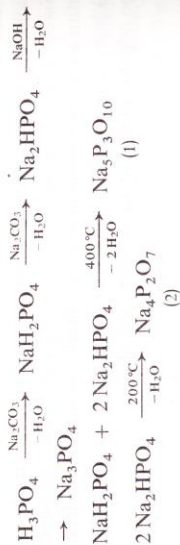


kondenzované fosfáty, hlavně *trifosforečnan sodný* (1) a *difosforečnan sodný* (2). Princip jejich výroby naznačuje schéma



KONTROLNÍ OTÁZKY A ÚLOHY

258. Porovnejte výrobu fosforu s výrobou železa – uveďte podobnosti a rozdíly. Jaké jsou rozdíly ve vlastnostech a užití fosforu bílého a červeného?
259. Vypočítejte minimální množství tuhých odpadů při výrobě 1 t 100%/ni kyseliny fosforečné z tétož přírodního fosfátu, a to jednak způsobem označovaným jako termický, jednak způsobem extrakčním. Proč se H_3PO_4 vyrábí oběma těmito způsoby?
260. Co by se stalo, kdyby se při výrobě samotného oxidu fosforečného omylem použil přímo okolní vzduch, např. o relativní vlhkosti 70 % při 20 °C? Důsledky ověřte výpočtem. (Na 1 t fosforu se potřebuje asi 15 000 m³ vzduchu, chybějící další potřebný údaj naleznete sami)
261. Které suroviny jsou potřebné k výrobě difosforečnanu a trifosforečnanu sodného? Jak a proč se tyto soli vyrábějí?
262. Znáte některé organické sloučeniny fosforu? (Viz pesticidy.)

3.6 VÝZNAMNÉ HALOGENY A JEJICH ANORGANICKÉ SLOUČENINY

Z halogenů je základní chemikálií pouze *chlor* (světová výroba kolem 30 miliónů t ročně), jako středotonažní lze uvést *fluorovodík* (výroba nejméně 30krát menší; samotný fluor se pro „nezvládnutelnou“ reaktivitu téměř nepoužívá). Spotřeba *bromu* (nemluvě již o jodu) se omezuje jen na výrobu speciální (výroba bromu je nejméně 100krát a výroba jodu 1000krát menší než chloru). Souvisí to jednak s různou dostupností, a tím cenou daných halogenů (od chloru k jodu je zvýšení ceny téměř 100násobné), jednak s přirozenými vlastnostmi a použitelností jednotlivých halogenderivátů.

182

3.6.1 Chlor a jeho sloučeniny

Chlor

Chlor je toxický nehořlavý nazelenalý plyn vyznačující se typickým zápachem a dráždivými účinky. Používá se v místě výroby plynný nebo předem zkapalněný. Mimo závod se vždy dodává zkapalněný (v tlakových ocelových lahvích nebo cisternách) pod tlakem kolem 0,7 MPa při obvyklé teplotě.

Nejvíce chloru se spotřebovává k výrobě organických chlorovaných látek (viz odd. 3.13), dále k bělení buničiny (odd. 2.6.2) a k dezinfekci pitné vody. V anorganických výroбах se z chloru vyrábí hlavně čistá kyselina chlorovodíková a různé chloridy kyselin (COCl_2 , SO_2Cl_2 , PCl_3 , POCl_3 , PSCl_3 at.) nebo kovů (např. bezvodé AlCl_3 a TiCl_4 jako katalyzátory).

Výroba chloru. Chlor se běžně vyrábí *elektrolýzou* vodných roztoků přírodního chloridu sodného. Rovnocenným produktem je hydroxid sodný, dále i vodík (je rovněž plně využíván, zde však představuje spíše vedlejší produkt). Reakci lze vyjádřit sumární rovnicí



Podstatu elektrolytických pochodů a zákonů znáte již z předchozí výuky. Víte tedy, že tyto děje se uplatňují v roztocích látek schopných vést stejnosměrný elektrický proud, dodávaný dvěma elektrodami – kladnou *anodou* (kam směřují anionty předávající elektron, čímž se oxidují) a zápornou *kathodou* (kde vylučující se kationty elektron přijímají a tím se redukují). Tyto primární elektrochemické děje bývají doprovázeny následnými reakcemi čisté chemicky-mi.

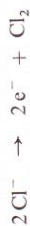
Vylučování zmíněných iontů vyžaduje určité rozkladné napětí, které by se mělo rovnat tzv. rovnovážnému napětí (kdy začíná teoreticky probíhat elektrolytická reakce). V praxi se však často uplatňují různé jevy, které skutečné potřebné napětí zvyšují, hovoříme zde pak o určitém „přepětí“ u příslušného iontu (nebo prvku). To na straně jedné zvětšuje spotřebu elektrického proudu, na straně druhé umožňuje určité modifikace v uspořádání a vedení elektrolyz. ve prospěch určité z několika možných reakcí (např. vhodnou kombinací materiálů obou elektrod, různých kovů nebo grafitu apod.).

Rozkladné napětí pro NaCl je teoreticky 2,18 V (je dáno součtem potenciálů $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$ a $\text{H}_2/2\text{H}^+ = 0,82 \text{ V}$), ve skutečnosti se zvyšuje o specifické přepětí na elektrodách asi na 2,3 V, dále též o ztráty (způsobené odporem, tj. rezistancí, a vedlejšími reakcemi). Používá se proto napětí 4 až 4,2 V pro rtuťové a 3,5 až 4 V pro diafragmové elektrolyzéry. K roz-

183

kladu 1 mol NaCl je podle Faradayova zákona zapotřebí 96 500 C, teoretická spotřeba tedy činí (2,18.96 500) W s, ve skutečnosti však např. (4,2.96 500) W s. Energetický rozdíl se tu projevuje většinou ve formě tepla.

Průmyslové elektrolyzéry pro výrobu chloru z NaCl jsou uzavřená dlouhá vanová zařízení naplněná roztoky NaCl (vstupní koncentrace NaCl kolém 300 g l⁻¹), do něhož jsou zavedeny elektrody (obr. 28). Používají se elektrolyzéry dvojího druhu, lišící se od sebe jednak způsobem oddělení anodového prostoru, kde dochází k vylučování a oxidaci chloridových iontů na plynný chlor



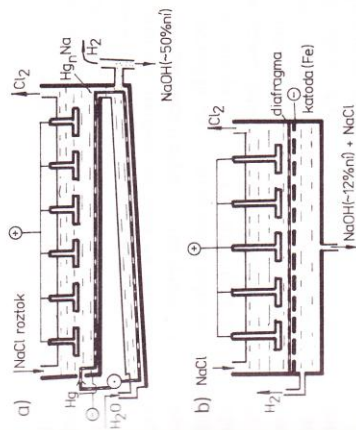
Tabulka 20. Srovnání elektrolyzy NaCl ve rtuťových a diafragmových elektrolyzerech

Typ elektrolyzéry	rtuťový ¹⁾	diafragmový
Rozložený NaCl	16	50
Koncentrace získaného roztoku NaOH	12 (+ 15 % NaCl)	50 až 65
Anoda	graftovaná ²⁾	graftovaná ²⁾
Katoda	protékající Hg	Fe
Ion vylučovaný na katodě	Na ⁺	H ⁺
Místo vzniku NaOH a H ₂	mimo elektrolyzer	přímě v elektrolyzéro
Napětí	4 až 4,5 (V)	3,5 až 4
Hustota elektrického proudu	až 5 (kA m ⁻²)	až 1,5
Příkon	až 300 (kA)	až 50
Spotřeba elektrické energie na 1 t vyrobeného NaOH	2800 až 3400 (kWh t ⁻¹)	2400 až 2900
Spotřeba páry na 1 t vyrobeného NaOH	0,25 (t t ⁻¹)	6,5
Proudový výtěžek	95 (%)	96
Spotřeba NaCl na 1 t vyrobeného NaOH	asi 1,6 (t t ⁻¹)	asi 1,6
Spotřeba materiálu anody na 1 t vyrobeného NaOH	asi 4 (kg t ⁻¹)	asi 4
Zirátý rtuť při výrobě 1 t vyrobeného NaOH	asi 0,3 (kg t ⁻¹)	—
Spotřeba diafragmy za 300 dní provozu	—	1 až 3 výměny

¹⁾ V ČSSR se výhradně používá tento typ a i v zahraničí dosud převažuje.

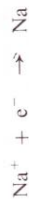
²⁾ Nejnovější kovové anody (titanové s povlakem z platiny aj.) jsou výhodnější, protože neubývají a nemusí se korigovat jejich nastavení.

jednak dějí a reakcemi v katodovém prostoru, kde se vylučuje na elektrodě buď sodík (tzv. rtuťové elektrolyzéry), nebo vodík (diafragmové elektrolyzéry). Zatímco tedy vzniklý chlor se u obou druhů elektrolyzérů odvádí z anodového prostoru, další děje závislé již na řešení v příslušném elektrolyzéro. Z obou druhů si nejdříve všimneme tzv. elektrolyzéro rtuťového (v ČSSR je dosud výhradně používán); celková výroba tří závodů je kolém 400 000 t chloru ročně). Typické parametry elektrolyzérů uvádí tab. 20.

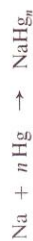


obr. 28. Elektrolyza vodných roztoků NaCl
a) rtuťový elektrolyzér,
b) diafragmový elektrolyzér

Rtuťové elektrolyzéry pracují tzv. *amalgámovou metodou*. Princip spočívá v tom, že se jako katoda používá kapalný kov — rtuť, která ve slabé vrstvě (asi 3 mm) samospádem protéká po dně mírně nakloněného elektrolyzéro (obr. 28) rychlostí asi 0,2 m s⁻¹. Na tomto kovu má menší rozkladné napětí NaCl než H₂O, tj. oproti Na⁺ má H⁺ z vody (H₂O ⇌ H⁺ + OH⁻) vysoké přepětí, na rtuťi se tedy vylučuje přednostně



který se rtuťi ihned tvoří kapalnou slitinou — sodný amalgám s malým obsahem (0,3 hmotn. %) sodíku:



Tento amalgám je v prostředí roztoků NaCl v elektrolyzáru stálý. Odtud se odvádí do *rozkladného žlabu* s grafitovými rošty naplněného vodou, kde dochází k rozkladu v podstatě opět elektrochemické povahy. Vlivem grafitu se totiž snižuje vodíkové přepětí na rtuti, a tím se usnadňuje rozklad amalgámu ve smyslu rovnice:



Vzniklý roztok NaOH bývá obvykle asi 50%ní (dosazitelny je až 65%ní), odvádí se k přímému použití nebo k zahuštění až na tuhý bezvodý NaOH (viz odd. 3.7). Plyný vodík obsahující stopy rtuti se odvádí do čištění. Rtuť uvolněná z amalgámu se vrací znovu do elektrolyzáru.

Chloridové ionty se vylučují a oxidují na *chlor* na anodách z grafitu (po roce 1970), popř. na jiných anodách (viz poznámku u tab. 20). Z elektrolyzáru odcházející vlhký, v průměru asi 95%ní chlor se ochladí (z přibližně 80 °C na maximálně 12 °C; již při asi 10 °C vzniká totiž tuhý hydrát $\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, který by mohl ucpat potrubí) a vysuší průtokem koncentrovanou kyselinou sírovou. Používá se buď přímo v místě výroby, nebo se okamžitě ochlazením na asi -30 °C za tlaku kolem 0,3 MPa. Zkapalnění je poměrně snadné (neboť kritická teplota je vysoká, 146 °C), získá se chlor asi 99,5%ní, vhodný ke chloracím i k přepravě.

Úprava vstupního roztoku NaCl. Do elektrolyzáru se nepřetříté přivádí čerstvý asi 30%ní roztok chloridu sodného. Tento roztok se připravuje z vyčerpaných (asi 25%ních) roztoků NaCl odtékajících nepřetříté z elektrolyzáru. K nim se přidá tuhý NaClk dosycením na vstupní koncentraci a po jeho rozpouštění se roztok (tzv. *solanka*) zbavuje příměsí ze suroviny, které by při elektrolyze vadily. Jde o rozpuštěné soli Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} apod., které se přidávkem Na_2CO_3 nebo NaOH převedou na nerozpustné uhličitany nebo hydroxidy, které se po sedimentaci odfiltrují. Pokud jsou v surovině též sírany, je nutné je rovněž odstranit (sražením přidávkem BaCl_2). *Diafragmové elektrolyzáry.* Možnosti vzájemného míšení produktů z anodového a katodového prostoru (které by vedlo k přímé chemické reakci chloru s NaOH, popř. s H_2) je zabráněno vhodnou přepážkou – *diafragmou* (azbestovou, nebo nověji iontově výměnnou membránou). Ta zabránuje prostupu plynů, propouští však ionty. V diafragmových elektrolyzárech se používá železná katoda, na které se vylučuje přednostně

vodík rozkladem vody (rozkladné napětí vodíku je na elektrodě z železa menší než pro sodík z NaCl), tedy



Atomární vodík tvoří ihned molekulu H_2 , a vodík se z prostoru katody odvádí. Zbývající ionty HO^- (z vody) tu pak následnou – již chemickou – reakcí tvoří s přítomnými ionty Na^+ (z NaCl) hydroxid sodný



Zředěný roztok NaOH je nutno odpařením koncentrovat (popř. až na tuhý hydroxid). Jedním průchodem elektrolyzárem se rozloží asi polovina výchozího NaCl, tedy podstatně více než u rtuťového. Zbylý roztok se vede k oddělení rozpuštěné části chloru a k dosycení novým chloridem sodným (obdobně jako u rtuťových elektrolyzáru).

Porovnání obou typů elektrolyzáru. Rtuťové elektrolyzáry pro výrobu Cl_2 a NaOH (a H_2) produkují čistší a mnohem koncentrovanější roztoky NaOH než diafragmové (viz tab. 20). Tím šetří energii nutnou pro zahušťování jen asi 12%ních roztoků u postupu diafragmového, kde je navíc přítomno v roztoci až 15 % NaCl. NaCl se musí odstraňovat zahušťováním roztoků a odlučováním krystalizujícího NaCl. Avšak i takto získané 50%ní roztoky NaOH obsahují pak ještě asi 1 % NaCl a též kolem 0,1 % NaClO_3 , což vylučuje použití pro výrobu viskózných vláken, v ostatních výrobcích však obvykle nevedí. Proti rtuťovým elektrolyzárum vyvstaly námitky v souvislosti se vzrůstem nároků na ochranu životního prostředí, vzhledem k toxicitě rtuti a jejím ztrátám během provozu (tab. 20). Vodík z rtuťových elektrolyzáru se nesmí využívat v potravinářské výrobě. Ve vlastních technicko-ekonomických ukazatelích se zásadnější rozdíly nejví (u rtuťových elektrolyzáru) je o něco větší měrná spotřeba proudu, u diafragmového zase páry).

Chlornany, chlorchlornany, chlornany

Chlornan sodný (NaClO) se používá k bělení textilních a papírenských vláken. *Chlornan vápenatý* je levným a spolehlivým dezinfekčním prostředkem. Oba chlornany se dnes obvykle vyrábějí z příslušných hydroxidů a odpadního chloru (tj. směsi chloru s určitým podílem vzduchu,