postupy a v jakých množstvích. Vytvořit technologická schémata daných výrob a srozumitelně je popsat.

V teoretické části jsem provedla literární rešerši této problematiky. Popsala jsem základní vlastnosti, použití a nejrozšířenější výrobní postupy u vybraných anorganických pigmentů.

V praktické části bakalářské práce jsem se pak zaměřila vždy alespoň na 3 nejvýznamnější výrobce těchto produktů v Evropě, které jsem elektronickou formou kontaktovala, abych získala data týkající se technologiích, výrobních kapacit a použitých surovin. Celkem jsem oslovila 14 společností, buďto formou e-mailu, nebo přes kontaktní formu na jejich webových stránkách. Jmenovitě to jsou PRECHEZA a.s., Cinkarna Celje d.d., Venator, Cabot Corporation, KRONOS Worldwide, Inc., Orion Engineered Carbons, Birla Carbons, LANXESS, Elementis, SlovZink, a.s., EverZinc, Grillo-Werke AG, Huta Oława a Wiehart. Neodpovědělo mi však 7 z nich, konkrétně Venator, KRONOS, Elementis, EverZinc, Grillo-Werke AG, Huta Oława a Wiehart. Společnost LANXESS mi v e-mailu sdělila, že mi mnou požadované informace poskytnout nemůže. Z tohoto důvodu jsem veškeré informace o ročních kapacitách, surovinách a způsobech výroby čerpala z webových stránek těchto chemických závodů, pokud na nich byly uvedeny. Jelikož firma Wiehart, vyrábějící ZnO, na svých webových stránkách nemá téměř žádné informace, nezahrnovala jsem ji do praktické části bakalářské práce. Společnost Orion Engineered Carbons, která má veškeré veřejnosti sdělitelné informace uvedené na webových stránkách, informace o roční produkci a bližší popis výroby neposkytuje. Se zástupcem společnosti jsem však vedla online konzultaci, při které mi sdělil bližší informace k výrobě, nemohl ale zacházet příliš do detailů. Setkala jsem se tak i s kladnou reakcí a ochotou mi pomoci, kdy jsem mohla vytvořená schémata zkonzultovat s odborníky, kteří v tomto oboru pracují. A to výrobu sazí s panem RNDr. Jaroslavem Těžkým (CS CABOT, spol. s r.o.) a se zástupcem společnosti Orion Engineered Carbons. S Ing. Michalem Ondráčkem Ph.D. (PRECHEZA a.s.) jsem konzultovala technologická schémata výroby železitých pigmentů a s Mgr. Davidem Smolou (PRECHEZA a.s.) schémata výroby titanové běloby. RNDr. Pavol Suchánek

(SlovZink, a.s.) mi byl nápomocný při tvorbě technologických schémat výroby zinkové běloby.

K tvorbě schémat jsem používala program PowerPoint. Výsledkem jsou zjednodušená schémata s komentářem a technologická, sestavená z technologických značek.

Podařilo se mi získat vzorky jednotlivých pigmentů, konkrétně titanové běloby vyrobené v PRECHEZA a.s., oxidu zinečnatého ze společnosti SlovZink, a.s., sazí z CS CABOT, spol. s.r.o., oxidu chromitého a železitých pigmentů (žlutá, černá, hnědá, oranžová, 3 odstíny červené) ze společnosti PRECHEZA a.s.. Tyto vzorky mohou sloužit pro praktickou ukázkou ve výuce a přiblížit tak studentům svět pigmentů.

Jako součást bakalářské práce jsem také vytvořila prezentaci, která obsahuje 88 snímků. Obsah prezentace tvoří základní informace o pigmentech. Ke každému pigmentu jsou uvedeny jeho vlastnosti, použití a způsoby výroby. Dále také technologická a bloková schémata výrob, doplněná o komentář a animace, a přehled společností, které tyto pigmenty vyrábí. Prezentace může být využita jako podpůrný materiál při výuce průmyslové chemie.

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] HONZA, J. a A. MAREČEK. *Chemie pro čtyřletá gymnázia. 2. díl*. Brno: Proton, 2014. ISBN 978-80-902402-5-4.
- [2] ČIPERA, J. et al. *Chemie: pro I. ročník gymnázií*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1977.
- [3] FLEMR, V. a B. DUŠEK. *Chemie I: (obecná a anorganická): pro gymnázia*. Praha: SPN, 2007. ISBN 978-80-7235-369-9.
- [4] EISNER, W. et al. *Chemie pro střední školy 1a*. Praha: Scientia, 1996. ISBN 80-7183-043-7.
- [5] EISNER, W. *Chemie pro střední školy 2a*. Praha: Scientia, 1997. ISBN 80-7183-078-X.
- [6] KIZLINK, J. *Technologie chemických látek a jejich použití*. V Brně: Vutium, 2011. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [7] HOVORKA, F. *Technologie chemických látek*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005. ISBN 80-7080-588-9.
- [8] LHOTKA, M. a kol. *Úvod do anorganické technologie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-841-2.
- [9] ŠOLC, Z. a M. TROJAN. *Speciální anorganické pigmenty I*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1987.
- [10] ŠULCOVÁ, P. a Ž. DOHNALOVÁ. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.
- [11] ŠULCOVÁ, P. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-057-6.
- [12] ROŽAN, J. a O. VANÍČEK. *Pigmenty práškové barvy*. Praha: SNTL, 1959.
- [13] TROJAN, M., P. KALENDA a Z. ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů: Určeno pro posl. VŠCHT v Pardubicích*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-85113-39-2.
- [14] Anatas. [online]. [cit. 2021-04-13]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-213.html>
- [15] TDMA. *What is titanium dioxide*. [online]. [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: <https://tdma.info/what-is-titanium-dioxide/>
- [16] ŠIMŮNKOVÁ, E. a T. BAYEROVÁ. *Pigmenty*. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek - STOP, 1999. ISBN 80-902668-1-9.
- [17] SWILER D. R. Pigments, Inorganic. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. [online]. [2021-04-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/0471238961.0914151814152215.a01>
- [18] BUXBAUM, G., ed. a G. PFAFF, ed. *Industrial inorganic pigments*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 978-3-527-30363-2.

- [19] BENVENUTO, M. A. *Industrial inorganic chemistry*. Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co., 2015. ISBN 978-3-11-033032-8.
- [20] AUER M. et al. Pigments, Inorganic, 2. White Pigments. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [online]. [cit. 2021-04-22] Dostupné z: https://doi.org/10.1002/14356007.n20_n01.pub2
- [21] BUXBAUM, G., ed. *Industrial inorganic pigments*. Weinheim: VCH, 1993. ISBN 1-56081-810-7.
- [22] BÜCHEL, K. H., H.-H. MORETTO a P. WODITSCH. *Industrial inorganic chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. ISBN 978-3-527-29849-5.
- [23] Precheza. [online]. [cit. 2021-05-01]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/>
- [24] CEFF. *E 172 Oxidy a hydroxidy železa ((Železitá žlut, červen a čern, Cl pigment žlutý 42 a 43, červený 101 a černý 11)*. [online]. [cit. 2021-05-20]. Dostupné z: <https://www.ceff.info/cz/additives/detail/38?seo=e-172>
- [25] MOEZZI, A., A. M. MCDONAGH, M. B. CORTIE. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. In: *Chemical Engineering. Journal*. [online]. [2021-05-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
- [26] DUCHÁČEK, V. a Z. HRDLIČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [27] MARIAN, B. Reportáž o surovinách – ilmenit. In: *Nov. zaměstnanců společnosti PRECHEZA a.s., ČLEN KONCERNU AGROFERT Rep.*, 2020, [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: https://www.precheza.cz/getmedia/21947a3d-383f-4397-9fc3-8f8bacea145a/Noviny_4_2020_screen_OFICIAL.pdf.aspx?ext=.pdf
- [28] ONDRÁČEK M. a M. Fiala. Nákup železitých pigmentů. In: *Nov. zaměstnanců společnosti PRECHEZA a.s., ČLEN KONCERNU AGROFERT*, 2020, [online]. [cit. 2021-04-20] Dostupné z: https://www.precheza.cz/getmedia/11b727a3-0de7-4aeb-affa-4971d5822044/novinyPrecheza_2020_1.pdf.aspx?ext=.pdf
- [29] KRONOS. [online]. [cit. 2021-05-01]. Dostupné z: <https://kronostio2.com/en/>.
- [30] KRONOS. *Sulfate process*. [online]. [cit. 2021-05-19]. Dostupné z: <https://kronostio2.com/en/about-tio2/sulfate-process>
- [31] KRONOS. *Chloride process*. [online]. [cit. 2021-05-19]. Dostupné z: <https://kronostio2.com/en/about-tio2/chloride-process>
- [32] Cinkarna. [online]. [cit. 2021-05-01]. Dostupné z: <https://www.cinkarna.si/en/>
- [33] Venator. [online]. [cit. 2021-05-01]. Dostupné z: <https://www.venatorcorp.com/>
- [34] LANXESS. [online]. [cit. 2021-05-01]. Dostupné z: <https://lanxess.com/>
- [35] ELEMENTIS. [online]. [cit. 2021-05-01]. Dostupné z: <https://www.elementis.com/>
- [36] Slovzink. [online]. [cit. 2021-05-01]. Dostupné z: <https://slovzink.sk/>
- [37] Huta Olawa. [online]. [cit. 2021-05-13]. Dostupné z: <http://hutaolawa.pl/pl/index.html>

- [38] EverZinc. [online]. [cit. 2021-05-01]. Dostupné z: <https://www.everzinc.com/en/>
- [39] Grillo. [online]. [cit. 2021-05-01]. Dostupné z: <https://grillo.de/?lang=en>
- [40] CABOT. [online]. [cit. 2021-05-02]. Dostupné z: <https://www.cabotcorp.com/>
- [41] Orion Engineered Carbons. [online]. [cit. 2021-05-02]. Dostupné z: https://www.orioncarbons.com/index_en.php
- [42] BIRLA CARBON. [online]. [cit. 2021-05-02]. Dostupné z: <https://www.birlacarbon.com/>
- [43] “BIRLACARBON. *How carbon black is made*. [online]. [cit. 2021-05-14]. Dostupné z: <https://sustainability.birlacarbon.com/our-product/how-carbon-black-is-made.html>
- [44] GRAFEN.CZ. *České Technologické centrum pro anorganické pigmenty a.s.* [online]. [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: <https://www.grafen.cz/katalog-firem?pid=30&sid=186:Ceske-technologicke-centrum-pro-anorganicke-pigmenty-as>
- [45] Kurzycz. *České technologické centrum pro anorganické pigmenty a.s. v likvidaci-obchodní rejstřík, úplný výpis*. [online]. [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: <https://rejstrik-firem.kurzy.cz/rejstrik-firem/DO-26834839-ceske-technologicke-centrum-pro-anorganicke-pigmenty-a-s-v-likvidaci/>
- [46] Nanotechnologie.cz. *České technologické centrum pro anorganické pigmenty a.s.* [online]. [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: <http://www.nanotechnologie.cz/view.php?cislocclanku=2007080126&unvisible=1>
- [47] Asociace výrobců nátěrových hmot ČR z. s.. [online]. [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: <https://avnh.cz/kdo-jsme/>
- [48] ZOPA. [online]. [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: <https://www.zopa.org/about-zopa/>
- [49] ICBA. [online]. [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: <http://www.carbon-black.org/index.php/about-icba>
- [50] TDMA. [online]. [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: <https://tdma.info/about-tdma/>
- [51] Rutile. [online]. [cit. 2021-04-13]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-3486.html>