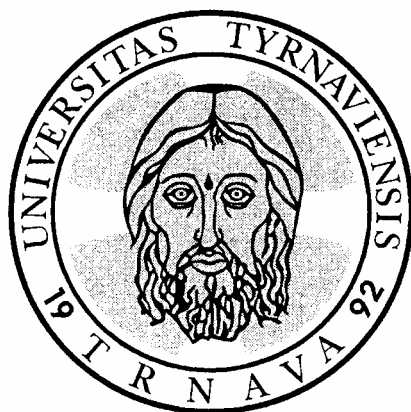


VYSOKOŠKOLSKÉ SKRIPTÁ

Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity



Mária Linkešová, Ivona Paveleková

VYBRANÉ KAPITOLY Z CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLÓGIE

2007

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

Recenzenti: Doc. Ing. Miroslav Serátor, CSc.

Doc. Ing. Ján Reguli, CSc.

Text neprešiel jazykovou úpravou.

Za odbornú stránku týchto vysokoškolských skrípt zodpovedajú autorky.

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

ISBN 978-80-8082-170-8

EAN 9788080821715

1 Úvod

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

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

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

Autorky

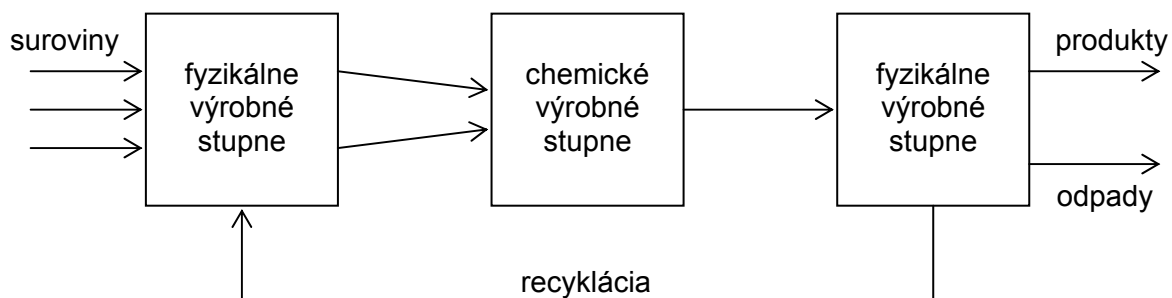
2 Predmet chemickej technológie

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

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

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

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



Obr. 1. Všeobecná schéma chemického výrobného procesu

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

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

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

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

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

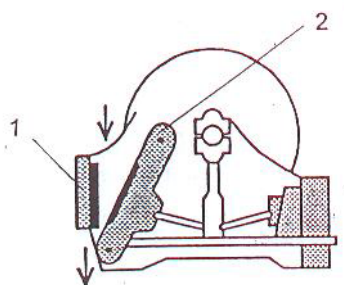
- *mechanické operácie*, pri ktorých je potrebná len mechanická energia, alebo sa pri nich využívajú gravitačné, prípadne odstredivé sily (napr. drvenie a mletie, triedenie podľa veľkosti zrna, doprava a skladovanie, filtrácia, odstred'ovanie, sedimentácia),
- *tepelné operácie*, pri ktorých nastáva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

3.1.1 Spracovanie tuhých látok

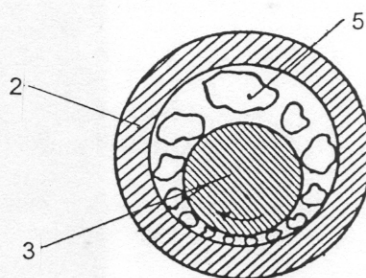
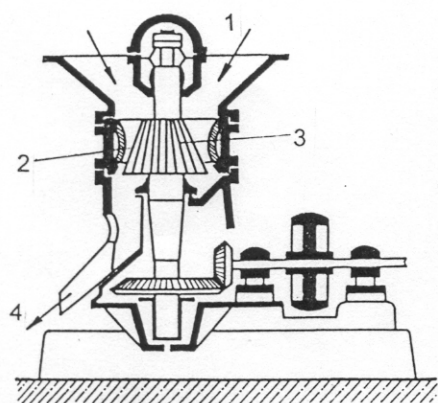
Pri rozmeľňovacích operáciách sa využívajú tri druhy síl:

- Čeľusťový drvič* (obr. 2) slúži na hrubé a stredné drvenie tvrdých a nelepivých materiálov. Materiál sa drví tlakom a nárazmi medzi dvoma oceľovými platňami (čeľusťami), z ktorých jedna je pevná a druhá pohyblivá. Pohyblivá čeľusť sa k pevnej striedavo približuje a vzdďľľuje a drvený materiál sa postupne prepadďľva do zužujúceho sa priestoru medzi nimi. Výsledná veľkosť zrna je danďľ šírkou štrbiny tvorenej spodnďľmi hranami čeľustí, ktorá sa dďľ podľa potreby nastaviť.

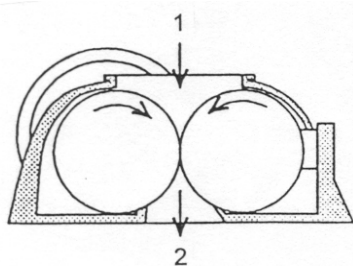
Na jemnejšie drvenie je určené zariadenie s väčším výkonom nazvané *kuželový drvič* (obr. 3). Skladá sa z dvoch zrezaných kužeľov, z ktorých väčší je dutý, nepohyblivý a je otočený užším koncom nadol. Menší je plný, smeruje užším koncom nahor a otáča sa okolo osi, ktorá je excentrická voči osi väčšieho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



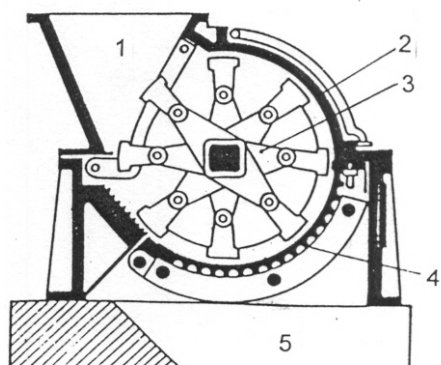
Obr. 2. Čelust'ový drvič
1 pevná čel'ust', 2 pohyblivá čel'ust'



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



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



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

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

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

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

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

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

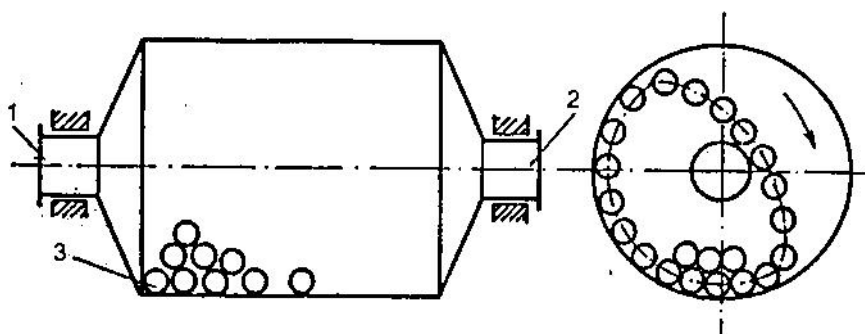
Ďalšou často používanou mechanickou operáciou je *triedenie*. Obvykle nasleduje bezprostredne po mletí a vtedy má za cieľ rozdelenie materiálu na podiely s približne rovnakou veľkosťou zrna, alebo slúži na oddelenie odlišného druhu materiálu (napr. kovových častíc od nekovových).

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

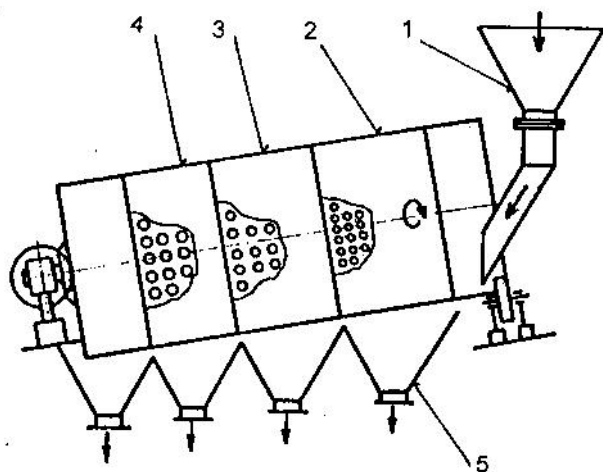
Bubnový triedič (obr. 7) je rotujúci, šikmo naklonený bubon z pevného dierovaného plechu, ktorého otvory sa po sekciách v smere postupu materiálu zväčšujú. V prvej sekcii sa teda oddeľujú najmenšie častice, v ďalších častice s postupne väčšími rozmermi.

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

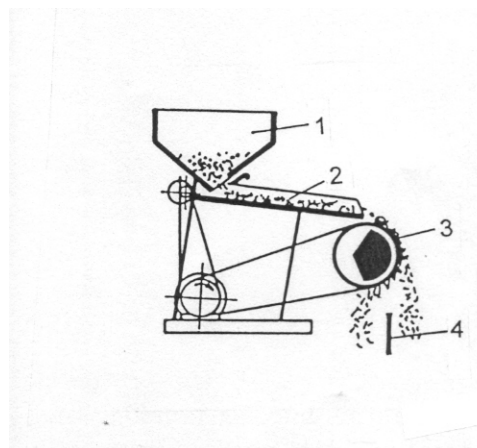
Iné spôsoby triedenia tuhých materiálov sú založené na rozdielnej hmotnosti častíc. Patrí sem pneumatické, prípadne hydraulické triedenie, pri ktorom sú častice triedeného materiálu unášané prúdom nosného média (vzduchu, resp. vody) vhodne tvarovaným priestorom. Častice sa v nich triedia účinkom zotrvačných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



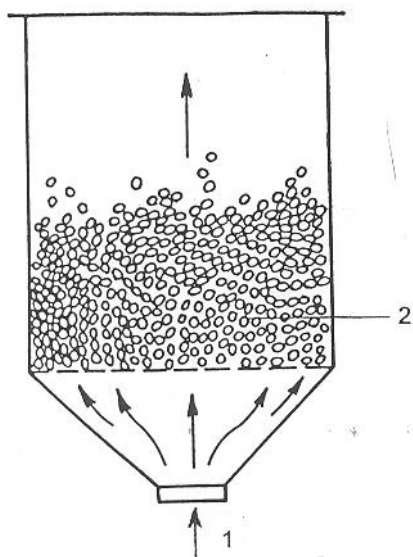
Obr. 6. Guľový mlyn
1 vstup materiálu, 2 výstup materiálu, 3 mlecie gule



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



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



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

3.1.2 Fluidizácia

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

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

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

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

3.1.3 Doprava

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

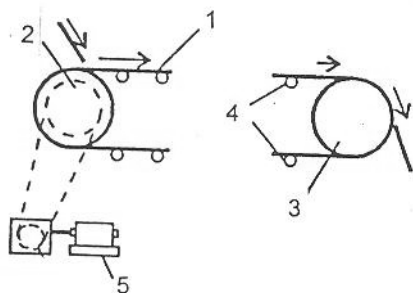
3.1.3.1 Doprava tuhých látok

Dopravu tuhých materiálov možno rozdeliť na niekoľko základných skupín:

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

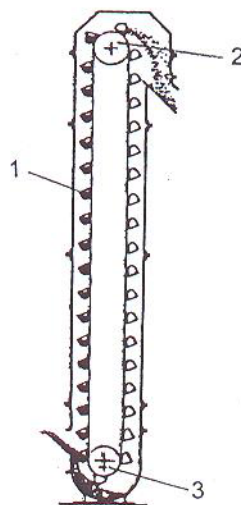
- *hydraulická doprava* pracujúca na podobnom princípe ako pneumatická doprava, dopravným médiom je však kvapalina,
- *doprava vo fluidných žlaboch*, ktorá využíva schopnosť fluidnej vrstvy „tiecť“.

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



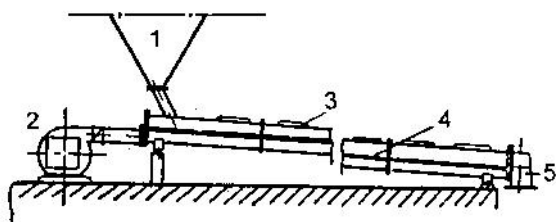
Obr. 10. Pásový dopravník

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



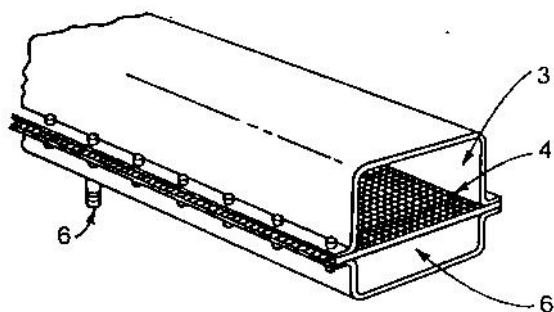
Obr. 11. Korčkový dopravník

1 korččky, 2 hnacia kladka, 3 napínacia kladka



Obr. 12. Dopravný fluidný žľab

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



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

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

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

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

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

3.1.3.2 Doprava kvapalín

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

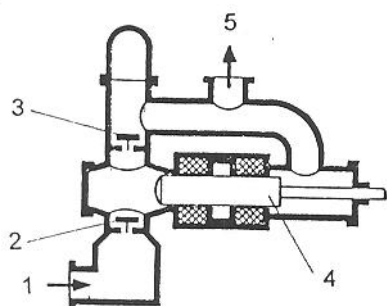
Kvapaliny sa dopravujú v potrubiach pomocou *čerpadiel*. V chemickom priemysle sa používa veľký počet rôznych typov čerpadiel, ktoré sa líšia princípom činnosti, dopravovaným množstvom kvapaliny a ďalšími parametrami. Dôležitým parametrom každého čerpadla je *objemový prietok kvapaliny* – objem kvapaliny,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

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

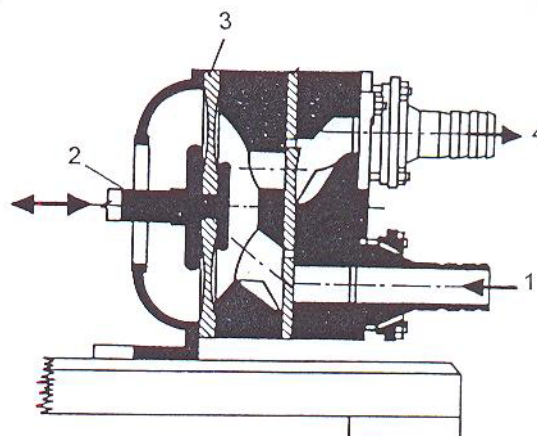
Na dopravu agresívnych alebo znečistených kvapalín sa používa *membránové čerpadlo* pracujúce na podobnom princípe ako piestové čerpadlo (obr. 14). Namiesto piesta je v ňom však umiestnená pružná oceľová membrána na povrchu zabezpečená ochrannou vrstvou proti korózii. Tá sa pri pohybe piesta doprava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

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

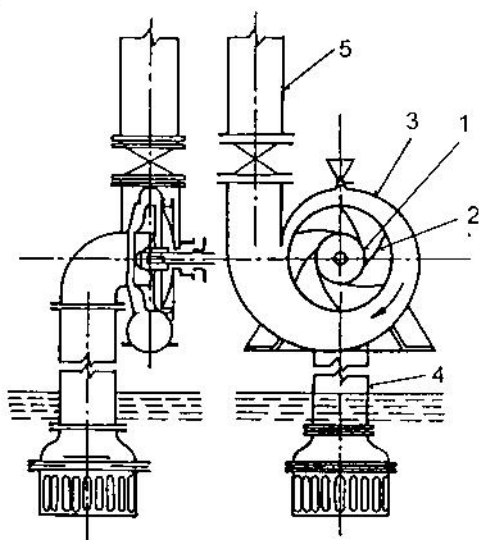
Na čerpanie veľmi viskózných samomastiach kvapalín (olejov) je určené *zubové čerpadlo* (obr. 16). V tvarovanej komôrke sú umiestnené dve do seba presne zapadajúce ozubené kolieska. Poháňané je len jedno a pohyb prenáša na druhé. Kvapalina je dopravovaná v priestore, ktorý je uzavretý stenou komôrky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



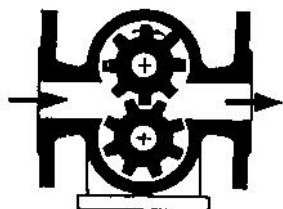
Obr. 13. Piestové čerpadlo
 1 nasávaná kvapalina,
 2 nasávací ventil, 3 výtláčny ventil,
 4 piest, 5 vytláčaná kvapalina



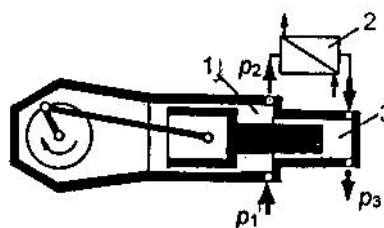
Obr. 14. Membránové čerpadlo
 1 nasávaná kvapalina, 2 piest,
 3 membrána, 4 vytláčaná kvapalina



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



Obr. 16. Zubové čerpadlo



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

3.1.3.3 Doprava plynov

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

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

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

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

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

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

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

3.1.4 Rozdeľovanie heterogénnych sústav

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

Tabuľka 1. Rozdelenie heterogénnych sústav

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

Poznámka: Zmesi plynov sú vždy homogénne.

3.1.4.1 Filtrácia

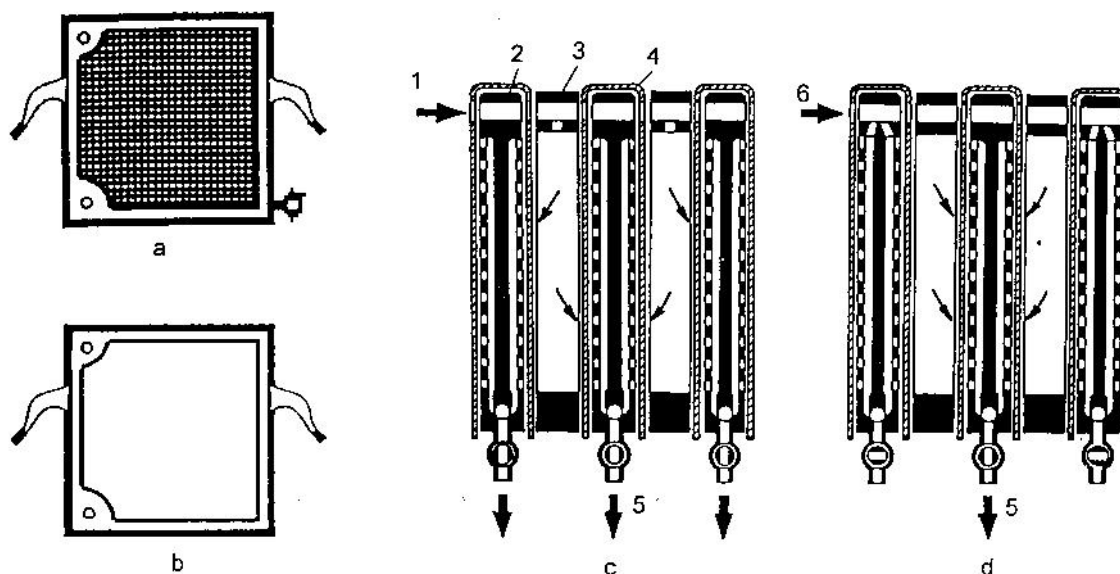
Táto operácia sa používa na oddeľovanie tuhých častíc z plynu alebo z kvapaliny. Heterogénna sústava sa vedie cez vrstvu pórovitého materiálu – *filter*, ktorý prepustí tekutinu (ak ide o kvapalinu, nazýva sa *filtrát*) a častice tuhej látky zadrží ako tzv. *filtračný koláč*.

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

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

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

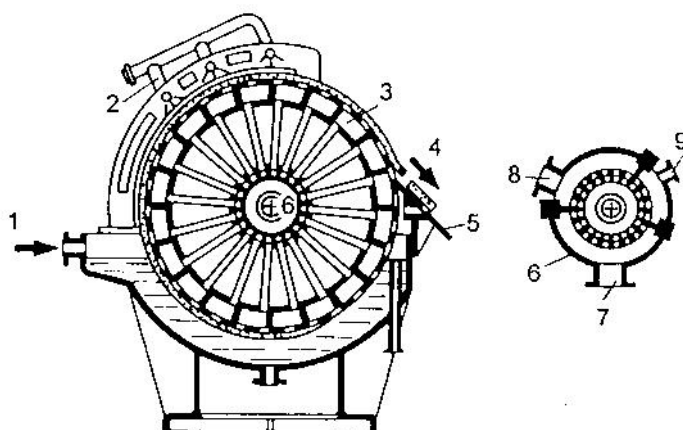
Sviečkový filter je tvorený niekoľkými tzv. sviečkami, ktorými sú buď z kovu zhotovené dierované rúrky potiahnuté filtračnou plachtičkou alebo sú to rúrky zhotovené z pórovitého materiálu. Suspenzia sa pretláča z vonkajšej strany sviečok, filtrát preteká dovnútra a odvádza sa. Filtračný koláč sa usadzuje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



Obr. 18. Kalolis

a doska, *b* rám

úsek zloženého kalolisu: *c* pri naplňaní suspenziou, *d* pri premývaní čistým rozpúšťadlom
1 vstup suspenzie (prvým kanálom), *2* doska, *3* rám, *4* filtračná plachtička,
5 výpustné otvory (pri premývaní je otvorený len každý druhý),
6 vstup čistého rozpúšťadla (druhým kanálom)



Obr. 19. Vákuový bubnový filter

1 vstup suspenzie, *2* prívod čistého rozpúšťadla,
3 sekcie bubna, *4* filtračný koláč, *5* stierací nôž,
6 rozdeľovacia hlava,
7, 8 pripojenie na zdroj vákua, *9* pripojenie na tlakový vzduch

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

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

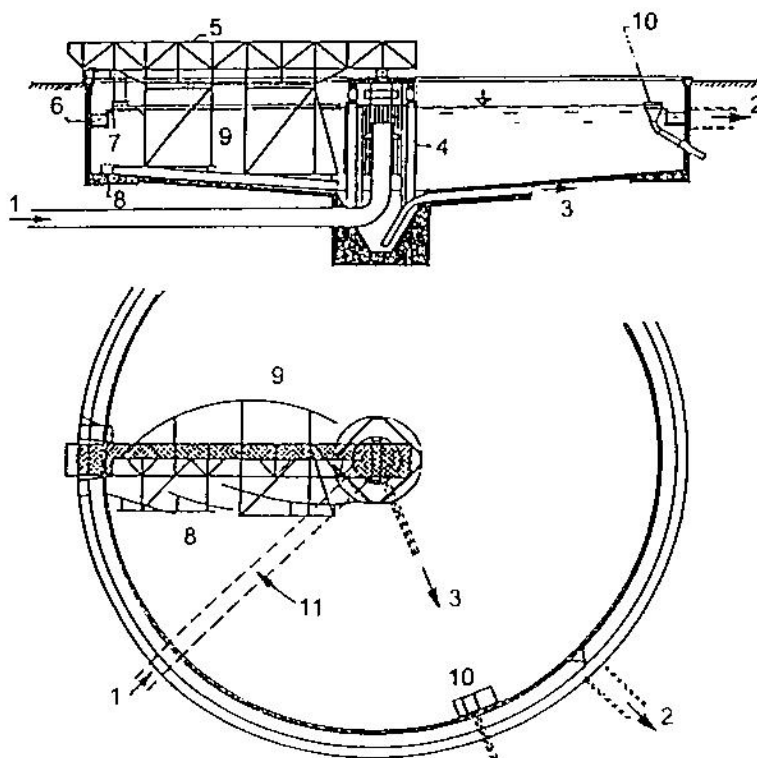
Na filtráciu suspenzií obsahujúcich veľký podiel tuhej fázy (napríklad po kryštalizácii) sa používa *vákuový bubnový filter* (obr. 19). Je to bubon z dierovaného plechu s priemerom až 3,5 m s horizontálne uloženou osou, pokrytý filtračnou plachtickou. Zvnútra je rozdelený na dvadsať sekcií pripojených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

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

3.1.4.2 Usadzovanie

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

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



Obr. 20. Dorrov kruhový usadzovač

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

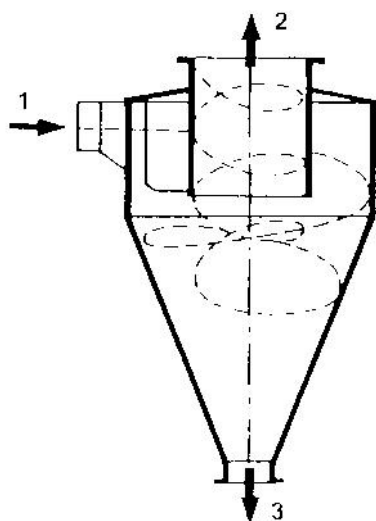
3.1.4.3 Odstredovanie

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

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

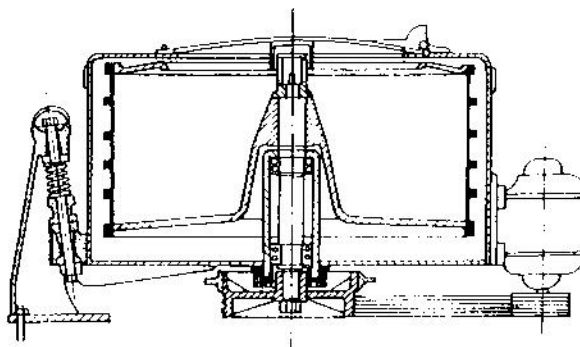
Odstredivky (centrifúgy) sa používajú na rozdeľovanie suspenzií aj emulzií. Odstredivé zrýchlenie sa v nich vyvíja rýchlou rotáciou bubna odstredivky, ktorá uvedie do kruživého pohybu aj ich náplň. V priemyselnej praxi sa používa veľký počet rôznych typov odstrediviek. Môžu pracovať kontinuálne aj diskontinuálne,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

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

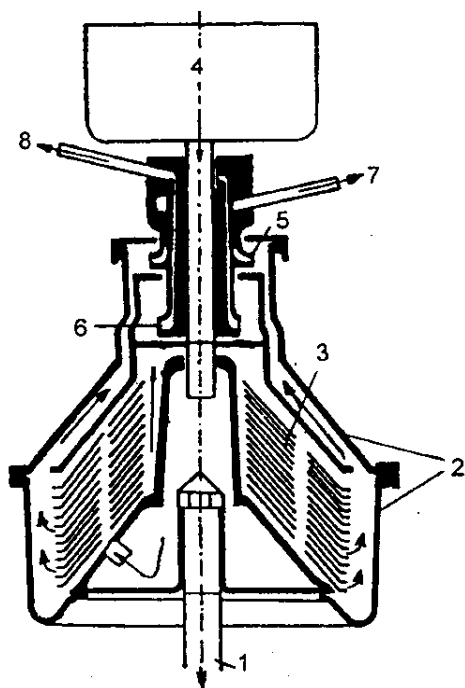


Obr. 21. Aerocyklón

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



Obr. 22. Bubnová filtračná odstredivka



Obr. 23. Tanierová odstredivka

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

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

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

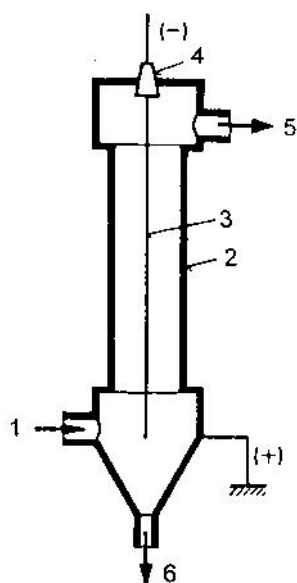
Dvojplášťový bubon 2 v tvare obráteného lievika je pevne spojený s osou 1 poháňanou vysokootáčkovým motorom. Dovnútra bubna, t. j. medzi hornú a dolnú šikmú stenu bubna, sú namontované taniere 3 s takým sklonom k osi zariadenia, ktorý sa zhoduje so sklonom plášťov bubna, t. j. 30 až 40°. Tanierov býva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

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

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

3.1.4.4 Oddeľovanie v elektrickom poli

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



Obr. 24. Elektrostatický odlučovač

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

3.2 Tepelné operácie

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

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

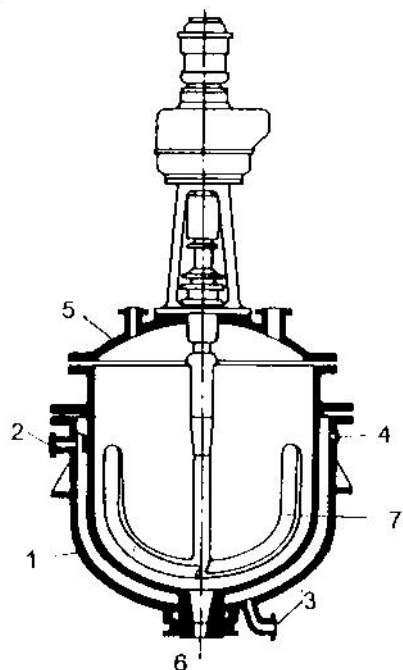
Teplo sa získava predovšetkým z priamych zdrojov spaľovaním kvapalného, tuhého alebo plyného paliva alebo v peciach vyhrievaných elektrickým prúdom. V nich sa na požadovanú teplotu vyhrievajú buď teplonosné médiá (nepriamy ohrev), ktoré v ďalšej časti technologického zariadenia odovzdávajú toto teplo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

Najpoužívanejším teplonosným médiom v chemickom priemysle je nasýtená vodná para. Využíva sa na ohrev látok do 200 °C. Často sa pri tom využíva len jej kondenzačné teplo. Pri ohrievaní prchavých kvapalín s teplotou varu do 100 °C sa využíva horúca voda, na opatrné ohrievanie na vysoké teploty sa používajú minerálne oleje, prípadne zmes difenyloxidu a difenyly, tzv. dowtherm. V špeciálnych prípadoch sa ako nosiče tepla používajú tavené kovy ako napr. ortuť, sodík, zmes sodíka a draslíka, ktoré sú použiteľné do teploty 500 °C. Na chladenie sa používa vzduch, studená voda, na teplotu nižšiu ako 0 °C sa často používajú roztoky solí (NaCl, CaCl₂), ktoré tuhnú pri nízkych teplotách.

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

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

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



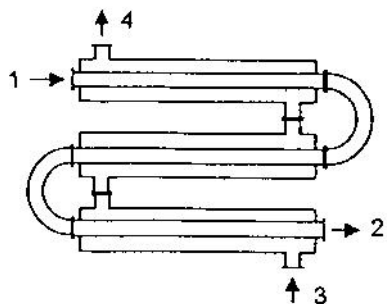
Obr. 25. Duplikátor

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

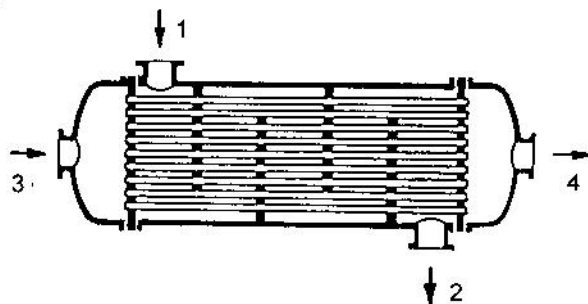
Kvapaliny v nádobách sa zohrievajú alebo chladia pomocou zabudovaných *rúrkových hadov* ponorených do kvapaliny. Ak nemožno obsah nádoby zohrievať alebo chladiť zvnútra, zohrieva sa cez steny nádoby zvonka. Jeden z možných spôsobov konštrukcie je ohrev pomocou dvojitého plášťa, ako napríklad v takzvanom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

s výpustným otvorom pri dne a veko, ktoré je pevne pripevnené ku kotlu. Teleso kotla má dvojité plášť 2 (odtiaľ pochádza názov duplikátora) s otvormi na prívod a odvod teplotnosného média. Kvapalné teplotnosné médium sa privádza do dvojitého plášťa otvorom 1 a odvádza sa rúrkou 3. Stredom veka prechádza os tzv. kotvového miešadla, ktoré svojím tvarom opisuje dno kotla. Miešadlo je poháňané elektromotorom umiestneným v hlave duplikátora. Vo veku kotla sú otvory na pripojenie ďalších prvkov zariadenia: prívod rozpúšťadla, pripojenie spätného chladiča, prívod tuhých látok, snímač teploty, prielez na čistenie kotla a podobne. Používajú sa duplikátory s objemom od 250 do 10 000 dm³. Obsah duplikátora sa zohrieva horúcou vodou, vodnou parou, na vyššie teploty napríklad minerálnymi olejmi, chladí sa vodou alebo soľankou.

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



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



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

3.3 Difúzne operácie

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

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

3.3.1 Destilácia a rektifikácia

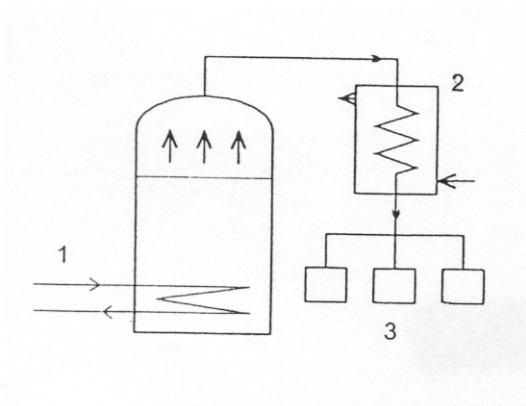
Destilácia a rektifikácia sú difúzne operácie, ktoré sa používajú na rozdelenie kvapalných zmesí látok s rôznou teplotou varu, pričom sa využíva skutočnosť, že pri prechode časti zmesi zo skupenstva kvapalného do skupenstva plynného majú pary iné zloženie ako pôvodná kvapalina, s ktorou sú v rovnováhe.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

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

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

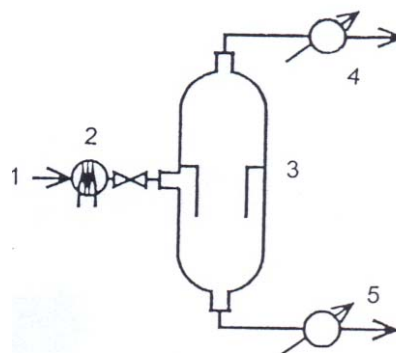
Jednoduchá destilácia sa môže realizovať i ako nepretržitý (kontinuálny) proces. Vtedy sa nazýva *rovnovážna destilácia*. Pri nej sa vriaca zmes kvapalín nastrekuje cez redukčný ventil do separátora, v ktorom sa rozdelí na paru a kvapalinu. Para odchádza

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



Obr. 28. Schéma diferenciálnej destilácie

1 ohrievacia para,
2 chladič (kondenzátor),
3 zberače frakcií



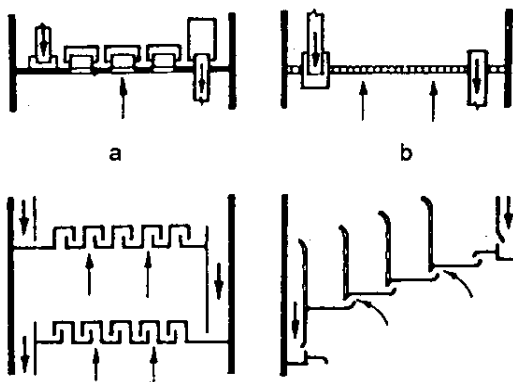
Obr. 29. Schéma rovnovážnej destilácie

1 nástrek, 2 ohrievač, 3 separátor,
4 chladič destilátu,
5 chladič destilačného zvyšku

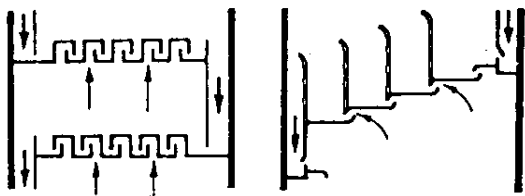
Rektifikácia je v podstate viacstupňová rovnovážna destilácia spojená s čiastočnou kondenzáciou pár odchádzajúcich z destilačného zariadenia (tzv. *deflegmáciou*) a uskutočnená bez prerušenia v jednom destilačnom zariadení – *rektifikačnej kolóne*. Kolónu tvorí vertikálny valec na dne pripojený na varný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

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

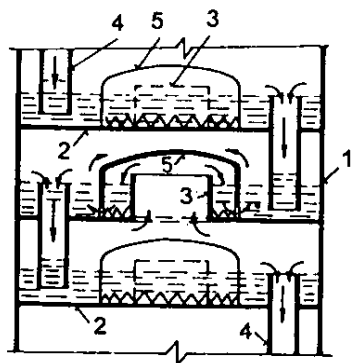
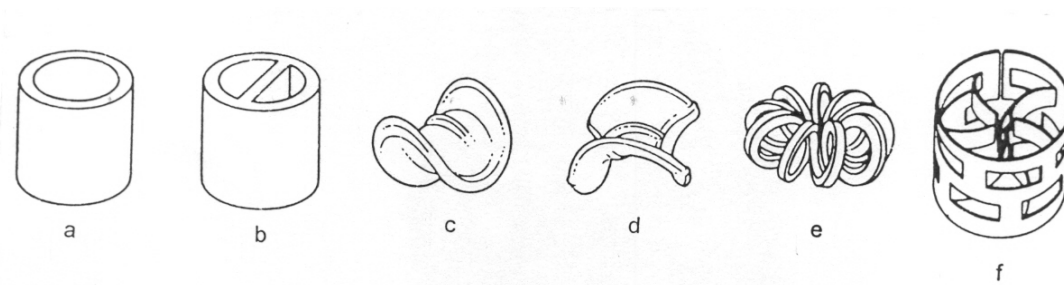
Detail klobúčikovej etážovej kolóny je na obr. 32. Uprostred etáže 2 je rúrkové hrdlo 3 prikryté klobúčikom 5 so zúbkovaným okrajom. Pri okraji každej etáže, striedavo vpravo a vľavo, sa nachádzajú prepadové rúrky 4 prečnievajúce nad dno etáže a vyúsťujúce pod hladinu kvapaliny na najbližšej nižšej etáži.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



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



Obr. 31. Telieska pre náplňové kolóny



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

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

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

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

3.3.2 Sorpčné operácie

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

3.3.2.1 Absorpcia

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

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

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

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

3.3.2.2 Adsorpcia

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

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

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

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

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

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

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

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

3.3.3 Extrakcia

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

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

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

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

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

3.3.4 Sušenie

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

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

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

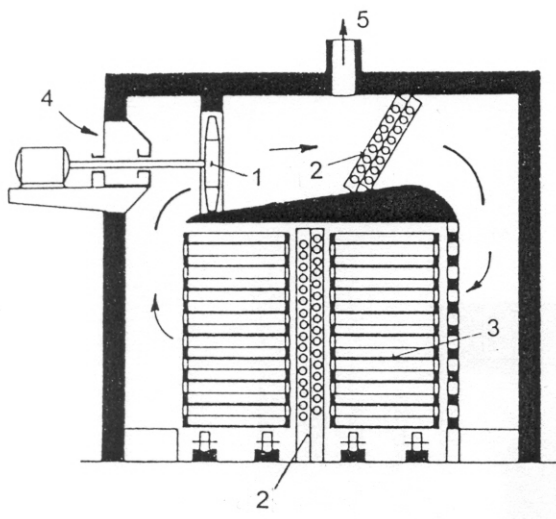
Na sušenie materiálov extrémne citlivých na vyššiu teplotu sa používa špeciálna sušiacia operácia, tzv. *lyofilizácia*. Pri nej sa vlhký materiál zmrazí na veľmi nízku teplotu a voda sa odstraňuje vo veľmi nízkom vákuu sublimáciou ľadu. Využíva sa vo farmaceutickom priemysle na sušenie antibiotík (penicilín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

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

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

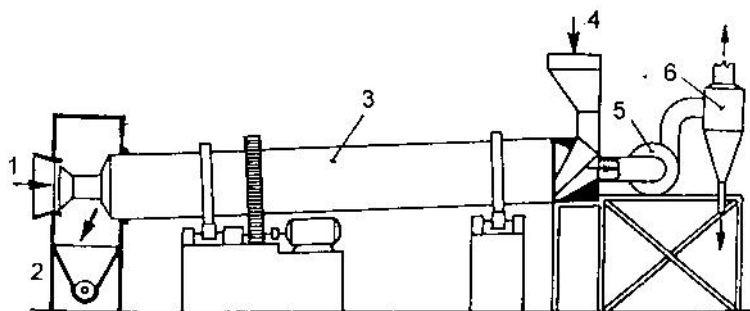
Bubnová sušiareň je kontinuálne pracujúca sušiareň na sušenie sypkých materiálov (obr. 34). Je to dlhá mierne naklonená rúra, ktorá sa otáča. Vnútri rúry sú zabudované priečky rôzneho tvaru, ktoré materiál počas otáčania bubna prevracajú, nakyprujú a vynášajú hore, pričom ho rozsypávajú do protiprúdne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

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



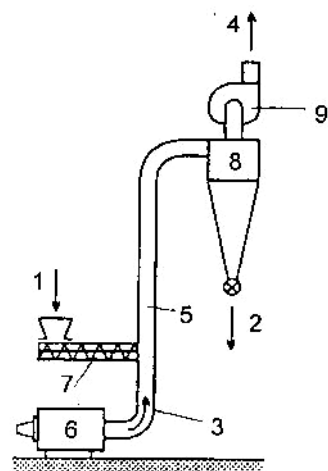
Obr. 33. Skriňová sušiareň

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



Obr. 34. Bubnová sušiareň

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



Obr. 35. Prúdová sušiareň

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

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

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

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

3.3.5 Príprava roztokov

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

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

3.3.6 Kryštalizácia

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

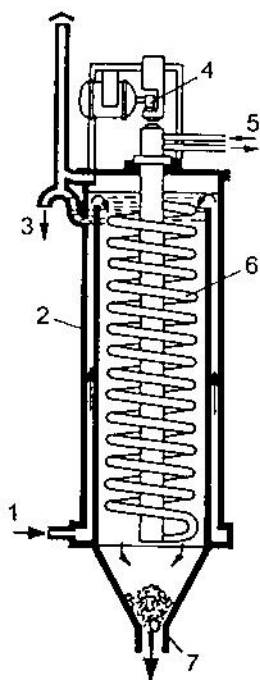
Kryštalizačné zariadenia možno rozdeliť na ochladzovacie, odparovacie a vákuové, resp. na kryštalizátory, v ktorých prebieha chemická reakcia. Všetky typy môžu pracovať kontinuálne i diskontinuálne a pri ich konštrukcii treba brať do úvahy, že sa s roztokom musí pohybovať. Pre všetky spôsoby pracujúce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

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

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

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

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



Obr. 36. Kryštalizátor

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

4 Technológia vody

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

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

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

4.1 Jednotlivé druhy vôd podľa pôvodu a použitia

V prírode je relatívne najčistejšia tzv. *zrážková* voda, pretože ide v podstate o vodu destilovanú. Obsahuje iba nečistoty pohltené zo vzduchu (prach, mikroorganizmy, SO_2 , CO_2 , H_2S , oxidy dusíka a pod.). Časť tejto zrážkovej vody sa opäť odparuje, druhá časť steká po povrchu a dostáva sa do vodných tokov ako tzv. *povrchová (riečna)* voda. Ďalšia časť zrážkovej vody vsakuje do pôdy a stáva sa z nej tzv. voda *podzemná (spodná)*, ktorá môže vytvoriť podzemné nádrže a následne pramene, ktorými sa dostáva zase na povrch. Pri prechode vrstvami pôdy sa zbavuje nečistôt zachytených zo vzduchu, ale zase sa v nej rozpúšťajú minerálne látky a produkty metabolizmu rastlín obsiahnuté vo vrstvách hornín, ktorými prechádza. Z rozpustených minerálnych látok obsahuje podzemná voda kationy Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} a anióny HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- . Obsah všetkých kationov kovov s oxidačným stupňom vyšším ako 1 vyjadruje tzv. *tvrdosť vody*, ktorá je spravidla vzťahovaná na obsah kationov Ca^{2+} a Mg^{2+} . Vyjadruje sa v $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ alebo v $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dávnejšie používané vyjadrovanie tvrdosti vody v milivaloch oxidu vápenatého na liter, či v tzv. nemeckých stupňoch ($1^\circ\text{N} = 10 \text{ mg CaO/l}$) je od roku 1980 neprípustné.

Rozlišujeme karbonátovú (uhličitanovú) a nekarbonátovú tvrdosť vody.

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

Pitná voda musí byť číra, bezfarebná, bez zápachu, s tvrdosťou 1 až 1,5 mmol·dm⁻³ a s teplotou 7 až 11 °C, príjemnej chuti a zdravotne neškodná. Zdravotne neškodná je vtedy, ak neobsahuje choroboplodné zárodky a jedovaté látky (soli olova, medi atď.). Hygienickú nezávadnosť určuje obsah baktérie *Escherichia coli*, ktorá môže byť obsiahnutá maximálne jedna v 200 cm³ vody. Táto baktéria síce nie je choroboplodná (nachádza sa i v ľudskom zažívacom ústrojenstve), ale jej zvýšený obsah spoľahlivo signalizuje závadnosť vody. Ďalším dôležitým parametrom čistoty vody je tzv. *chemická spotreba kyslíka* (CHSK) udávaná v g·cm⁻³, čo je množstvo kyslíka potrebné na oxidáciu organických látok prítomných vo vode pomocou silných oxidačných činidiel (KMnO₄, K₂Cr₂O₇). Dôležitejšia je však *biologická spotreba kyslíka* (BSK), ktorá udáva množstvo kyslíka vo vode, ktoré spotrebujú mikroorganizmy nachádzajúce sa vo vode na aeróbny rozklad prítomných organických látok za určitý časový interval. Toto množstvo kyslíka je úmerné množstvu prítomných rozložiteľných organických látok, a teda z hodnoty BSK je možné odhadnúť stupeň znečistenia vody. Pri dostatočnom prísune kyslíka sa zvyčajne rozložia všetky organické látky asi do 20 dní. Pre praktické účely sa táto hodnota odčítava po 5 dňoch (tzv. BSK₅).

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

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

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

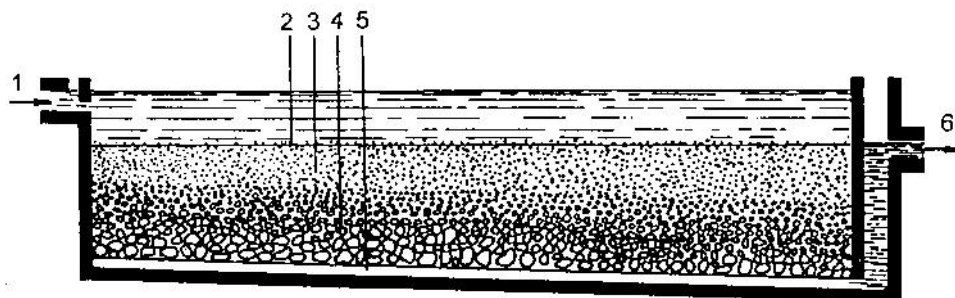
Treba do nej pridávať prostriedky na jej úpravu a inhibítory korózie kovov, ktoré sú ekologicky bezpečné.

4.2 Úprava vody

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

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

Pri úprave povrchovej vody na pitnú sa často používajú pomaly pracujúce *pieskové filtre* (obr. 37). Sú to nádrže s plochou 2 000 až 3 000 m², hlboké 3 m. Nádrž má dierované, tzv. jalové dno, na ktorom je nasýpaná dvojmetrová filtračná vrstva najprv hrubého štrku, ktorý postupne prechádza až na jemný piesok. Nádrž sa naplní vodou, ktorá prechádza cez filtračnú vrstvu. Spočiatku preteká pomerne rýchlo, kým sa na povrchu piesku nevytvorí vrstvička jemného usadeného kalu, ktorá je v skutočnosti vlastnou filtračnou vrstvou. Táto vrstva plní dvojakú funkciu. Jednak zachytáva mechanické nečistoty, ale súčasne plní i funkciu biologického filtra. Plnia ju v nej žijúce mikroorganizmy, ktoré odstraňujú z vody organické látky. Po niekoľkých týždňoch sa filter musí prečistiť, pretože hrubnúca vrstva usadeného kalu značne spomaľuje filtráciu. Preto sa kal odstráni, vrchná vrstva piesku sa preperie a opäť sa musí vytvoriť nová vrstvička usadeného aktívneho kalu. Tieto filtre sú mimoriadne účinné, ale ich nevýhodou je malý výkon a veľká plocha nádrží.

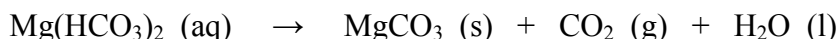
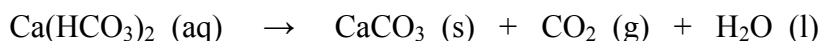


Obr. 37. Pieskový filter

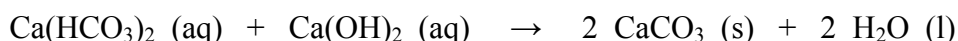
1 prívod vody, 2 vrstvička kalu, 3 piesok, 4 štrk, 5 drenážne rúrky, 6 odtok vyčistenej vody

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

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

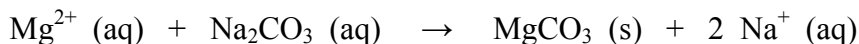
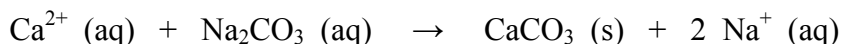


Dekarbonizácia *vápnom* sa robí prídavkom vápenného mlieka:



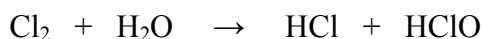
V oboch prípadoch sa vzniknutý uhličitan vápenatý odstráni filtráciou.

Na odstránenie karbonátovej i nekarbonátovej tvrdosti vody sa používa *zmäkčovanie zrážaním*. Ako zrážadlá sa používajú roztoky Na_2CO_3 , zmesi Na_2CO_3 a NaOH alebo NaOH . Vznikajúce nerozpustné uhličitaný alebo hydroxidy vápenaté, resp. horečnaté sa z roztoku vyzrážajú a ostatné ióny už kotolný kameň nevytvárajú:



Najnovšie sa zmäkčovanie robí tzv. *výmenou iónov*. Tento spôsob je oveľa účinnejší. Iónomeniče (vymieňače iónov, ionexy) sú tuhé syntetické polyméry, ktoré majú naviazané ióny schopné vymieňať sa za ióny prítomné v roztoku. Ak sa vymieňajú kationy, ide o *katexy*, ak anióny, nazývajú sa *anexy*, pričom do roztoku uvoľňujú kationy H_3O^+ , resp. anióny OH^- . Ak stačí z vody odstrániť iba kationy spôsobujúce tvrdosť vody, stačí použiť iba katex. Ak je potrebné, aby voda neobsahovala žiadne ióny, použije sa i anex, čím sa získa tzv. demineralizovaná voda, ktorá má vlastnosti destilovanej vody.

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



Pri *ozonizácii* sa na dezinfekciu používa ozonizovaný vzduch (v 1 m³ je asi 8 mg ozónu), pričom dochádza k uvoľňovaniu aktívneho kyslíka:

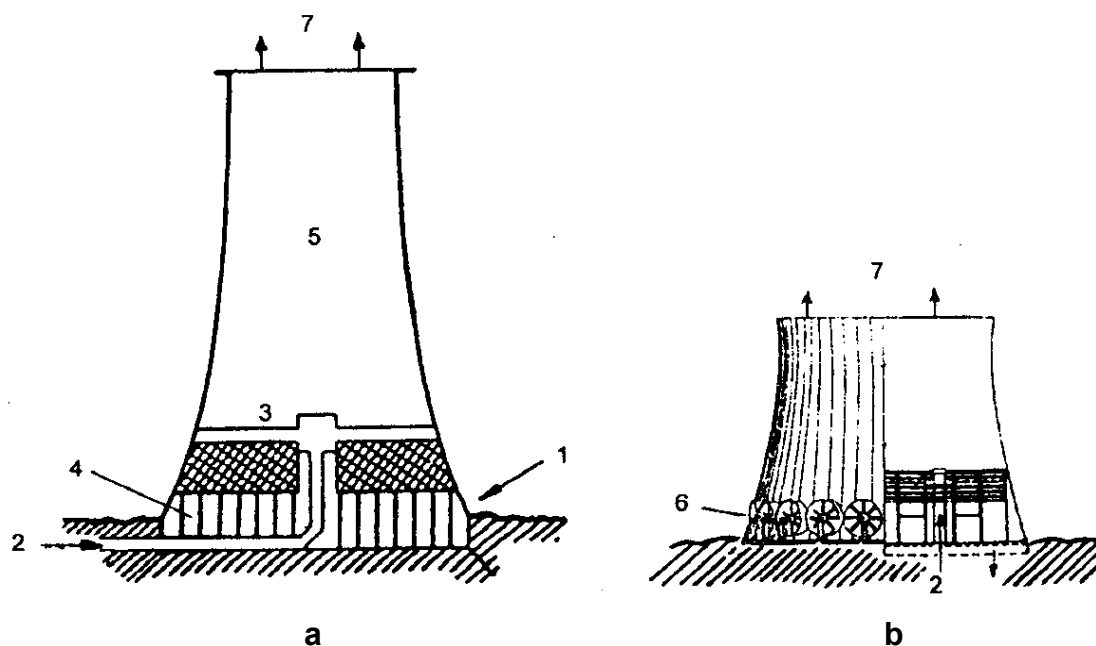


Tento spôsob je mimoriadne účinný, pričom ozón nezanecháva nepríjemný zápach. Je však mimoriadne nákladný a ozón už v potrubí nie je prítomný, keďže sa rýchlo rozloží. Pri dezinfekcii *ultrafialovým žiarením* preteká voda v tenkej vrstve okolo ortuťovej výbojky tak, aby bola ultrafialovému žiareniu vystavená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

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

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

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



Obr. 38. Chladiaca veža

a – s prirodzeným ťahom vzduchu

b – s umelým ťahom vzduchu

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

5 komín, 6 ventilátory, 7 výstup vlhkého vzduchu

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

4.3 Čistenie odpadových vôd

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

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

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

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

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

Podľa kvality sa odpadové vody v priemysle delia na:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

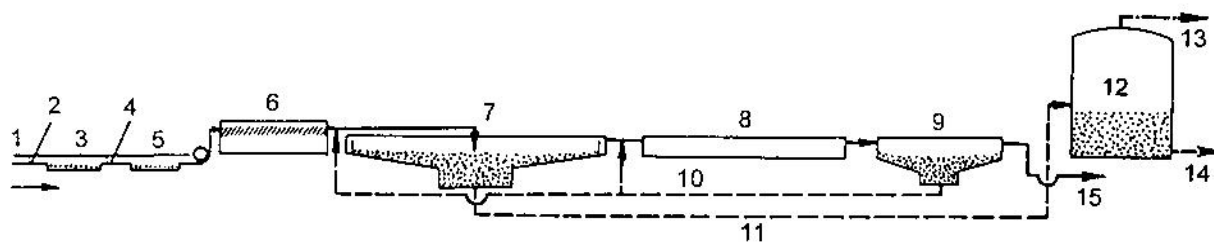
Biologický filter je zvyčajne kruhová nádrž s nepravým dnom, na ktorom je 2 až 3 m hrubá vrstva výplne. Tvorí ju kompaktné nedrobivé kamenivo s rovnomerne veľkými zrnami 5 až 7 cm. Ako bolo uvedené, na povrchu jednotlivých zŕn výplne je prilipnutá vrstvička kalu, v ktorom žije veľké množstvo aeróbných mikroorganizmov rozkladajúcich organické látky prítomné vo vode. Výplň nádrže sa rovnomerne kropí dočisťovanou vodou tak, aby medzi jej zrnami bol vždy dostatok vzduchu, pretože biologický filter pracuje iba pri dostatočnom nadbytku kyslíka. Vzduch sa nasáva do nádrže otvormi po obvode valca účinkom prúdenia, ktoré vzniká v dôsledku rôznej teploty vo vnútri nádrže a v okolitom prostredí. Čistiaci účinok tohto spôsobu je veľmi vysoký, až 95 % BSK₅, vyžaduje si však veľmi veľké plochy.

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

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

Okrem uvedených procesov sa často využívajú aj ich vhodné kombinácie.

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



Obr. 39. Schéma mestskej čistiarny odpadových vôd

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

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

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

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

5 Základné suroviny chemického priemyslu

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

Klasifikácia podľa prírodného pôvodu:

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

Klasifikácia podľa zdroja získavania:

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

Klasifikácia podľa skupenstva:

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

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

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

6 Anorganická technológia

6.1 Výroba technických plynov

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

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

6.1.1 Kyslík a dusík

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

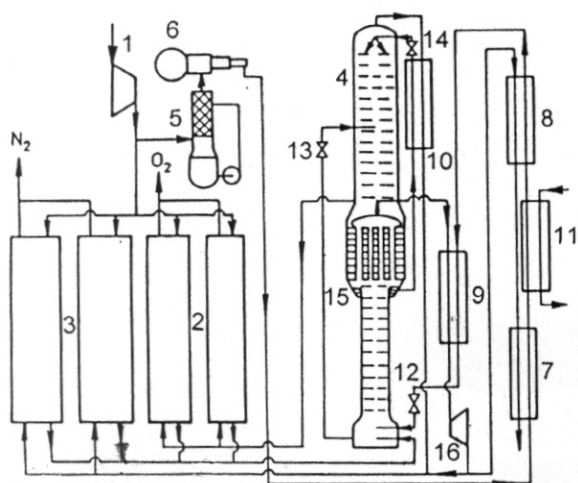
Okrem uvedených zložiek sa vo vzduchu nachádza vodná para a iné prímеси, ako SO_2 , oxidy dusíka, uhlíkovodíky, prach atď. Ich množstvo je ovplyvnené miestnymi podmienkami (hustotou osídlenia, priemyselnými závodmi a pod.).

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

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

Tabuľka 2. Zloženie vzduchu

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



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

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

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

Rektifikačná kolóna má sitové etáže. Je rozdelená na dve časti, ktoré sú spojené výmenníkom tepla 15. Horná časť kolóny pracuje takmer pri normálnom tlaku. Výmenník tvorí jej dno a má funkciu výparníka, v ktorom vri kyslík (teplota varu pri 0,1 MPa je $-183,9\text{ }^{\circ}\text{C}$). Spodná časť kolóny pracuje pri tlaku 0,5 až 0,6 MPa. Výmenník tvorí jej hlavu a má funkciu kondenzátora. V ňom skvapalnie dusík, pretože má vyšší tlak ako kyslík vriaci vo výparníku. Takéto usporiadanie zabezpečuje, že v spodnej časti kolóny dôjde po skvapalnení vzduchu k jeho predbežnému rozdeleniu na prakticky čistý dusík a vzduch obohatený kyslíkom (40 % O_2). Obedva medziprodukty sú v kvapalnom stave a po expanzii sa privádzajú do hornej časti kolóny na konečné rozdelenie. Dusík sa privádza na vrchol kolóny, vzduch obohatený kyslíkom do jej stredu. Bez predbežného rozdelenia vzduchu by odchádzal z hornej časti kolóny dusík s vysokým obsahom kyslíka a výťažky čistého kyslíka by boli nízke. Kyslík sa odoberá pri dne hornej časti kolóny. Pretože na dne kolóny vri kvapalný kyslík, možno ho čiastočne odoberať v kvapalnej forme.

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

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

6.1.2 Argón, hélium, neón

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

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

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

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

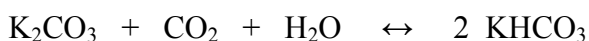
Hélium sa používa najmä na plnenie balónov, pretože má malú hustotu a na rozdiel od vodíka je nehorľavé. V zmesi s neónom sa ním plnia výbojkové trubice na reklamné účely a dôležité je i jeho použitie na získavanie veľmi nízkych teplôt.

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

6.1.3 Oxid uhličitý

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

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



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

Do distribučnej siete prichádza oxid uhličitý v kvapalnej forme alebo ako tzv. suchý ľad. Skvapalňuje sa stlačením na 9,8 MPa a ochladením pod kritickú teplotu, ktorá je $31,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kvapalný oxid uhličitý sa dopravuje v bezšvových oceľových fľašiach označených čiernym pásom. Na získanie tuhého oxidu uhličitého treba kvapalný oxid uhličitý ochladiť a odvieť z neho skupenské teplo tuhnutia, čo sa uskutočňuje odparovaním kvapalného CO_2 tak, že sa nad ním postupne znižuje tlak. Tuhý oxid uhličitý sa prepravuje v tepelne izolovaných kontajneroch alebo v balíkoch izolovaných vlnenou plst'ou. Pri normálnom tlaku sa samovoľne udržiava teplota suchého ľadu na $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ jeho pozvoľnou sublimáciou.

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

6.1.4 Vodík

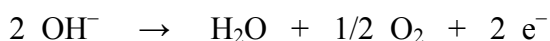
Vodík patrí medzi najdôležitejšie technické plyny. Vyrába sa viacerými spôsobmi, pričom sa dá získať vodík s rôznym stupňom čistoty. Veľmi čistý vodík spolu s kyslíkom sa dá získať elektrolýzou vody, pomerne čistý sa získa termickým rozkladom metánu. Často sa však nevyrába čistý, ale v zmesi s inými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

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

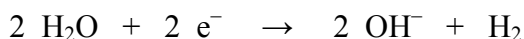
Pri *elektrolýze vody* sa pre zvýšenie vodivosti môže do vody pridať kyselina, alkalický hydroxid alebo soľ. Najčastejšie sa ako elektrolyt používa asi 20 % roztok hydroxidu sodného alebo draselného. Alkalické elektrolyty sú výhodnejšie ako kyslé, pretože kyslé roztoky sú silne korozívne. Výsledný proces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



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

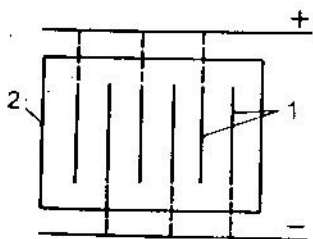


Ku katóde postupujú sodíkové kationy, ale v dôsledku nižšej hodnoty rozkladného napätia na nej reagujú molekuly vody:

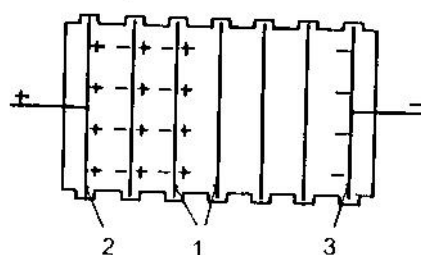


Elektrolýza sa uskutočňuje buď v monopolárnych alebo bipolárnych elektrolyzéroch. *Monopolárne elektrolyzéry* (obr. 41) majú každú elektródu zapojenú buď na kladný alebo záporný pól zdroja. Každá elektróda má iba jednu polaritu, je teda iba katódou alebo anódou.

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



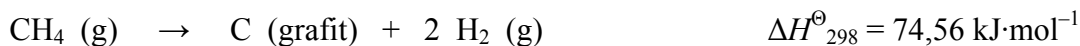
Obr. 41. Monopolárny elektrolyzér
1 elektródy, 2 vaňa elektrolyzéra



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

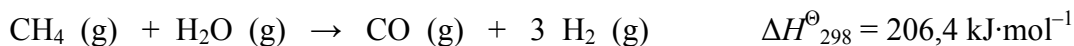
Takto vyrobený vodík má vysokú čistotu, 99,8 až 99,9 %. Nevýhodou tohto postupu sú však vysoké náklady vzhľadom na veľkú spotrebu elektrickej energie, preto sa používa iba vtedy, ak je potrebný vodík s vysokým stupňom čistoty. Používa sa vo farmaceutickom priemysle na výrobu liečiv a v potravinárskom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

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

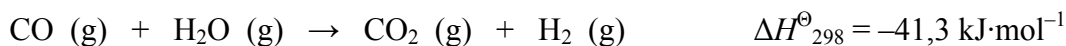


Je to vlastne tepelné krakovanie metánu, pri ktorom vzniká vodík a uhlík vo forme sadzí, ktoré sa používajú pri výrobe gumy. Pri výrobe sa rúrkové reaktory vyplnené keramickým materiálom vyhrievajú na pracovnú teplotu spaľovaním metánu so vzduchom. Po dosiahnutí potrebnej teploty sa prívod vzduchu zastaví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

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

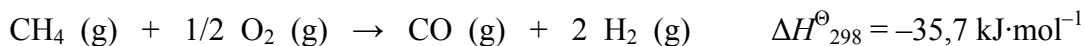


Vo vnútri rúrok je uložený katalyzátor, ktorým je nikel nanosený na alumíne (jemne práškový oxid hlinitý), pričom je zabezpečený vonkajší ohrev rúrok. Pracuje sa pri teplote 800 až 900 °C pri tlaku 3 až 4 MPa s nadbytkom vodnej pary. V druhej časti zariadenia sa vznikajúci oxid uhoľnatý prevádza na vodík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



Ako katalyzátor sa používa Fe_3O_4 a pracuje sa pri teplote 350 °C. Po konverzii CO treba z reakčnej zmesi odstrániť oxid uhličitý. Robí sa to napríklad chemisorpciou, keď sa zmes plynov prepiera cez roztok uhličitanu draselného, pričom vzniká hydrogenuhličitan draselný alebo sa použijú molekulové sitá, v otvorčekoch a kanálikoch ktorých sa zachytávajú molekuly CO_2 . Molekulové sitá sa potom regenerujú prúdom vodíka.

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



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

6.1.5 Acetylén

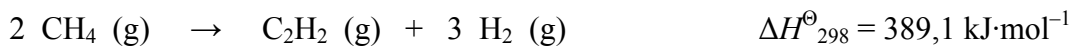
Priemyselne sa acetylén v súčasnosti vyrába dvoma spôsobmi, a to rozkladom karbidu vápenatého vodou a termickým rozkladom metánu.

Reakcia karbidu vápenatého s vodou prebieha nasledovne:



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

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

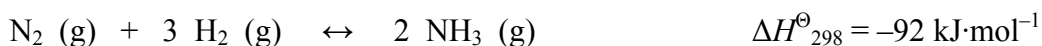


pri teplotách nad 1 300 °C. Na to sa využíva teplo vznikajúce spálením časti metánu čistým kyslíkom na oxid uhoľnatý a vodnú paru. Takto sa môže v reaktore dosiahnuť teplota až 1 500 °C. Plyn pri nej však môže zostať iba zlomok sekundy, pretože by sa vzniknutý acetylén rozložil. Preto sa prudko ochladzuje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

Kvapalný acetylén je explozívny už pri bežných teplotách, preto sa prepravuje v oceľových tlakových fľašiach naplnených pórovitou látkou, ktorá je nasiaknutá roztokom acetylénu v acetóne. Pri teplote 15 °C a tlaku 1,5 MPa sa v 1 dm³ acetónu rozpustí 300 dm³ plynu. Takto upravený acetylén má obchodný názov „acetylén dissousplyn“. Tlakové fľaše s acetylénom sú označené bielym pásom. Acetylén sa používa najmä na autogénne zvarovanie a rezanie kovov a široké uplatnenie má v organickej chémii.

6.1.6 Amoniak

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

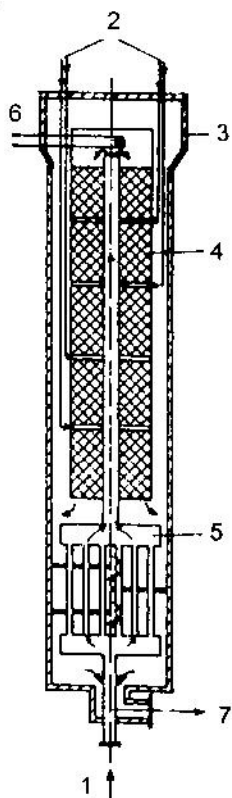


Ako vidno, ide o vratnú exotermickú reakciu, pri priebehu ktorej klesá objem reagujúcich látok. Posun rovnováhy v smere vzniku produktov teda podporuje zvyšovanie tlaku a chladenie. Práca pri zvýšenom tlaku nie je prekážkou, ale pri nízkych teplotách je priebeh pomalý a okrem toho pracovná teplota použitého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

Zariadenie na výrobu amoniaku sa skladá z troch stupňov:

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

Prvé dve fázy sú opísané v kapitole 6.1.4. venovanej výrobe vodíka. Na tretiu fázu, vlastnú syntézu amoniaku, sa používa tzv. Haberov proces. Zariadenia, v ktorých sa realizuje vlastná syntéza, pracujú pri vysokých tlakoch až do 100 MPa. Pracovný teplotný interval leží medzi 400 až 650 °C. Zväčša sa pracuje najprv v hornej časti teplotného intervalu, kedy reakcia beží rýchlejšie, ale s nižším výťažkom a potom sa teplota zníži na spodnú hranicu, aby sa celkový výťažok zvýšil. Katalyzátorom je elementárne železo aktivované Al₂O₃, K₂O a ďalšími látkami, uložené na dvoch až štyroch etážach vo forme granúl s priemerom 2 až 8 mm. Reaktor (obr. 43) sa skladá z vysokotlakového telesa a vnútornej etážovej vstavby, v ktorej je umiestnený katalyzátor a výmenník tepla na zohrievanie vstupujúceho a ochladzovanie vystupujúceho reakčného plynu. Reakčná zmes sa ešte chladí medzi jednotlivými etážami pripúšťaním studeného syntézneho plynu.

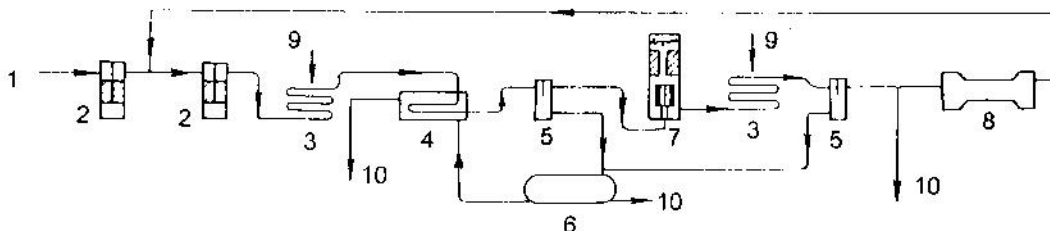


Obr. 43. Etážový reaktor pre syntézu amoniaku

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

Obr. 44. Schéma syntézneho okruhu výroby amoniaku

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



Reaktor je súčasťou spomínaného syntézneho okruhu (obr. 44), v ktorom pomocou kompresora syntézny plyn cirkuluje. Súčasťou syntézneho okruhu sú okrem reaktora 7 a kompresora 8 aj filtre 2, chladiče reakčnej zmesi 3, 4 a odlučovače kvapiek 5. Syntéza zmes obsahuje po prechode reaktorom asi 18 obj. % NH_3 . Postupne sa ochladzuje vo vodnom a potom v amoniakovom chladiči na teplotu asi 3°C . Kondenzáciou amoniaku, ktorý sa oddeľuje v separátore, sa jeho obsah v plynnej fáze zníži asi na 3,5 obj. %. Vznikom amoniaku dochádza k úbytku dusíkovo-vodíkovej zmesi, ktorý sa kryje ekvivalentným množstvom čerstvej zmesi.

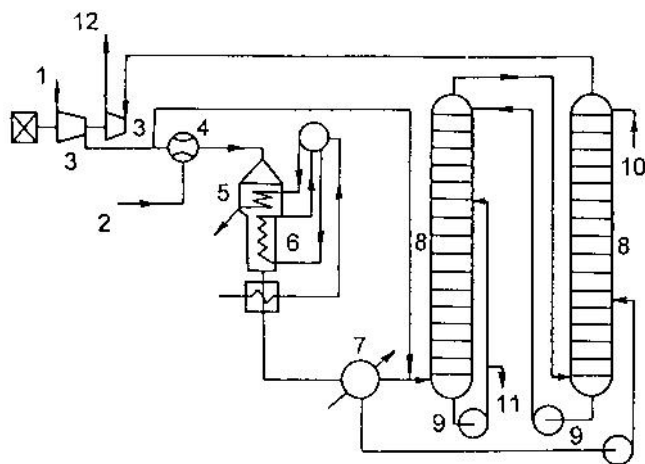
Amoniak patrí k základným produktom chemického priemyslu. Je to východisková surovina na výrobu kyseliny dusičnej a všetkých ostatných dusíkatých zlúčenín, medzi ktorými majú popredné miesto priemyselné hnojivá. Na ich výrobu sa spotrebuje 85 % svetovej produkcie amoniaku. Dusík pochádzajúci z takto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

Amoniak sa skladuje a prepravuje v kvapalnom stave. Pri teplote 20°C majú pary NH_3 tlak 0,8572 MPa. Nádoby s amoniakom sú označené žltým pásom.

6.2 Výroba vybraných anorganických látok

6.2.1 Kyselina dusičná

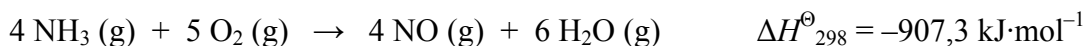
Východiskovou surovinou na výrobu kyseliny dusičnej je amoniak. Princíp výroby spočíva v spaľovaní amoniaku so vzduchom za vzniku oxidu dusnatého, ktorý sa po ochladiení samovoľne oxiduje na oxid dusičitý a ten absorpciou vo vode dáva kyselinu dusičnú. Schéma výrobného zariadenia je znázornená na obr.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



Obr. 45. Schéma výroby kyseliny dusičnej

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

V prvej fáze výroby teda prebieha chemická reakcia:



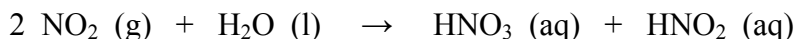
Spaľovanie amoniaku sa uskutočňuje v reaktore (kontaktnom telese) 5 na platinovom katalyzátore, ktorý je vo forme veľmi jemnej sieťky (1 024 ôk na 1 cm^2) z drôtikov o priemere 0,06 až 0,09 mm. Platina obsahuje 10 % ródia, ktoré zlepšuje jej účinnosť, mechanické vlastnosti a životnosť. Ak sa oxidácia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

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

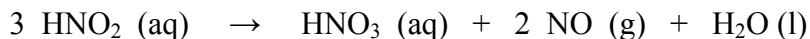
Z kontaktného telesa postupujú nitrózne plyny do tzv. oxidačno-absorpčných veží, v ktorých prebiehajú ďalšie dve fázy výroby. V priestore medzi dvoma etážami sa oxiduje oxid dusnatý na oxid dusičitý:



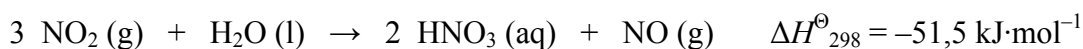
a na etážach sa potom pri styku plynnej fázy s vodou absorbuje za vzniku kyseliny dusičnej a dusitej:



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



Priebeh oboch dejov možno teda zapísať sumárnou rovnicou:



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

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

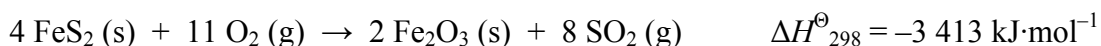
Takýmto postupom sa dá získať kyselina dusičná s koncentráciou približne 65 % a v takejto koncentrácii sa aj bežne distribuuje (azeotropická zmes, ktorá vrije pri 121,9 °C, má zloženie 63,8 % HNO_3).

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

6.2.2 Kyselina sírová

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

Zdrojom síry na výrobu oxidu siričitého je v posledných rokoch predovšetkým elementárna síra. Okrem tejto východiskovej látky sa v minulosti používal predovšetkým pyrit FeS_2 , ktorého pražením v prúde vzduchu vzniká oxid siričitý a oxid železitý:



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

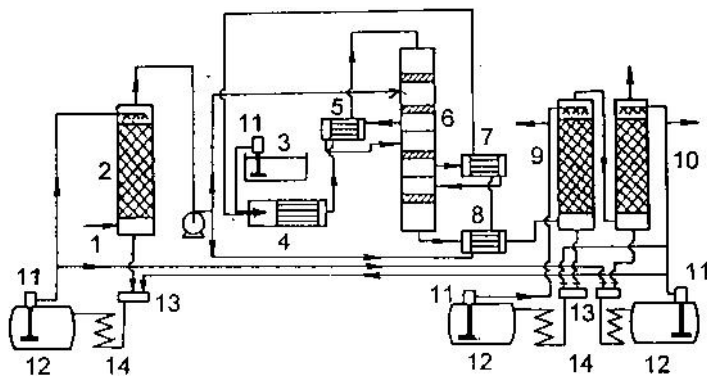
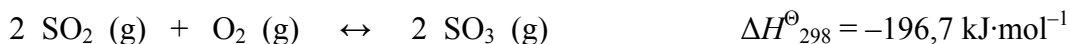
Ďalšie zdroje síry na výrobu oxidu siričitého nie sú síce veľmi významné z hľadiska množstva a spôsobu spracovania, nakoľko je veľmi prácny, ale sú dôležité z hľadiska likvidácie odpadov a ochrany životného prostredia. Pomerne vysoké percento síry sa nachádza v zemnom plyne a v rope v podobe sulfánu,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

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

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



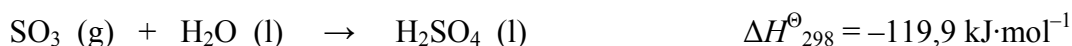
Najrozšírenejšími zariadeniami na spaľovanie síry sú tzv. horákové pece, do ktorých sa roztavená síra pomocou dýzy rozstrekuje prúdom stlačeného horúceho vzduchu. Keďže ide o reakciu silne exotermickú, je potrebné vznikajúci plyn intenzívne chladiť. Preto priamo do pece je zabudovaný parný kotol, pomocou ktorého sa vznikajúce spalné plyny ochladia z pôvodných 900 na 400 °C. Pri spaľovaní sa používa nadbytok vzduchu, a to taký, aby siričitý plyn obsahoval asi 10 obj. % SO₂ a 11 obj. % O₂. Kyslík je v zmesi potrebný pre ďalšiu fázu výroby – premenu oxidu siričitého na oxid sírový:



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

Ako z uvedenej rovnice vidno, posun rovnováhy doprava bude podporovať znižovanie teploty a zvýšený tlak. Z uvedených dvoch spôsobov sa používa iba chladenie. Rýchlosť tejto konverzie je kvôli vysokej aktivačnej energii veľmi malá a je potrebné použiť katalyzátor. Ako katalyzátor sa používa oxid vanadičný aktivovaný malým množstvom oxidu draselného, prípadne sodného, nanesený na kremeline, ktorý je aktívny od 420 °C a stály do 600 °C. Katalyzátor je uložený na štyroch etážach v reaktore 6. Vzhľadom na vlastnosti katalyzátora je plyn na vstupe do reaktora vyhriaty na vyššiu teplotu a postupne sa medzi jednotlivými etážami ochladzuje. Za prvou etážou sa chladí pridávaním studeného vzduchu, za ostatnými etážami vo výmenníkoch tepla 5 a 7. V takomto zariadení sa dosiahne stupeň konverzie SO₂ na SO₃ 97 až 98 %.

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



K absorpcii SO₃ dochádza v náplňových vežiach 9 a 10 skrúpaných koncentrovanou kyselinou sírovou (98 %) alebo aj oleom. (Óleum je roztok oxidu sírového v bezvodnej kyseline sírovej.) Najbežnejšie vyrábané oleum obsahuje 20 hmot. % SO₃, ale dá sa vyrobiť až s obsahom 60 hmot. % SO₃. Na absorpciu nie je vhodné používať čistú vodu, pretože oxid sírový sa v nej zachytáva iba veľmi ťažko a okrem toho by dochádzalo k veľkému vzrastu teploty. Takto vznikajúce oleum sa následne riedi vodou na roztok zloženia 98 % H₂SO₄. Jeden absorbér býva zaradený medzi treťou a štvrtou etážou (na obrázku nie je znázornený), ďalšie dva po prechode výmenníkom tepla 8 za poslednou etážou. Zaradením absorbéra za treťou etážou sa dosiahne hlbšie zreagovanie zvyšného oxidu siričitého, ako keby plyn postúpil priamo na štvrtú etáž, a to až na 99,5 % i viac. Koncové plyny obsahujú okolo 95 % dusíka, 5 % kyslíka a stopy oxidu siričitého. Oxid sírový sa absorbuje prakticky úplne. Po odfiltrovaní hmly kyseliny sírovej sa koncové plyny vypúšťajú komínmi do atmosféry.

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

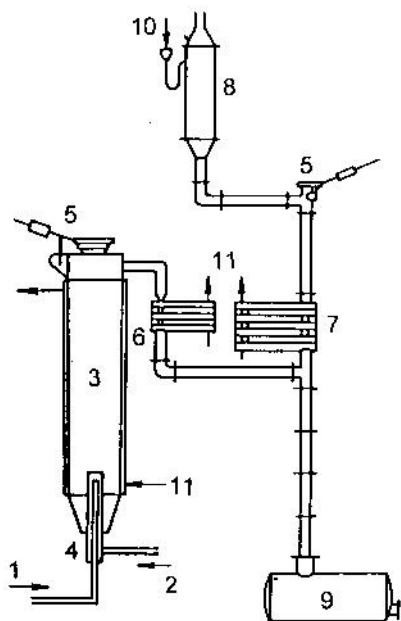
6.2.3 Chlorovodík a kyselina chlorovodíková

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

Syntéza chlóru a vodíka je silno exotermická reakcia:



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



Obr. 47. Schéma výroby kyseliny chlorovodíkovej

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

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

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

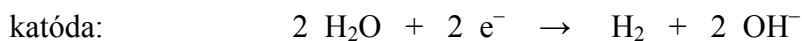
6.2.4 Hydroxid sodný a chlór

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

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

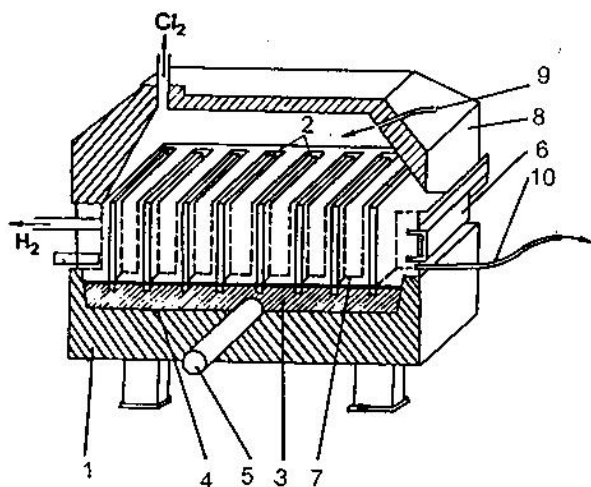
Diafragmová elektrolyza

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



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

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

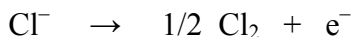


Obr. 48. Hookerov elektrolyzér

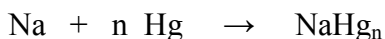
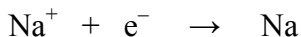
- 1 betónová vaňa, 2 grafitová anóda,
- 3 vrstva olova spájajúca jednotlivé anódy, 4 ochranný náter,
- 5 privod prúdu k anóde,
- 6 katódový rám,
- 7 katódy, 8 betónové veko,
- 9 privod soľanky,
- 10 odvod roztoku hydroxidu sodného

Ortuťová (amalgámová) elektrolyza

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

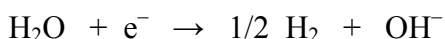
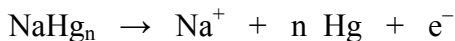


a na ortuťovej katóde sa vylučuje sodík, ktorý tvorí s ortuťou amalgám:

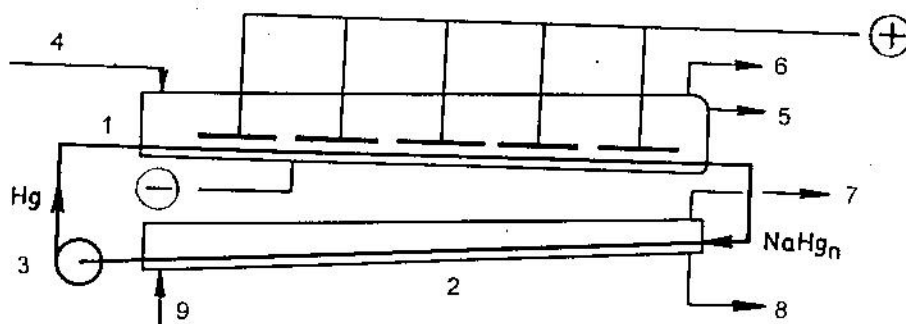


Vodík sa tu nevylučuje, pretože má na ortuti vysoké nadpätie.

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



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



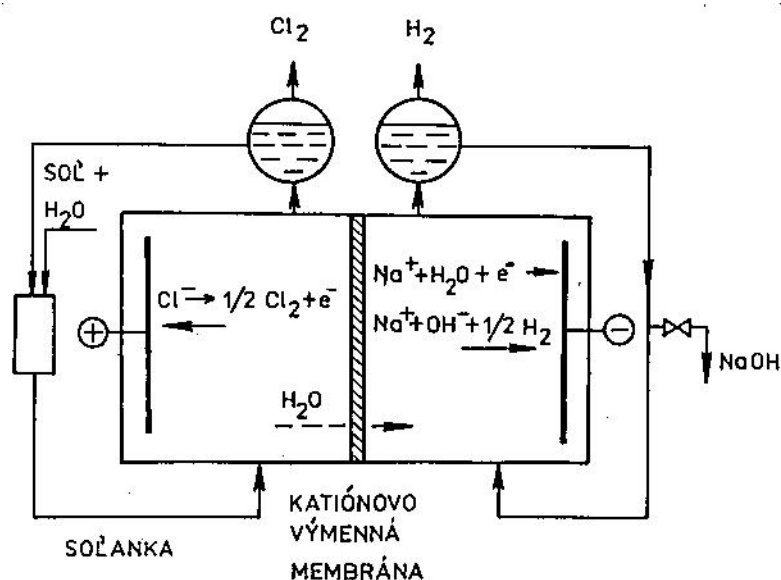
Obr. 49. Elektrolyzér s ortuťovou katódou

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

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

Membránová elektrolýza

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



Obr. 50. Princíp membránovej elektrolýzy

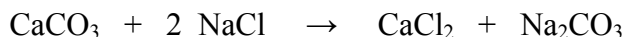
Výhodou tohto výrobného postupu je spotreba elektrickej energie prakticky zhodná so spotrebou pri diafragmovej metóde, teda nižšia ako pri amalgámovej elektrolýze a vznik prakticky úplne čistého hydroxidu sodného, podobne ako pri amalgámovej metóde, pričom odpadá používanie jedovatej ortuťi. Nevýhodou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

6.2.5 Uhličitan sodný

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

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

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

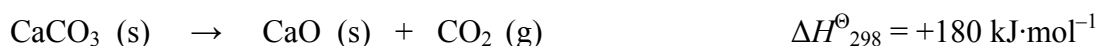


Uhličitan vápenatý je však príliš málo rozpustný na to, aby reagoval s roztokom chloridu sodného. Výrobný postup je preto zložitejší a možno ho opísať ako sériu pozostávajúcu zo siedmich čiastkových krokov. Schéma výroby je uvedená na obr. 51.

1. *Absorpcia amoniaku v soľanke.* Vyčistený nasýtený roztok chloridu sodného sa v absorberi nasycuje plynným amoniakom. Získa sa pri tom roztok obsahujúci ióny Na^+ , Cl^- , NH_4^+ , OH^- a hydratované molekuly amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$.
2. *Pálenie vápenca.* Pec na pálenie vápenca sa plní zmesou vápenca a koksu. Pri horení koksu v prúde horúceho vzduchu vzniká oxid uhličitý:



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



Spalné plyny obsahujúce asi 40 % CO_2 sa po odprašení vedú do tzv. karbonatačnej (Solvayovej) veže. Tuhý produkt – oxid vápenatý sa použije na regeneráciu amoniaku v kroku 7.

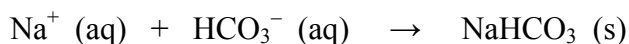
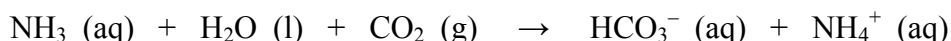
3. *Vznik NaHCO_3 .* Solvayova karbonatačná kolóna, v ktorej prebieha kľúčová fáza výroby, je 22 m vysoká a 2 m široká veža. Sú v nej zabudované klobúčikové etáže, medzi ktorými sú v dolnej časti umiestnené chladiče na zvýšenie efektívnosti absorpcie. Z hornej časti veže priteká amoniakálna soľanka z 1. kroku výroby, zdola prúdi plynný oxid uhličitý získaný v 2. a 5. kroku. Oxid uhličitý sa absorbuje a reaguje s rozpusteným amoniakom:



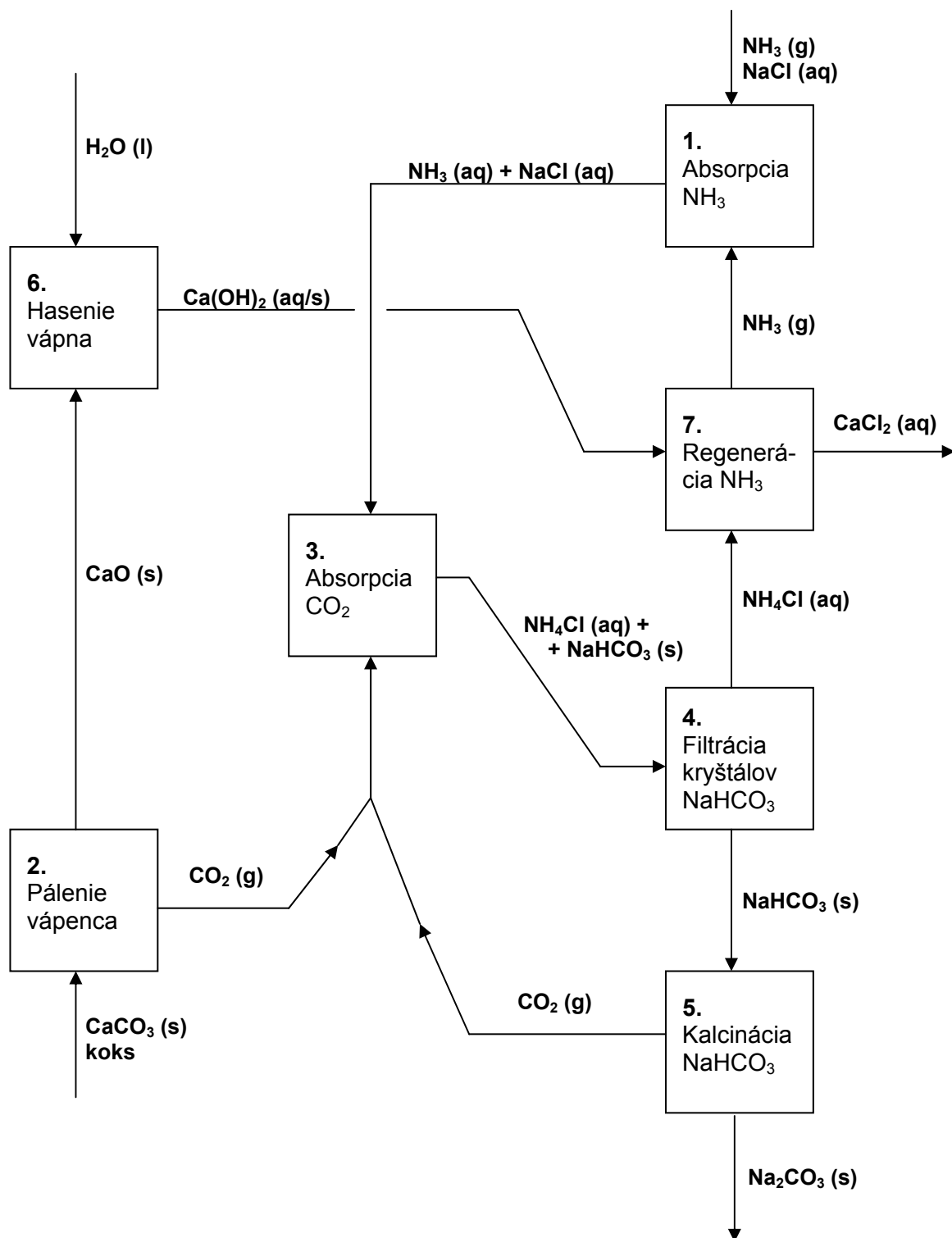
Roztok teraz obsahuje ióny Na^+ , Cl^- , NH_4^+ a HCO_3^- . Zo štyroch zlúčenín, ktoré sa môžu vytvárať rôznymi kombináciami týchto iónov, je najmenej rozpustný hydrogenuhličitan sodný NaHCO_3 . Tento sa teda zráža ako kryštalická látka v dolnej, chladenej časti kolóny. Prebiehajúci proces vyjadruje rovnica:



iónový zápis:

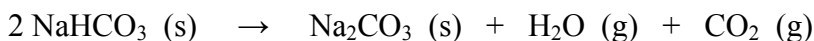


Kašovitá zmes opúšťajúca dno kolóny obsahuje asi 30 % kryštálov hydrogenuhličitanu sodného.



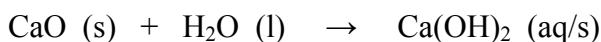
Obr. 51. Schéma výroby uhličitanu sodného

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



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

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



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

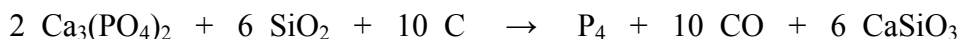


Amoniak sa posielá späť do 1. fázy procesu. Jediným odpadným produktom výroby je teda chlorid vápenatý.

6.2.6 Fosfor a kyselina fosforečná

Elementárny fosfor existuje v niekoľkých alotropických modifikáciách. Jeho najobvyklejšou formou je biely fosfor tvorený z tetraedrických molekúl P_4 , ktorý sa získava termickým spracovaním prírodných fosfátov (apatit, fosforit). Keďže časom pôsobením svetla žltne (v dôsledku toho, že na jeho povrchu vzniká malé množstvo červeného fosforu), v technickej praxi sa mu často hovorí i žltý fosfor. Ďalšími modifikáciami je amorfný červený fosfor a kryštalický čierny fosfor, ktorý má kovový lesk a je vodivý.

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



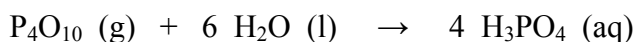
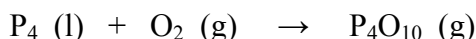
Oxid kremičitý viaže oxid vápenatý a vzniká kremičitan vápenatý ako troska, ktorá sa pravidelne odpichuje.

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

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

Väčšina bieleho fosforu (85 až 90 %) sa používa na výrobu kyseliny trihydrogenfosforečnej H_3PO_4 (kedysi nazývaná kyselina ortofosforečná). Okrem fosforu sa vyrába aj z apatitu. Podľa toho, z akej suroviny, a teda akým postupom bola vyrobená, má kyselina trihydrogenfosforečná i svoj osobitný obchodný názov. Z elementárneho fosforu sa vyrába jeho spaľovaním a následnou chemisorpciou s vodou a nazýva sa *termická kyselina*, z apatitu sa vyrába rozkladom kyselinou sírovou a označuje sa ako tzv. *extrakčná kyselina*. Výchoďová surovina a spôsob výroby totiž ovplyvňujú jej výsledné vlastnosti – čistotu, koncentráciu, a tým i jej použitie.

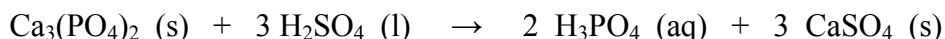
Kyselina trihydrogenfosforečná vyrobená termickým procesom je koncentrovanejšia a vysokého stupňa čistoty. Chemické deje prebiehajúce vo výrobnom zariadení možno opísať nasledujúcimi rovnicami:



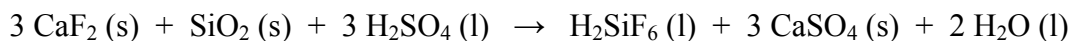
Horák na spaľovanie roztaveného fosforu je umiestnený vo veži, ktorá má oceľový plášť a kyselinovzdornú výmurovku. Jej steny sú skrúpané zriedenou kyselinou fosforečnou. Teplota vo veži dosahuje 1 000 až 1 200 °C. Oxid fosforečný sa absorbuje v stekajúcej zriedenej kyseline, ktorá sa tým zahusťuje a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

Takýmto spôsobom sa dá vyrobiť kyselina veľmi vysokej čistoty obsahujúca iba stopové množstvo arzenu, ktorý sa však dá odstrániť a jej zloženie je 80 až 87 % H_3PO_4 . Používa sa tam, kde sa vyžaduje väčšia čistota, ako napr. na výrobu fosforečných solí, kŕmnych zmesí pre zvieratá, v potravinárskom priemysle atď. Cena termickej kyseliny fosforečnej je však podstatne vyššia ako extrakčnej kyseliny, pretože výroba suroviny – fosforu vyžaduje veľké množstvo elektrickej energie.

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



Prebiehajú tu však i viaceré vedľajšie reakcie, napríklad:



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

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

Po odfiltrovaní hemihydrátu má vyrobená kyselina zloženie asi 42 % P_2O_5 a dá sa zahustiť až na obsah 60 % P_2O_5 . Extrakčná kyselina fosforečná je značne znečistená, ale pre mnohé výroby sa môže použiť i takáto, bez ďalšieho čistenia, napríklad na výrobu priemyselných hnojív. Práve výrobcovia priemyselných hnojív sú najväčší odberatelia kyseliny fosforečnej (až 80 % svetovej produkcie).

6.2.7 Priemyselné hnojivá

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

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

Štvrtým prvkom s najväčším obsahom v rastlinách je dusík. Hnojivami sa dodáva vo forme amoniakálnej, dusičnanovej a amidickej. Tento prvok prijímajú rastliny predovšetkým z priemyselných hnojív, pretože prírodného dusíka vo forme prijateľnej rastlinami je v pôde pomerne málo. Piatym nevyhnutným prvkom je fosfor, ktorý rastliny potrebujú pre fotosyntézu, delenie buniek a rozmnožovanie. Rastliny ho môžu prijímať jedine vo forme rozpustených fosforečnanových aniónov. Ďalším prvkom dôležitým pre výživu rastlín je draslík. Obsah týchto troch prvkov v zlúčenine určenej na hnojenie sa vyjadruje v hmotnostných % N, P_2O_5 a K_2O .

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

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

6.2.7.1 Síran amónny

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



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

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

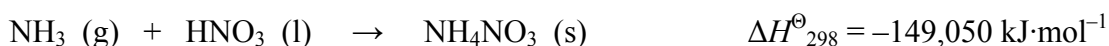
Výroba síranu amónneho z koksárenského plynu je vlastne čistiaceou operáciou, pri ktorej sa tento produkt výroby koksu zbavuje pomocou kyseliny sírovej nežiaduceho plynného produktu koksovania uhlia – amoniaku. Do čiastočne ochladeného a prečisteného koksárenského plynu sa rozprašuje kyselina sírová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

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

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

6.2.7.2 Dusičnan amónny

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



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

Využitím neutralizačného tepla sa v neutralizátore získajú roztoky zloženia 70 až 85 % NH₄NO₃, ktoré sa potom ďalej zahusťujú vo viacčlenných odparkách vyhrievaných vodnou parou. Prvé odparky pracujú pri normálnom, prípadne zvýšenom tlaku, posledná odparka pri zníženom tlaku. Teplota v nich totiž nesmie stúpnúť nad 185 °C, aby nedošlo k exotermickému rozkladu dusičnanu amónneho na oxid dusný:



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

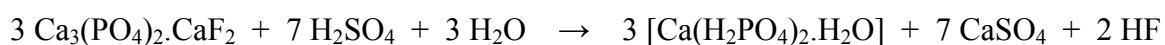
V priemyselnom rozsahu sa dusičnan amónny vyrábal najprv pre vojenské účely ako výbušnina. Jeho spotreba ako hnojiva bola spočiatku malá. Najprv bola zábranou jeho veľká hygroskopickosť a s ňou spojená spekavosť granulovaného produktu, čo spôsobovalo ťažkosti

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

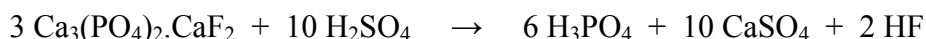
6.2.7.3 Superfosfát

Superfosfát je najstarším priemyselným hnojivom, jeho výroba začala v prvej polovici 19. storočia. Rastliny prijímajú fosfor z pôdy výlučne ako ióny PO_4^{3-} , čiže v roztoku. Fluoroapatit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, ktorý sa nachádza v prírodných fosfátoch, je takmer nerozpustný. Preto úlohou priemyslu fosforečných hnojív je previesť nerozpustný oxid fosforečný nachádzajúci sa v ťažených fosfátoch na rozpustnejšiu formu, ktorá by bola prijateľná – asimilovateľná rastlinami.

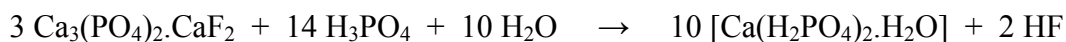
Podstatou výroby superfosfátu je premena nerozpustného fosforečnanu vápenatého na rozpustný dihydrogenfosforečnan vápenatý:



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



ktorá ihneď reaguje so zvyšným fosforečnanom za vzniku dihydrogenfosforečnanu vápenatého:



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

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

Superfosfát vyrobený opísaným spôsobom má malý obsah oxidu fosforečného rozpustného vo vode, iba asi 16 %. Ak sa na rozklad použije namiesto kyseliny sírovej kyselina fosforečná, dostaneme takzvaný dvojité superfosfát, ktorý obsahuje viac ako 40 % P_2O_5 rozpustného vo vode.

6.2.7.4 Viaczložkové hnojivá

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



Rozklad sa robí roztokom kyseliny dusičnej zloženia 45 až 55 % HNO_3 pri teplote 55 až 65 °C vo dvoch až piatich reaktoroch zapojených za sebou. Čas zdržania reakčnej zmesi v reaktoroch sa pohybuje okolo 45 až 55 minút. Pri päťpercentnom nadbytku kyseliny dusičnej sa dosiahne stupeň premeny 99 až 99,5 %.

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

Po úprave pomeru $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ nasleduje neutralizácia roztoku plynným amoniakom. V takto neutralizovanej kašovitej hmote je potom prítomný CaHPO_4 a aj $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Po zahutnení zmesi sa mieša s draselnou soľou – chloridom draselným. Takto vzniknutá zmes obsahujúca všetky tri živiny postupuje na granuláciu do granulátora. Na záver sa granule ešte sušia a triedia na sitách.

7 Priemysel silikátov

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

7.1 Maltoviny

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

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

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

7.1.1 Cement

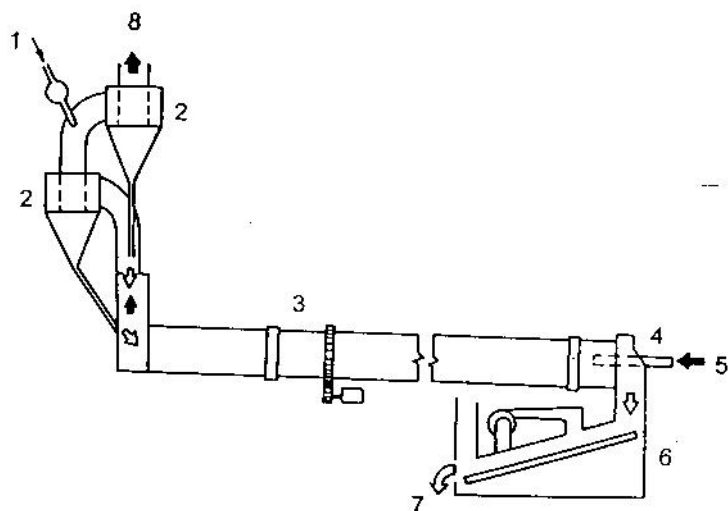
Cement je najvýznamnejšou maltovinou. Najviac používaný tzv. *portlandský cement* sa vyrába vypaľovaním jemne práškovej surovinovej zmesi do *slinutia*, t. j. do čiastočného roztavenia a následného spečenia zrníek práškového materiálu. Jemným mletím *slinkov* za sucha sa získa hotový produkt.

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

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

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

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



Obr. 52. Rotačná pec na výrobu cementu

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

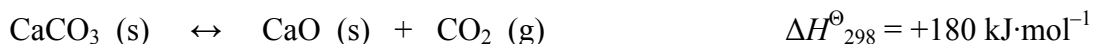
Počas prechodu pecou sa surovina zohrieva, pričom postupne podlieha jednotlivým fyzikálnym a chemickým zmenám. Najprv prechádza tzv. sušiacim pásmom, v ktorom dochádza k odparovaniu vody (do 200 °C), potom predhrievacím pásmom, v ktorom nenastávajú žiadne podstatné zmeny (200 až 800 °C), ďalej kalcinačným pásmom, kde prebieha termický rozklad zlúčenín obsiahnutých v surovinovej zmesi na príslušné oxidy (800 až 1 200 °C) a napokon slinovacím pásmom (1 200 až 1 450 °C). V slinovacom pásme sa začína vlastná tvorba slinku, pričom sa zrníčka práškovej suroviny zahrejú na teplotu, pri ktorej sa na povrchu začínajú taviť a spečú sa (slinku) do tvrdých agregátov vytvarovaných rotačným pohybom pece do tvaru guliek s priemerom asi 2 až 4 cm. Oxidy vytvorené počas kalcinácie (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) pritom navzájom reagujú na hydraulicky tuhnúce zlúčeniny. Optimálna teplota pre slinovací proces je 1 450 °C. Po opustení pece je slinok chladený prúdom vzduchu, ktorý sa používa na oxidáciu paliva v horáku.

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

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

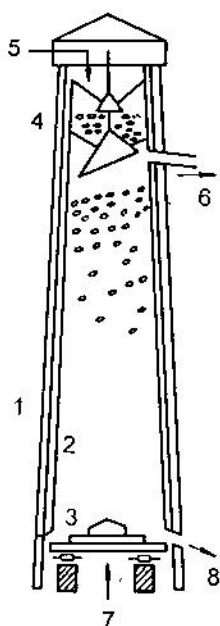
7.1.2 Pálené vápno

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



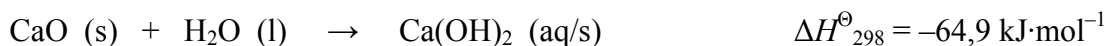
Reakcia sa urýchľuje odvádzaním oxidu uhličitého z povrchu tuhých reaktantov.

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

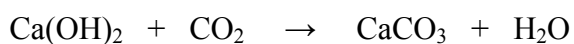


Obr. 53. Šachtová pec na pálenie vápenca
1 ocelový plášť, 2 žiaruvzdorná výmurovka, 3 rošt,
4 uzávery, 5 zavážka vsádzky, 6 spaliny, 7 vzduch,
8 pálené vápno

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



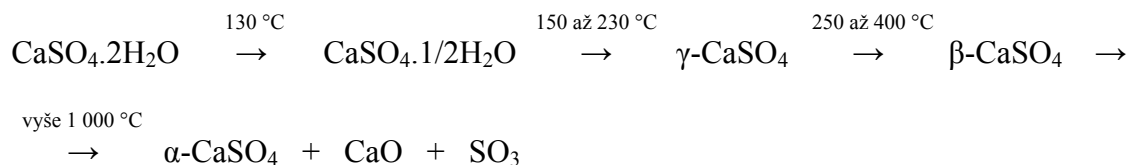
a zmiešaním s pieskom sa z neho pripraví malta. Malta na vzduchu postupne tuhne, a to vplyvom oxidu uhličitého, ktorý sa nachádza vo vzduchu. Prebieha pri tom reakcia:



V chemickom priemysle sa hasené vápno používa ako neutralizačné činidlo, pri výrobe uhličitanu sodného (sódy) sa používa na regeneráciu amoniaku z chloridu amónneho, pri výrobe cukru na čistenie tzv. difúznej šťavy.

7.1.3 Sadra

Sadra sa vyrába zo sadrovca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Podľa teploty použitej pri pálení sa získava niekoľko druhov pálenej sadry:



Z praktického hľadiska rozoznávame sadru rýchlo tuhnúcu (štukatérsku), obsahujúcu najmä $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a $\gamma\text{-CaSO}_4$, ďalej voľne tuhnúcu (stavebnú), ktorá sa skladá z $\alpha\text{-CaSO}_4$ a CaO . Sadra reaguje s vodou až na dihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Reakciu sprevádza vývoj tepla, zväčšenie objemu a rýchle tuhnutie.

Sadra sa používa v stavebníctve, keramickom priemysle, na štukatérske práce, v sochárstve, zubnej technike a inde.

7.2 Hrubá keramika

Hrubou keramikou označujeme tehliarske, žiaruvzdorné, tepelnoizolačné a brúsne výrobky. Základnou surovinou na výrobu väčšiny keramického tovaru sú íly a hliny. Tieto sa rozomieľajú s vodou a po zmiešaní s tavivami a ostrivami vzniká plastické cesto vhodné na zhotovenie rozličných keramických výrobkov. Po vysušení si vytvarované výrobky zachovávajú svoj tvar, vypálením stvrdnú a získajú potrebnú pevnosť.

Z mineralogického hľadiska rozlišujeme hliny a íly kaolinitové a montmorillonitové, čiže bentonity. Základnou zložkou kaolinitových ílov je *kaolinit* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, montmorillonitových *montmorillonit* – silne hydratovaný kremičitan hlinitý. *Ostrivá* sú neplastické, zvyčajne aj žiaruvzdorné látky, ktoré neprijímajú vodu. Znižujú plastickejšť keramickej látky, znižujú zosychanie výrobkov a ich zmršťovanie pri vypaľovaní. Najčastejším ostrivom je kremenný piesok. *Tavivá* podporujú slinovanie. Najčastejšie sú to živce a slúdy. Pri povrchovej úprave keramických výrobkov sa často používajú i tzv. glazúry. *Glazúry* sú v podstate ľahkotaviteľné sklá nanosené na povrch výrobku, ktoré vznikajú pri jeho vypaľovaní. Sú to buď husté vodné suspenzie, ktoré obsahujú kyslé aj zásadité oxidy, prípadne farbivá a kaľiace prísady, alebo sa na povrch výrobku môžu nanášať aj v práškovom stave, tzv. pudrovaním. Glazúry zabraňujú nasiakavosti pórovitého keramického materiálu, prípadne majú dekoratívny účel.

Na výrobu žiaruvzdorných materiálov potrebujeme aj pálený magnezit, dolomit a kremenec.

Tehliarske výrobky

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

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

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

Žiaruvzdorný materiál

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

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

Ak je potrebná osobitne vysoká odolnosť proti žiaru a pevnosť, používa sa materiál s vyšším obsahom Al_2O_3 (až 58 %), tzv. *mulit*. Chemické zloženie mulitu je $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Dinas je kyslý žiaruvzdorný materiál s vápenatým tmelom, v ktorom je najmenej 90 % SiO_2 a najviac 5 % CaO . Vyrába sa zo zmesi vypáleného kremenca s 2 % vápennej kaše (t. j. $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Na rozdiel od šamotu má dinas sklon zväčšovať svoj objem. Je žiaruvzdorný do 1 700 °C, ale má malú mechanickú pevnosť.

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

7.3 Jemná keramika

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

7.3.1 Hrnčiarske výrobky

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

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

7.3.2 Pórovina

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

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

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

7.3.3 Kamenina

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

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

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

7.3.4 Porcelán

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

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

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

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

7.4 Sklo a smalty

7.4.1 Výroba skla

Sklo je homogénna, izotropná, zväčša priehľadná anorganická látka vznikajúca ochladením taveniny príslušného zloženia takou rýchlosťou, pri ktorej sa jednotlivé stavebné častice nestihnú usporiadať do pravidelných polôh kryštálovej štruktúry. Je to teda amorfná látka. V tomto sa sklo podobá podchladenej kvapaline s vysokou hodnotou viskozity. Z termodynamického hľadiska je sklený stav metastabilný. (Poznáme aj amorfné organické makromolekulové látky, ale tie nezaraďujeme medzi sklá.) Sklo je zložené zväčša z rôznych oxidov, z ktorých niektoré sú sklotvorné, čiže sú samy schopné tvoriť sklo (napr. SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5), iné nie sú sklotvorné, ale svojou prítomnosťou ovplyvňujú vlastnosti skla (Na_2O , K_2O , PbO a iné).

Svojím chemickým zložením je sklo podvojný kremičitan alkalického kovu a kovu s oxidačným stupňom dva. Keď sa sklo skladá iba z alkalických kremičitanov, tvorí sa tzv. *vodné sklo* rozpustné vo vode. Bežné *technické sklo* je sodnovápenaté, tzv. *český krištál* je draselnovápenaté sklo, *olovnatý krištál* je draselnoolovnaté sklo. V praxi sa používajú aj boritokremičitanové, kremičitanovofosforečné a kremičitanovoarzeničné sklá. Niektoré druhy optického skla sú len boritanové alebo fosforečné, neobsahujú teda kremičitanovú zložku. Najjednoduchšie chemické zloženie má *kremenné sklo*, ktoré je z čistého oxidu kremičitého (kremeňa). Do špeciálnych druhov skla sa pridávajú niektoré oxidy, ako napr. ZnO , MgO , BaO , Al_2O_3 a iné. Pri farbení skla sa používajú takmer všetky významné prvky periodickej sústavy vo forme svojich oxidov. Zloženie skla sa dá iba veľmi ťažko vyjadriť chemickým vzorcom, preto sa najčastejšie uvádza percentuálny pomer jednotlivých oxidov. Napríklad zloženie sodnovápenatého skla možno vyjadriť vzorcom $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ a obsahuje 12,9 % Na_2O , 11,6 % CaO a 75,5 % SiO_2 .

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

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

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

Príprava vsádzky. Suroviny sa rozdeľujú na hlavné a pomocné. Medzi hlavné suroviny sa zaraďuje piesok, kyselina boritá, prípadne bórax, uhličitan sodný, síran sodný, uhličitan draselný, vápenec. Sklársky piesok je v podstate oxid kremičitý SiO_2 . Musí mať veľkosť zrna od 0,1 do 0,4 mm, obsah železa pre optické sklo nesmie byť väčší ako 0,013 % Fe_2O_3 . Sklo s vysokým obsahom SiO_2 je ťažšie tavitelné, chemicky odolnejšie a veľmi stále proti zmenám teploty (má malý index teplotnej rozťažnosti), ľahšie ním prechádzajú ultrafialové lúče. Oxid kremičitý potláča aj sklon k odskelneniu (tvorba kryštálikov, čím sklo stráca priehľadnosť a stáva sa krehkým). Uhličitan sodný (sóda) je zdrojom Na_2O , uhličitan draselný (potaš) zdrojom K_2O , kyselina boritá, prípadne bórax zdrojom B_2O_3 , vápenec dodáva sklu CaO , uhličitan bárnatý BaO , minium PbO ; Al_2O_3 sa dodáva vo forme živcov alebo kaolínu. Medzi pomocné suroviny sa zaraďujú farbivá, čiriace, kaliace, odfarbujúce a leptajúce látky. Aby sklo malo potrebné vlastnosti, musí sa dodržiavať presný pomer jednotlivých oxidov určený

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

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

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

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

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

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

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

nahor pomocou 16 až 18 párov valcov, pričom sa súčasne temperuje. Vychladnuté tabule sa v hornej časti automaticky odrezávajú. Veľmi kvalitné tabuľové sklo sa vyrába vodorovným ťahaním po hladine roztaveného cínu. Na povrchu cínu získa tabuľa zrkadlový lesk, vrchná plocha tabule sa leští teplom, takže dostaneme dokonale hladké tabuľové sklo, ktoré sa ďalej nemusí upravovať. Pás tuhnúceho skla prechádza dlhou chladiacou pecou (vyše 100 m), kde sa odstraňuje vnútorné napätie. Týmto spôsobom sa za 1 hodinu vyrobí viac ako 1 000 m² tabúľ s hrúbkou 5 mm. Tabuľové sklo sa vyrába v hrúbke 3 až 10 mm.

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

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

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

7.4.2 Smalty

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

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

7.4.3 Tavené horniny

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

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

8 Výroba kovov

8.1 Základné postupy výroby kovov

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

- *rudy s rýdzim kovom* – kov netvorí zlúčeninu (napr. ušľachtilé kovy platina, zlato, striebro),
- *oxidové rudy* – kov je viazaný buď priamo alebo spolu s inými prvkami na kyslík (napr. Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cu_2O , PbCO_3 , PbSO_4). Tieto rudy sa vyskytujú najčastejšie,
- *sírnikové (sulfidové) rudy* – kov je viazaný na síru (napr. FeS_2 , CuFeS_2 , PbS , ZnS). Podobný charakter majú rudy, v ktorých sa kov viaže na arzén (arzenidy) a antimón (antimonidy). Tieto rudy obsahujú vždy ešte aj síru.

Podľa charakteru hlušiny rozoznávame:

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

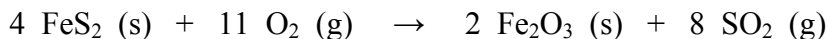
Na získanie čistého kovu treba najprv odstrániť hlušinu. Účelom tejto fázy spracovania rudy je zvýšiť obsah prvku v rude, a tak uľahčiť jej ďalšie spracovanie. Časť hlušiny sa dá odstrániť fyzikálnymi operáciami. Najjednoduchšou metódou je ručné triedenie, ktoré sa používalo najmä v minulosti. Dnes sa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

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

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

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

kou a atmosferickými plynmi (napr. kyslíkom). Praženie sa používa na rozličné účely. Odstraňuje sa ním napríklad síra, arzén, rozkladajú sa uhličitany a podobne. Najčastejšie sa používa tzv. *oxidačné praženie*, napríklad pri pražení pyritu FeS_2 sa ním odstraňuje síra:



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

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

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

8.2 Výroba železa

Železo a jeho zliatiny sú najrozšírenejším a najdôležitejším technickým materiálom. Chemicky čisté železo nemá výhodné technické vlastnosti. V praxi sa používajú rozličné druhy technického železa. Sú to zložené zliatiny železa s nekovovými prvkami (uhlík, kremík), kovovými prvkami (mangán, chróm, nikel, volfrám, vanád a iné) a i s niektorými zlúčeninami, napr. Fe_3C , SiC . Niektoré sa do železa dostávajú už pri jeho výrobe zo surovín, iné sa pridávajú úmyselne na zlepšenie jeho vlastností. Rozhodujúci vplyv na vlastnosti železa má uhlík a podľa jeho obsahu rozoznávame:

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

Surové železo je každá zliatina železa získaná redukciou rúd, kým nie je kujná. Vyrába sa vo vysokej peci. Obsahuje priemerne 3 až 4,5 % uhlíka, ktorý je v *bielom surovom železe* vo forme karbidu Fe_3C , v *sivom surovom železe* prevažne ako grafit. Biele surové železo má lomovú plochu striebrosivú, sivé tmavosivú. Osobitné druhy železa sú tzv. *ferozliatiny* (feromangán, ferosilícium, ferrochróm, ferrovanád atď.), ktoré sa používajú ako prísady do ocele.

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

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

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

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

8.2.1 Konštrukcia vysokej pece

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

Na výrobu železa sa používajú *železné rudy* rozdelené podľa chemického zloženia na oxidové, hydratované, uhličitanové a kremičitanové. Medzi oxidové rudy patrí magnetovec (magnetit) Fe_3O_4 , oxid železnato-železitý obsahujúci 40 až 70 % železa. Ďalej sem patrí krveľ (hematit) Fe_2O_3 , bezvodý oxid železitý obsahujúci 40 až 60 % železa. Medzi hydratované rudy patrí hnedel' (limonit), je to hydratovaný oxid železitý s rozličným obsahom vody – od $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ do $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Obsahuje zvyčajne 34 až 45 %, niekedy až 60 % železa. Ocieľok (siderit) FeCO_3 , uhličitan železnatý patrí medzi uhličitanové rudy. Obsahuje takmer 35 až 40 % železa. Pred vsádzaním do vysokej pece sa ruda zvyčajne praží, čím sa obsah železa zvýši asi na 40 až 53 %. Kremičitanové rudy chamosity sú hydratované kremičitany hlinito-horečnato-železnaté.

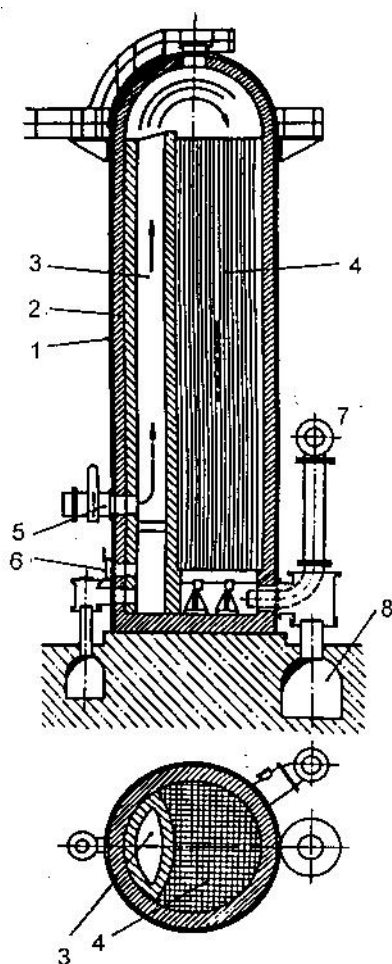
V železných rudách sa okrem uvedených zlúčenín železa vyskytujú i iné zlúčeniny, ktoré sa pri tavení vo vysokej peci odstraňujú v podobe trosky. K železnej rude sa pridávajú tzv. *troskotvorné prísady* napomáhajúce vzniku ľahkotaviteľnej trosky, ktorá sa dobre oddeľuje od roztaveného železa. Keďže u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

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

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

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

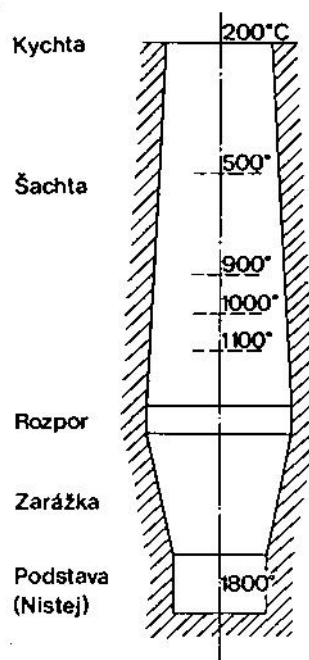
Vysoká pec spotrebuje aj obrovské množstvo *chladiacej vody*, ktorá steká po povrchu jej oceľového plášťa. Okrem toho sú v nisteji, zarážke a v dolnej časti šachty zabudované chladiace skrine, cez ktoré preteká voda.



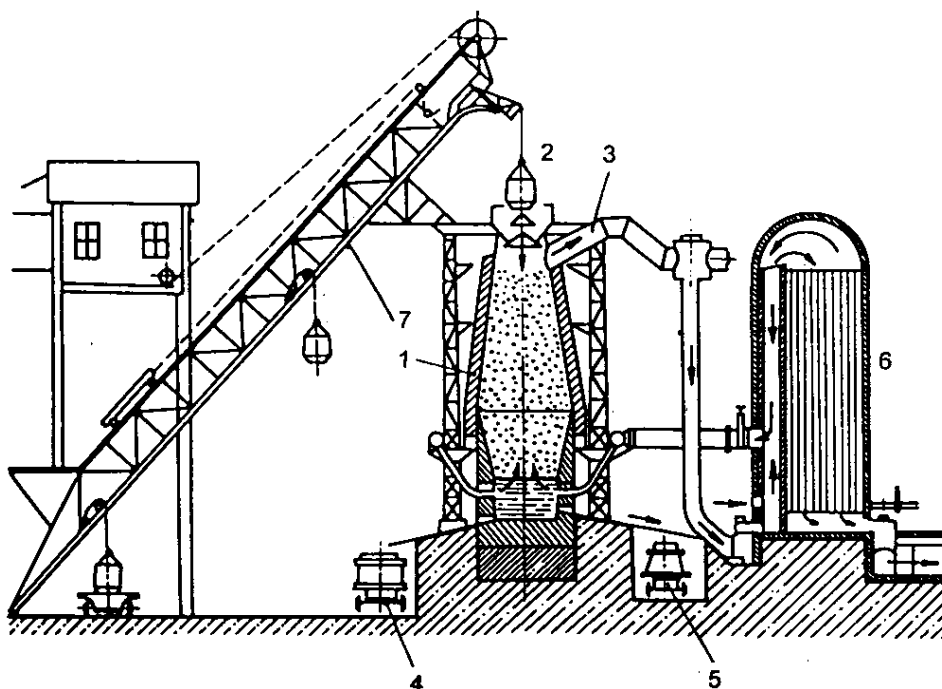
Obr. 54. Cowperov ohrievač vzduchu

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

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



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



Obr. 56. Schéma zariadenia na výrobu surového železa

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

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

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

Na výrobu 1 tony surového železa sa spotrebuje 500 až 800 kg vápenca, 800 až 1 000 kg koksu a 3 000 m³ vzduchu. Zavážka prejde pecou asi za 15 hodín, pričom v nej postupne prebiehajú viaceré chemické aj fyzikálne zmeny.

8.2.2 Chemické deje prebiehajúce vo vysokej peci

Spaľovanie paliva. V spodnej časti podstavy nastáva účinkom vŕhnaného horúceho vzduchu dokonalé spaľovanie uhlíka z koksu:

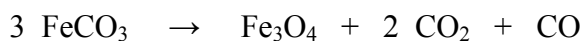


Táto silne exotermická reakcia je jediným zdrojom tepelnej energie vo vysokej peci a udržuje celú jej prevádzku. V tejto časti sa dosahuje teplota až 2 000 °C. Oxid uhličitý, ktorý vystupuje cez vrstvy rozžeravenej vsádzky, sa teplom čiastočne štiepi na oxid uhoľnatý a kyslík, ale vo väčšej miere sa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



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

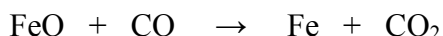
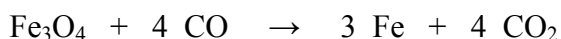
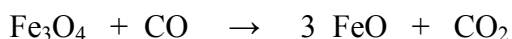
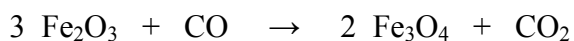
Rozklad uhličitánov (kalcinácia). V nižších častiach vysokej pece, pri teplote medzi 400 až 1 000 °C sa postupne rozkladajú uhličitánové rudy, vápenec a magnezit. Sú to silne endotermické reakcie:



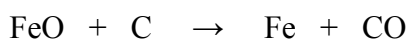
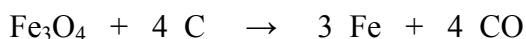
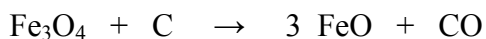
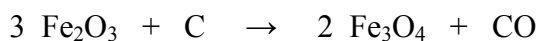
Redukcia oxidov železa. Prebieha postupne z vyšších na nižšie oxidy až na elementárne železo:



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



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



Nauhličovanie železa. Redukcia oxidov železa prebieha pri oveľa nižšej teplote, než je teplota topenia čistého železa (1 535 °C). Vyredukovanie železa je spoiatku tuhé, hubovité a veľmi čisté. Postupne, ako železo vo vsádzke klesá do nižších pásiem pece, nasycuje sa uhlíkom. Nasycuje sa ním v tuhom skupenstve, čiže difúziou, v rozmedzí teplôt 900 až 1 000 °C. Vzniká pri tom karbid železa Fe_3C , ktorý sa v železe ľahko rozpúšťa. Železo obohatené uhlíkom má oveľa nižšiu teplotu tavenia ako čistý kov. Pri obsahu 4,3 % uhlíka je to iba 1 130 °C, takže sa ľahko taví a v kvapkách obalených troskou klesá do nisteja.

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

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

8.2.3 Produkty vysokej pece

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

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

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

Biele surové železo obsahuje asi 4,5 % uhlíka, najmä vo forme karbidu železa Fe₃C. Obsah manganu je vyšší ako v sivom surovom železe (0,8 až 4 %), obsah kremíka neprevyšuje 2 %. Obsah fosforu je vyšší ako 2 % a obsah síry nad 0,1 % (je vyšší ako u sivého surového železa). Biele surové železo má striebristý lom, staršia lomová plocha sa pokrýva hrdzou. Je hutnejšie, pevnejšie a oveľa tvrdšie, a preto sa ťažšie opracováva ako sivé surové železo.

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

Kychtový plyn, ktorý opúšťa vysokú pec má teplotu 150 až 300 °C. Pri výrobe 1 tony surového železa vzniká asi 5 000 m³ plynu. Obsahuje 25 až 30 % oxidu uhoľnatého, 1 až 2 % vodíka, malé množstvo metánu, zvyšok tvorí oxid uhličitý, dusík a vodná para. Odnáša so sebou aj 5 až 30 g prachu v 1 m³. Je to horľavý plyn s pomerne malou výhrevnosťou. Po opustení vysokej pece sa odprašuje v batérii veľkých odprašovačov pracujúcich na princípe cyklónu, potom postupuje do elektrických odlučovačov, prípadne i na vypieranie vodou. Veľká časť kychtového plynu sa použije pri vykurovaní Cowperových ohrievačov vzduchu.

8.3 Výroba ocele

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

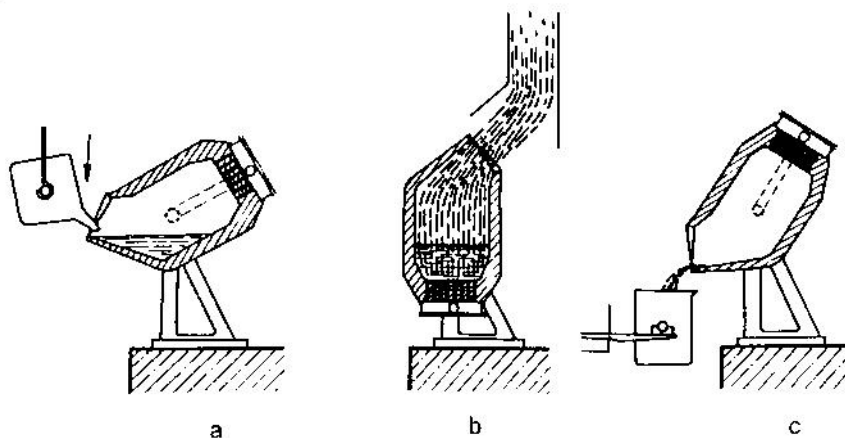
V súčasnosti sa oceľ vyrába:

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

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

8.3.1 Výroba ocele v konvertoroch

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



Obr. 57. Konvertor a jeho pracovné polohy

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

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

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

8.3.2 Výroba ocele v nistejových peciach Siemensovým a Martinovým procesom

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

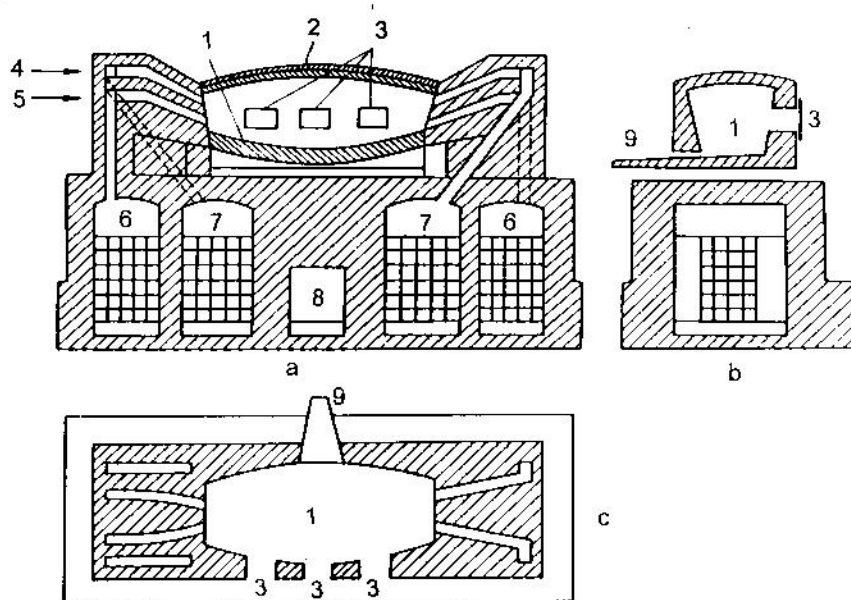
Výmurovka martinskej pece je zväčša zásaditá (magnezitová), lebo spracovávané suroviny obvykle obsahujú fosfor, ktorý sa v kyslom prostredí nedá odstrániť. Pec sa skladá z taviaceho priestoru s obdĺžnikovým nistejom a z regenerátorových komôr. V prednej stene pece je niekoľko otvorov na vhadzovanie materiálu,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

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

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

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

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



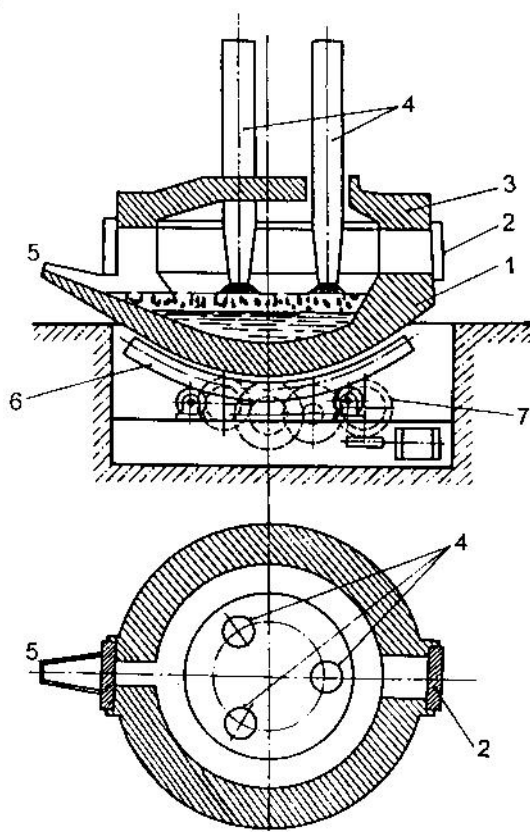
Obr. 58. Siemensova a Martinova pec: *a* prierez, *b* pôdorys, *c* bočný rez

1 nístej, 2 klenba, 3 priezory, 4 prívod vzduchu, 5 prívod vykurovacieho plynu, 6 regeneračné komory pre vykurovací plyn, 7 regeneračné komory pre vzduch, 8 odťah spalných plynov do komína, 9 odpichový otvor a žľab na odtekanie ocele

8.3.3 Výroba ocele v elektrických peciach

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

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



Obr. 59. Elektrická pec na výrobu ocele

1 nistej, 2 priezor, 3 klenba,
4 elektródy, 5 odpichový otvor
a žľab na odlievanie ocele,
6, 7 zariadenie na sklápanie pece

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

8.3.4 Výroba téglikovej ocele

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

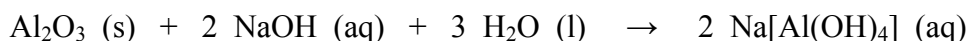
8.4 Výroba hliníka

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

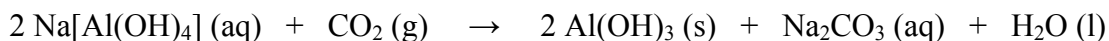
Bauxity obsahujú 35 až 75 % oxidu hlinitého, 3 až 25 % oxidu železitého, 1 až 7 % oxidu kremičitého a 2 až 3 % oxidu titaničitého.

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

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



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



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



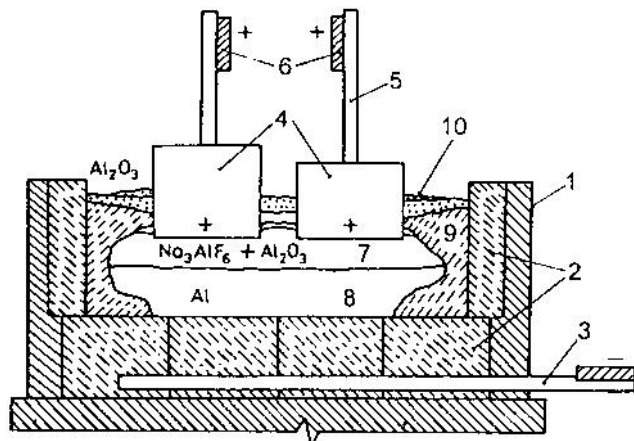
Filtrát obsahujúci roztok uhličitanu sodného sa zahutí a vracia sa späť do procesu.

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

Druhou fázou výroby hliníka je elektrolýza taveniny oxidu hlinitého. Tu je potrebná ďalšia – pomocná surovina – kryolit, hexafluorohlinitan sodný Na_3AlF_6 . Nachádza sa i v prírode, ale väčšinou sa používa vyrobený synteticky. Kryolit sa používa ako rozpúšťadlo oxidu hlinitého znižujúce jeho teplotu tavenia. Oxid hlinitý má veľmi vysokú teplotu topenia (2 050 °C), ale tavenina kryolitu s obsahom 10 % oxidu hlinitého má teplotu 900 až 950 °C.

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

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



Obr. 60. Elektrolytická pec na výrobu hliníka

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

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

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

8.5 Výroba medi

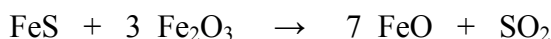
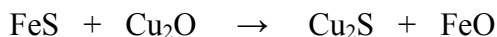
Meď sa v prírode vyskytuje najčastejšie vo forme sulfidových rúd, z ktorých najdôležitejšími sú chalkopyrit CuFeS_2 ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), chalkozín Cu_2S a bornit Cu_3FeS_3 ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$). Z kyslíkatých rúd je najdôležitejší kuprit Cu_2O , zriedkavejšie sa vyskytujú zásadité uhličitany malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ a azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Sulfidové rudy obsahujú do 3 % medi, kyslíkaté aj vyše 5 %. Meď sa vyskytuje aj rýdza, niekedy vo veľkých, až niekoľkotonových balvanoch. Na území Slovenska sú menšie ložiská medených rúd (chalkopyrit) pri Banskej Štiavnici a pri Krompachoch, kde je aj závod na výrobu medi.

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

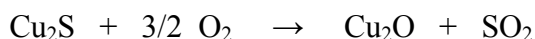
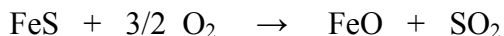
Pri *výrobe suchým spôsobom* prechádza výroba piatimi základnými fázami:

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

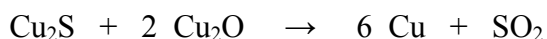
Pri flotácii sa jemne rozomletá ruda premieša s olejom a vodou, do ktorej je primiešaná povrchovoaktívna látka (detergent). Do zmesi je vháňaný stlačený vzduch, ktorý vytvára bohatú penu. Zrnká sulfidu meďného sú účinkom povrchovo aktívnej látky viazané na bublinky peny a vynášané na povrch, hlušina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



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

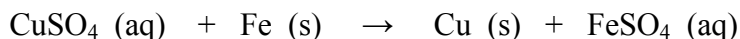


Vznikajúci oxid železnatý sa hromadí v troske. Obidve reakcie sú silne exotermické, takže teplota v konvertore stúpa, čo umožňuje priebeh endotermickej reakcie:



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

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



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

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

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

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

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

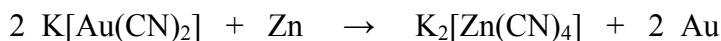
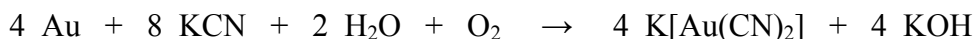
8.6 Výroba zlata

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

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

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

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



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

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

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

9 Organická technológia

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

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

9.1 Technológia tuhých palív

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

Tabuľka 3. Zloženie uhlia v závislosti od veku

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

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

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

9.1.1 Karbonizácia uhlia

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

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

9.1.1.1 Vysokoteplotná karbonizácia

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabuľka 4. Prehľad dechtových frakcií

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

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

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

9.1.1.2 Nízko-teplotná karbonizácia

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

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

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

9.1.2 Splynovanie uhlia

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

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

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

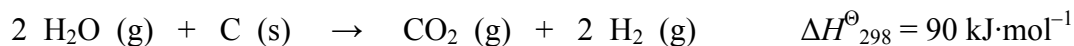


Reakcia je exotermická. Horúci oxid uhličitý stúpa cez horné vrstvy paliva, vyhrieva ho a uhlík obsiahnutý v palive s ním reaguje:

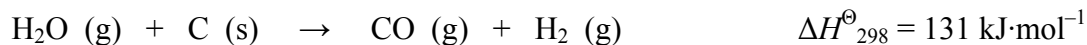


Táto endotermická reakcia spotrebuje veľké množstvo tepla. Treba udržiavať teplotu aspoň 1 000 °C, aby sa takmer všetok oxid uhličitý premenil na oxid uhoľnatý. Generátorový plyn obsahuje asi 30 % oxidu uhoľnatého, 65 % dusíka a zvyšok tvoria uhl'ovodíky, vodík a oxid uhličitý. Obsahuje všetok dusík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

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



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



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

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

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

Okrem energetického využitia sa tieto plyny používajú najmä ako chemická surovina, pretože ich zloženie môžeme v závislosti od výrobného postupu podľa potreby zámerne meniť. Najčastejšie vyrábané syntézne plyny sú na výrobu metanolu (zmes 2,2 až 2,4 H₂ : CO), na výrobu vodíka (plyn rôznej čistoty), na výrobu amoniaku (3 H₂ : N₂), na výrobu aldehydov z alkénov (1,1 až 1,2 H₂ : CO) a podobne.

9.2 Technológia ropy

9.2.1 Pôvod a zloženie ropy

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

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

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

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

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

9.2.2 Fyzikálne postupy spracovania ropy

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

Stabilizácia ropy. Ropa vyťažená z ložiska obsahuje veľa nečistôt, predovšetkým vodu, minerálne soli, piesok, hlinu a rozpustené plyny počnúc metánom až po uhl'ovodíky C₅. Prvá čistiaca operácia, stabilizácia, sa realizuje už na mieste ťažby. Ropa sa ňou zbavuje rozpustených uhl'ovodíkových plynov a sulfánu, aby sa obmedzili straty a korózia pri doprave a uskladňovaní. Uskutočňuje sa jednoduchou destiláciou.

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

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

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

Tabuľka 5. Ropné frakcie získané atmosferickou destiláciou

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

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

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

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

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

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

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

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

9.2.3 Chemické postupy spracovania ropy

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

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

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

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

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

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

použitie katalyzátorov, ktoré neštiepia väzbu C—C, ale prednostne štiepia väzbu C—H. Hlavným prebiehajúcim procesom je dehydrogenácia spojená s cyklizáciou. Pri výrobe sa používa dvojzložkový katalyzátor – kov, najčastejšie platina, nanosený na kyslom nosiči alumíne alebo na hlinitokremičitane. Účinkom kovu nastáva dehydrogenácia, pri ktorej prebieha i cyklizácia, kyslá zložka katalyzátora spôsobuje izomerizáciu. Proces sa uskutočňuje pri teplotách 470 až 510 °C. Surovinou na reformovanie benzínov je nízko-oktánový ťažký benzín. Výsledným produktom je kvalitný benzín obsahujúci často až 60 % arómatov, ďalej cykloalkány a izoalkány, plynné produkty obsahujúce plynné alkány C₁ až C₄ a predovšetkým vodík.

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

Hydrogenačná rafinácia sa uplatňuje i ako samostatný proces na odstraňovanie nežiaducich sírnych, dusíkatých a kyslíkatých derivátov z rôznych ropných medziproduktov. Používajú sa pri tom oxidové katalyzátory (napr. CoO.MoO₃) a reakčné podmienky sú miernejšie, pretože väzby medzi uhlíkom a heteroatómami sú najlabilnejšie.

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

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

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

9.3 Spracovanie zemného plynu

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

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

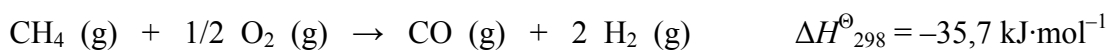
Zemný plyn sa využíva ako vysokoenergetický vykurovací plyn, aj ako surovina pre chemické spracovanie. V oboch prípadoch sa musia z neho najprv odstrániť nežiaduce zložky. Je potrebné z neho odstrániť vodnú paru, ktorá spôsobuje koróziu, pri nižších teplotách mrzne a pri väčších tlakoch môže vytvárať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

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

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

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

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



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

Uvedenými postupmi možno získať syntézne plyny na výrobu metanolu, vyšších alkoholov a vyšších uhl'ovodíkov (zmes CO a H₂), amoniaku (zmesi H₂ a N₂), vodík na rôzne hydrogenačné reakcie.

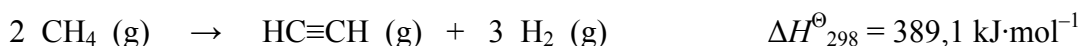
Výroba sadzí patrí k veľkým petrochemickým výrobám. Sadze sú dôležitým produktom pre gumársky priemysel, hlavne na výrobu pneumatík. Na 100 dielov kaučuku sa

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



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

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



9.4 Vybrané výrobné procesy organickej technológie založené na spracovaní petrochemikálií

9.4.1 Nitrácia

Pod pojmom nitrácia rozumieme zavedenie nitroskupiny $-\text{NO}_2$ do molekuly, pričom nitroskupina sa viaže na uhlík. Ako nitračné činidlo sa najčastejšie používa zmes kyseliny dusičnej a sírovej, tzv. nitračná zmes. Niektoré látky možno nitrovať aj samotnou kyselinou dusičnou, prípadne oxidom dusičným a podobne. V nitračnej zmesi má kyselina sírová dvojaký význam. Jednak pôsobí na kyselinu dusičnú za vzniku katiónu NO_2^+ , ktorý je vlastným nitračným činidlom, jednak viaže reakčnú vodu. Obsah kyseliny sírovej nesmie v nitračnej zmesi po skončení nitrácie klesnúť pod hodnotu koncentrácie, pri ktorej už nie je schopná viazať reakčnú vodu, pretože by nastal posun rovnováhy k nižšiemu výťažkom. Okrem toho nesmie obsah kyseliny sírovej klesnúť pod hranicu 78 %, keď pôsobí korozívne na oceľ, hlavný konštrukčný materiál výrobných zariadení.

Nitračné reakcie aromatických zlúčenín sú exotermické, napríklad nitrácia benzénu:



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

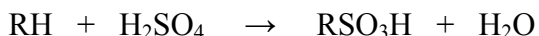
Aromáty sa nitrujú spravidla diskontinuálne v duplikátoroch, ktoré umožňujú zabezpečiť všetky potrebné reakčné podmienky: miešanie, intenzívne chladenie a konečné

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

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

9.4.2 Sulfonácia

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



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

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

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

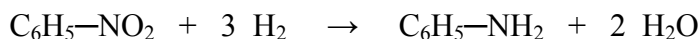
9.4.3 Aminácia

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

Jedným z postupov výroby amínov je pôsobenie amoniaku na deriváty uhlíkovodíkov, napríklad na chlórderiváty, alkoholy, prípadne sulfónové kyseliny. Substitúcia chlóru skupinou $-\text{NH}_2$ prebieha ľahšie u alkylhalogenidov, pri arylhalogenidoch je potrebný katalyzátor, zvyčajne soli alebo oxidy medi. Pri konverzii alkoholov na amíny je potrebný dehydratačný katalyzátor, napríklad oxid hlinitý Al_2O_3 , hydrogenfosforečnan amónny $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, prípadne elementárny fosfor; pracuje sa pri teplote 350 až 500 °C a tlaku až 20 MPa. Reakcie sa však nezastavia pri vzniku primárneho amínu, ale vzniká i sekundárny a terciárny amín. Pomer jednotlivých produktov závisí od použitých reakčných podmienok a od vzájomného pomeru reaktantov. Produkty a nezreagované suroviny sa od seba oddelia rektifikáciou.

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

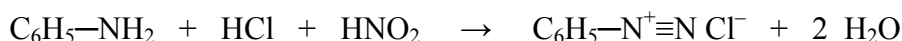
Dôležitými vyrábanými amínmi sú aromatické amíny, ktoré sa však nevyrábajú priamo, ale redukciou príslušných nitrozlúčenín katalytickou hydrogenáciou vodíkom (aromatické amíny sú dôležitými medziproduktmi pre výrobu azofarbív). Redukovadlom je vodík v stave zrodu, ktorý sa priamo v reakčnej zmesi pripravuje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



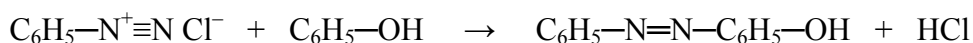
sa nitrobenzén zahriaty na teplotu 200 °C mieša s predhriatym vodíkom a zmes sa vedie do reaktora s katalyzátorom, ktorým je meď nanosená na kremičitane sodnom. Aminobenzén sa oddeľuje v separátore a dočisťuje sa destiláciou.

9.4.4 Diazotácia a kopulácia

Diazotácia je pôsobenie alkalických dusitanov na aromatické primárne amíny v kyslom prostredí za vzniku diazóniových solí. Diazotácia sa uskutočňuje v silne kyslom prostredí, v ktorom nastáva rozklad dusitanu, takže vlastným diazotačným činidlom je kyselina dusitá. Vzhľadom na to, že kyselina dusitá sa rozkladá už pri miernom zvýšení teploty a že diazotačná reakcia je silne exotermická, musí sa reakčná zmes intenzívne chladíť. Chladí sa ľadom, ktorý sa pridáva priamo do diazotačnej kade. Diazotačná kad'a je oceľová, kyselinovzdorná nádoba s objemom 1 až 2 m³, v ktorej je umiestnené miešadlo. Ako príklad možno uviesť diazotáciu aminobenzénu (anilínu):



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



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

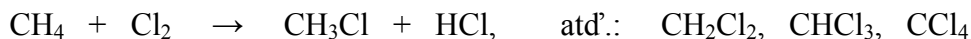
Všetky azozlúčeniny sú farebné látky, tzv. *azofarbivá* a sú najdôležitejšími synteticky vyrábanými farbivami, pretože tvoria skoro polovicu všetkých farbív vôbec. Je to predovšetkým preto, že sa dajú vyrobiť v najpestrejšej farebnej palete od svetložltých farieb až po tmavočierne a technológia ich výroby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

9.4.5 Halogenácia

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

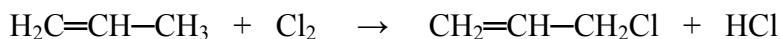
Fluorácia je silne exotermická reakcia, pri ktorej sa uvoľňuje také veľké reakčné teplo, že túto reakciu nemožno kontrolovať. Dochádzalo by totiž pri nej k štiepeniu väzieb C—C, a preto sa uhľovodíky nefluorujú priamo, ale fluorderiváty sa vyrábajú nepriamo z chlórderivátov. Aj chlorácia je exotermická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

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

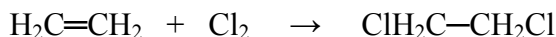


Táto reakcia sa realizuje vo veľkom reaktore zhotovenom z ocele, vystriekanom tenkou vrstvou jemného betónu (kyselinovzdorná výmurovka). Pri pomere $\text{CH}_4:\text{Cl}_2 = 1:2$ a teplote 400°C vzniká asi 48 % CH_3Cl , 35 % CH_2Cl_2 a 3 % CCl_4 . Plynné reakčné produkty opúšťajúce reaktor sa ochladzujú na 80°C , prechádzajú sústavou absorberov skrúpaných vodou, kde sa vypiera vzniknutý chlorovodík. Jeho zvyšok sa odstraňuje vypieraním roztokom hydroxidu sodného. Napokon sa pary chlórderivátov ochladia na -50°C a súčasne stlačia na 1 MPa, pričom skondenzujú. Kvapalná zmes všetkých štyroch derivátov sa rozdestiluje v trojici za sebou nasledujúcich rektifikačných kolón.

Nenasýtené uhľovodíky sa chlórujú buď substitučne, napríklad:

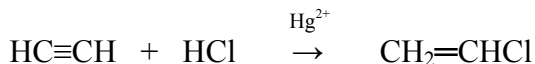


alebo adične, pričom sa nasycuje príslušná dvojité alebo trojitá väzba, napríklad:



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

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



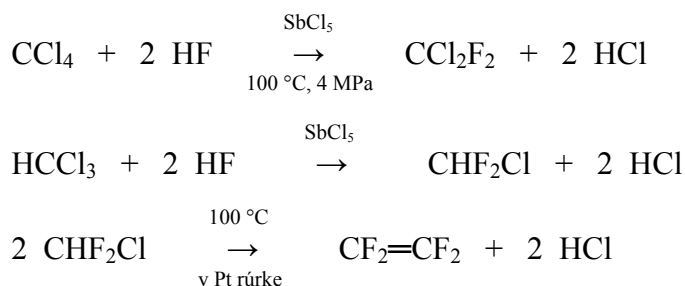
Vinylchlorid je monomérom pre výrobu dôležitého polyméru polyvinylchloridu (PVC).

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

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

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

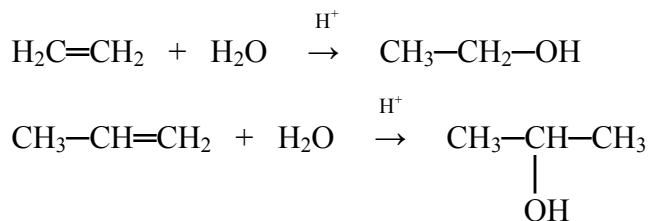
Ako už bolo uvedené v úvode kapitoly, fluórované deriváty uhľovodíkov sa pripravujú nepriamo z chlórderivátov pôsobením bezvodého fluorovodíka pri zvýšenom tlaku a teplote a v prítomnosti katalyzátora:



Difluórdichlórmetán CCl_2F_2 patrí medzi freóny, tetrafluóretylén $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ je monomérom na výrobu polytetrafluóretylénu (teflónu).

9.4.6 Hydratácia

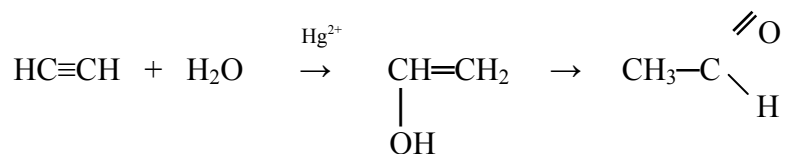
Hydratácia je adícia vody na organické nenasýtené zlúčeniny. Na alkény sa voda viaže veľmi ťažko, preto adícia prebieha iba pri zvýšenom tlaku, teplote a pôsobením kyslých katalyzátorov, pričom vznikajú alkoholy, napríklad:



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

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

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

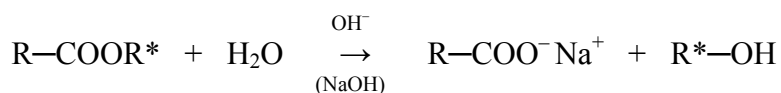
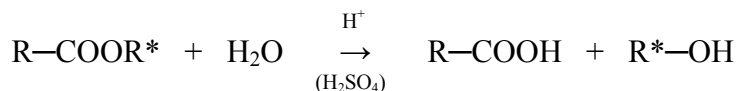


Acetylén s miernym pretlakom (asi 130 kPa) prechádza vodou obsahujúcou rozpustený katalyzátor síran ortutnatý a ohrievanou na teplotu tesne pod 100 °C. Reakčné produkty v plynnej fáze odchádzajú z hornej časti reaktora. Vodný roztok katalyzátora je z hornej časti reaktora privádzaný späť, takže stále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

9.4.7 Hydrolýza

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

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



Alkalická hydrolýza sa uplatňuje pri dôležitej výrobe organickej technológie, pri výrobe mydla. Tento proces (alkalická hydrolýza esterov) sa nazýva i zmydlenie. Význam mydla ako prírodného tenzidu je síce v súčasnej dobe značne obmedzený syntetickými tenzidmi, ale stále je dosť veľký, pretože v mnohých oblastiach aplikácie, napríklad v kozmetike, nie je možné mydlo nahradiť syntetickými tenzidmi. Ekonomickou nevýhodou mydla je, že pri jeho výrobe sa používajú prírodné živočíšne a rastlinné tuky, ktoré sú vhodné aj na výživu. Najkvalitnejšie mydlo sa vyrobí z najkvalitnejších jedlých tukov. Keďže rastlinné a živočíšne tuky sú estery vyšších nasýtených i nenasýtených mastných kyselín s glycerolom, produktmi ich alkalické hydrolýzy sú alkalické soli mastnej kyseliny – mydlá – a glycerol. Druh mastnej kyseliny, teda dĺžka reťazca, počet násobných väzieb, zastúpenie jednotlivých mastných kyselín a použitý alkalický hydroxid, majú podstatný vplyv na vlastnosti vyrobeného mydla. Najkvalitnejšie druhy mydla sa vyrábajú ako sodné soli nasýtených mastných kyselín C₁₆ a C₁₈, ktoré sú tuhé. Nenasýtené kyseliny sú kvapalné (oleje), ich sodné soli majú relatívne nízku teplotu topenia a poskytujú mydlá horšej kvality, ktoré sa používajú obyčajne ako technické mydlá. Pri použití hydroxidu draselného vznikajú vždy, bez ohľadu na použitý tuk, mydlá mazľavé. Veľké množstvo mydla sa vyrába aj z takzvaných stužených tukov. Takto sa dobre zužitkujú i menej hodnotné tuky, ktoré by bez stuženia nebolo možné v mydlárstve vôbec použiť.

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

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

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

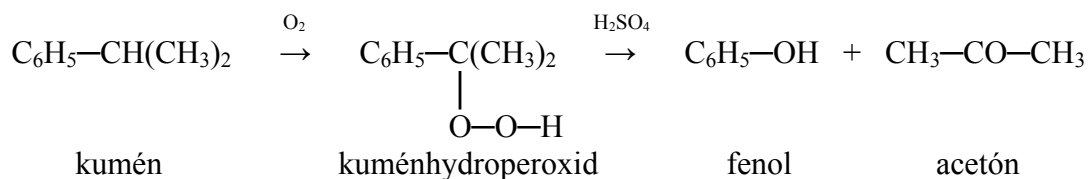
9.4.8 Oxidácia

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

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

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

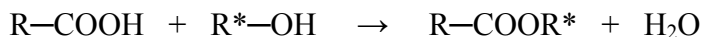
Veľmi efektívnou oxidačnou reakciou je napr. výroba fenolu a acetónu oxidáciou izopropylbenzénu (kuménu) vzdušným kyslíkom:



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

9.4.9 Esterifikácia

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



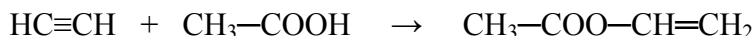
Prakticky možno esterifikáciu uskutočniť viacerými postupmi: priamou reakciou alkoholu s kyselinou (organickou i minerálnou), preesterifikáciou (alkoholýzou), čiže výmenou zvyšku jedného alkoholu za zvyšok iného alkoholu, pôsobením anhydridov mono- aj dikarboxylových kyselín na alkoholy, pôsobením kyseliny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

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

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

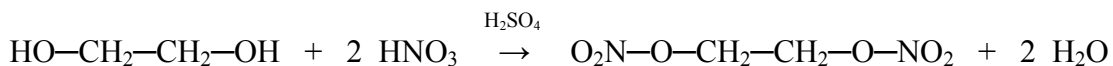
Preesterifikácia sa využíva napríklad pri výrobe polyesterových vlákien na báze kyseliny tereftalovej. Postupom ich výroby sa zaoberá kapitola 9.4.11.3. venovaná výrobe vybraných makromolekulových látok.

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



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

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



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

9.4.10 Hydrogenácia

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

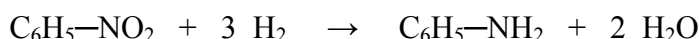
- adícia vodíka na násobné väzby ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{NH}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ atď.),
- pôsobenie vodíka, pri ktorom sa odštiepuje z molekuly organickej látky heteroatóm, pričom vzniká voda, sulfán, amoniak alebo iná látka neobsahujúca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

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

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

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

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



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

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

9.4.11 Makromolekulové látky

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

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

Makromolekulové látky možno podľa pôvodu rozdeliť na dve veľké skupiny:

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

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

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

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

9.4.11.1 Mechanizmy tvorby makromolekulových látok

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

- polykondenzáciou,
- polymerizáciou,
- polyadíciou.

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

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

Vznik makromolekuly pri polymerizácii prebieha v troch stupňoch:

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

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

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

9.4.11.2 Výroba a spracovanie makromolekulových látok

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

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

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

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

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

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

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

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

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

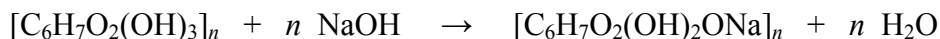
9.4.11.3 Výrobné postupy vybraných makromolekulových látok

Viskózové vlákna

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

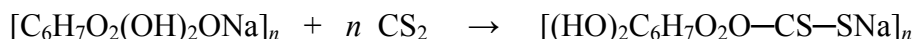
Pri výrobe viskózových vlákien sa celulóza upravuje do stavu, v ktorom sa z nej dajú vytiahnuť vlákna vhodné na spriadanie. Celulóza je však vo všetkých známych rozpúšťadlách nerozpustná. Rozpustné sú iba jej deriváty – estery alebo étery. Pri výrobe viskózy sa premení celulóza na rozpustný ester, tzv.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

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



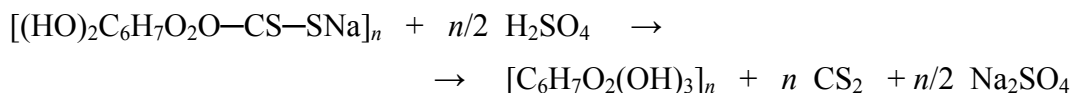
Dostatočne dlhým máčaním celulózy v roztoku hydroxidu sodného možno všetky atómy vodíka hydroxylových skupín celulózy nahradiť atómom sodíka. Zo vzniknutého alkoholátu (alkaliceľulózy) sa po reakcii odstráni roztok hydroxidu sodného lisovaním. Alkaliceľulóza sa rozvlákni a podrobí sa takzvanému predzrievaniu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

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



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

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

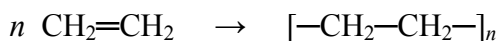


Po vyzrážaní sa vlákno napína a predlžuje, čím nastáva orientácia makromolekúl rovnobežne so smerom jeho napínania. Tým sa vlákno stáva pevnejšie a pružnejšie. Vlákno sa ešte vypiera, povrchovo upravuje avivážou a suší, čím získame viskózový hodváb. Viskózové vlákno je lesklé a dá sa dobre farbiť.

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

Polyetylén

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



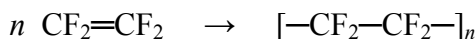
Polyméry s najnižším polymerizačným stupňom sú plynné (butén) až kvapalné (mazacie oleje) a najvyššie polyméry sú tuhé plastické látky. Na polymerizáciu sa používa veľmi čistý etylén.

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

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

Polytetrafluóretylén (teflón)

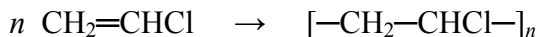
Vyrába sa polymerizáciou tetrafluóretylénu pri teplote asi 60 °C a tlaku 3 až 7 MPa v prítomnosti dusičnanu strieborného alebo peroxidov. Vzniká polymér s podobnou štruktúrou, ako má polyetylén:



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

Polyvinylchlorid

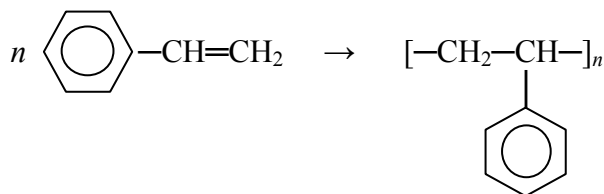
Polyvinylchlorid (PVC) je jeden z najrozšírenejších plastov. Polymerizáciou východiskového monoméru vinylchloridu sa získava polymér s lineárnym reťazcom:



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

Polystyrén

Vyrába sa polymerizáciou vinylbenzénu (styrénu):

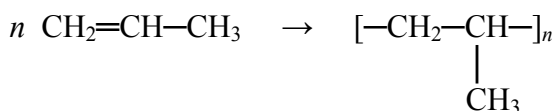


Čistý styrén sa spracováva polymerizáciou v bloku, v emulzii alebo v roztoku s použitím peroxidov ako iniciátorov. Polymerizácia sa iniciuje aj osvetlením alebo zohriatím. Blokovaná polymerizácia prebieha postupne pri teplote 150 až $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vznikajúci polymér má relatívnu molekulovú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

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

Polypropylén

Vzniká polymerizačnou reakciou monoméru propénu:



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

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

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

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

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

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

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

Syntetický kaučuk

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

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

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

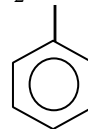
Hlavné druhy syntetického kaučuku sú tieto:

- *butadiénový kaučuk* (Buna) $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$
Vyrába sa polymerizáciou butadiénu. Spracováva sa horšie ako prírodný kaučuk, ale je odolnejší voči oxidácii. Pri vyššej teplote stráca pružnosť, horšie však odoláva nízkej teplote. Lepšie odoláva aj rozpúšťadlám.

- *chloroprénový kaučuk* (Neopren) $[-CH_2-\underset{\substack{| \\ Cl}}{C}=CH-CH_2-]_n$

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

- *butadiénstyrénový kaučuk* (Buna S) $[-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\substack{| \\ \text{C}_6\text{H}_5}}{CH}-]_n$



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

- *butadiénakrylonitrilový kaučuk* (Buna N) $[-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\substack{| \\ CN}}{CH}-]_n$

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

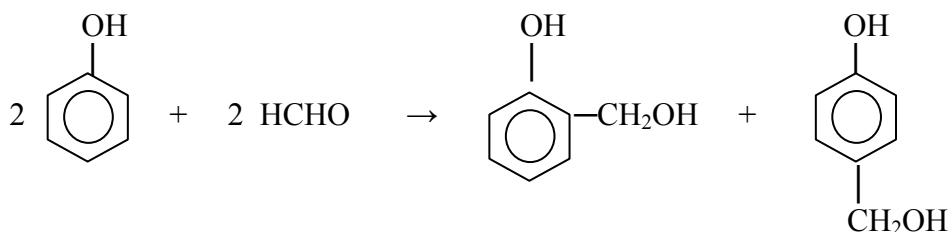
- *izoprénový kaučuk* $[-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}=CH-CH_2-]_n$

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

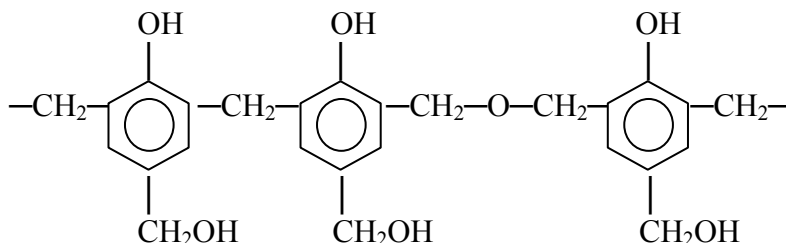
Fenoplasty

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

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



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



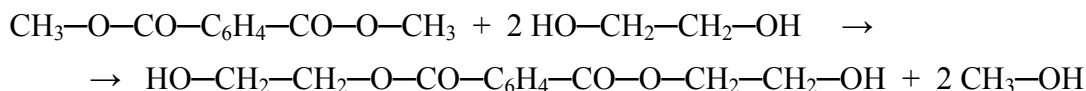
Novolaky vznikajú polykondenzáciou v kyslom prostredí. Po zalkalizovaní reakčného prostredia a pridaní ďalšieho formaldehydu sú schopné reagovať ďalej. Utvorili sa tak podmienky pre zosieťovanie lineárnych makromolekúl. Vzniká pri tom tuhá netaviteľná a nerozpustná živica s priestorovou štruktúrou –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

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

Polyestery

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

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



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



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

10 Chemické spracovanie dreva

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

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

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

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

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

Tabuľka 6. Chemické zloženie vysušeného smrekového dreva

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

Poznámka:

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

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

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

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

10.1 Výroba drevoziny a celulózy

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

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

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

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

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

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

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

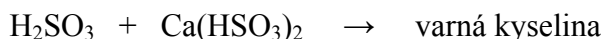
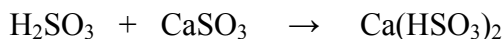
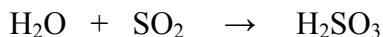
Sulfátový a nátronový spôsob výroby celulózy patria medzi alkalické výrobné spôsoby. Alkalická výroba je stará už vyše 2000 rokov, pretože Číňania už v roku 105 pred n. l. spracovávali bambus a trstinu varením s lúhom draselným a z takto získaného produktu vyrábali papier. Znovu vynájdená nátronová výroba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

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

Výroba celulózy sulfitovým spôsobom

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

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

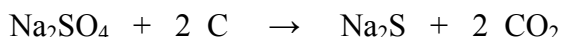
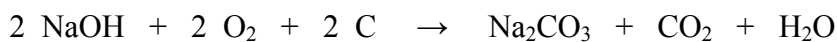


Drevené štiepky sa varia s varnou kyselinou vo varných kotloch pri tlaku asi 0,5 MPa a teplote 120 až 150 °C počas 8 až 12 hodín. Proces varenia celulózy je zložitý a jeho chemizmus presne nepoznáme. Hydrogensiričitan vápenatý reaguje s lignínom a tvorí rozpustný lignínsulfónan vápenatý. Väčšina hemicelulóz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

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

Výroba celulózy sulfátovým spôsobom

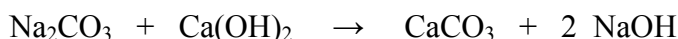
Výhodou tohto spôsobu výroby je skutočnosť, že ním možno spracovať všetky druhy dreva, čo sulfítový spôsob nedovoľuje. Na prípravu varného roztoku sa používa zmes 65 % NaOH, 25 % Na₂S a 10 % Na₂CO₃. Úbytok alkálií počas varenia sa dopĺňa prídavkom síranu sodného (odtiaľ názov výrobného postupu: sulfát = síran), ktorý sa redukuje na sulfid sodný. Zmes na prípravu varného roztoku sa získava zahrievaním v spaľovacej peci:



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

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

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



Výroba celulózy nátronovým spôsobom

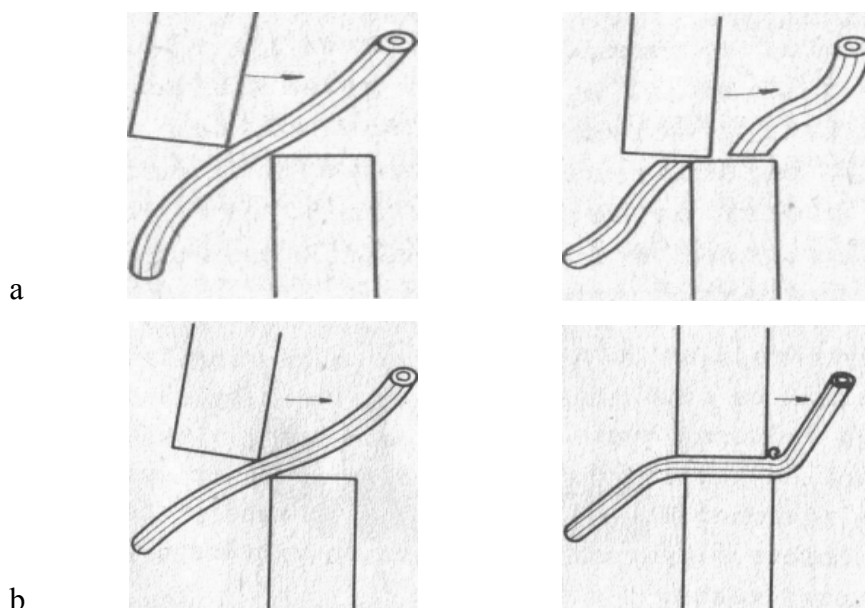
Je to najstarší spôsob izolácie celulózy z dreva. Na drevo sa pôsobí hydroxidom sodným s malým obsahom sódy. Lignín sa pri tom premieňa na rozpustný alaklilignín. Ako surovina sa používa drevo listnatých stromov. Získa sa mäkká, málo pevná celulóza, ktorá je sfarbená do hneda a má obmedzené použitie.

10.2 Výroba papiera

Papier je produkt vyrobený splštovaním celulózových vlákien. Vlákniťa papierenská surovina (drevovina, odpadový papier, polobuničina, handrovina, celulóza) sa po zmiešaní s vodou melie. Mletie je jedným z najdôležitejších papierenských procesov, lebo od jemnosti a spôsobu mletia závisí kvalita vyrábaného papiera. Dochádza pri tom ku skracovaniu vlákien ich priečnym preseknutím alebo pretrhnutím a k ich rozštiepeniu v pozdĺžnom smere na veľmi jemné vlákna, tzv. fibrily (obr. 61). Vzniká pri tom kašovitá látka – papierovina.

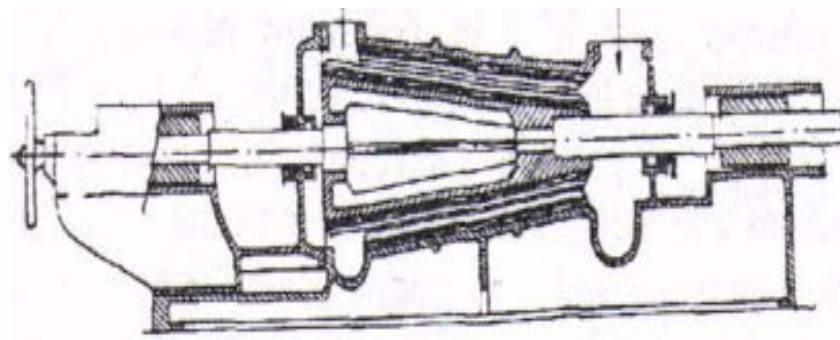
Na mletie sa používa niekoľko typov mlecích zariadení rôznej konštrukcie.

Historicky prvým mlecím zariadením je *valcový mlyn* – tzv. *holender*. Zariadenie sa skladá z veľkej betónovej vane valcovitého tvaru, v ktorej sa nachádza rotujúci valec. Na statickej aj rotujúcej časti sú pripevnené ocelové nože, medzi ktorými sa surovina drví a rozvlákňuje. V súčasnosti sa tieto zariadenia už nepoužívajú, pretože mali veľkú spotrebu energie, malý výkon a pracovali diskontinuálne.



Obr. 61. Pôsobenie nožov mlecieho zariadenia na vlákna celulózy
a rezanie vlákna, *b* fibrilácia vlákna

Kuželový mlyn (obr. 62) má stator kuželového tvaru so sklonom 15 až 25 °, v ktorom sa veľkou rýchlosťou otáča kuželový rotor. Rotor sa môže v istom rozmedzí posúvať, čím sa dá nastaviť tlak pri mletí, čo umožňuje dosiahnuť rôznu kvalitu rozvláknenia. Surovina vstupuje do mlyna v mieste menšieho priemeru kužela a vystupuje na širšej strane, čiže zariadenie pracuje kontinuálne. Tieto zariadenia ešte v niektorých papierňach pracujú, ale ich používanie sa obmedzuje najmä pre ich vysokú energetickú náročnosť a zložitý spôsob výmeny opotrebovaných nožov.



Obr. 62. Konštrukcia kuželového mlyna

Najmodernejšie a v súčasnosti najpoužívanéjšie zariadenia sú *diskové mlyny*, ktoré majú nože umiestnené na rovnej diskovej ploche rotora aj statora. Používajú sa dve modifikácie:

- jednokomorové mlyny, ktoré majú jeden rotujúci disk a jeden stacionárny disk,
- dvojkomorové mlyny, ktoré majú v strede rotujúci disk s nožmi umiestnenými po oboch stranách a po bokoch komôr sú diskové statory.

Prívod látky je v strede a odvod na kraji diskov. Nože sa dajú ľahko vymeniť. Tlak mletia sa nastavuje posunom jedného z diskov, ktorý sa dá v prípade akéhokoľvek problému rýchlo oddialiť.

Do rozomletej papieroviny sa pridávajú plnivá, glejivá, prípadne aj farbivá.

Plnivá sú vo vode nerozpustné, nevláknité, väčšinou anorganické biele zlúčeniny (napr. vápenec, titánová bieloba, kaolín, baryt, krieda, mastenec), ktoré zaplňajú póry medzi vláknami, znižujú priehľadnosť papiera, zlepšujú jeho priľnavosť pre tlačiarenské farby, zvyšujú rozmerovú stabilitu a celkovo upravujú jeho povrch. Pridávanie plniva však výrazne zhoršuje mechanické vlastnosti papiera. Intenzita plnenia závisí od účelu, na ktorý bude vyrábaný papier slúžiť, napr. papier pre tlačiarne sa plní intenzívne, papier na kreslenie málo a filtračný papier sa neplní vôbec. Plnivá sa do papieroviny dávajú buď už v mlecom zariadení alebo v osobitnej miešacej nádrži.

Papier sa ďalej glejí. *Glejenie* je zvyšovanie odolnosti papiera voči vnikaniu vody. Buničínové vlákna sú totiž hydrofilné, a preto sa veľmi dobre zmáčajú vodou. Pri písaní na papier vodnými roztokmi farbív sa čiara rozpíja a atrament a tlačiarenské farby prenikajú na druhú stranu. Účinkom vlhkosti sa mení aj rozmer papiera, môže sa zvlniť a stráca potrebné mechanické vlastnosti. Je to najstaršia zušľachtovacia operácia. Papier sa glejil už v stredoveku, a to namáčaním hárkov papiera do vodného roztoku živočíšneho gleja.

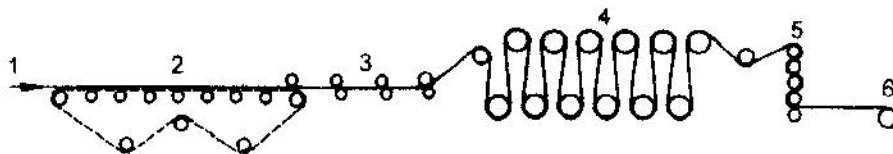
V súčasnosti sa používajú dva spôsoby glejenia:

- povrchové glejenie,
- glejenie v papierovine, čiže vnútorné glejenie.

Na povrchové glejenie sa používa škrob, karboxymetylcelulóza, bielkovinové látky – kazeín a sójové bielkoviny, latexy, disperzie voskov a parafínov a viaceré syntetické polyméry. Na glejenie v papierovine sa v minulosti používali glejivá v prítomnosti síranu draselnohlinitého v kyslom prostredí ($\text{pH} = 4$), čo výrazne znižovalo stabilitu hotového papiera. V súčasnosti boli preto vyvinuté glejivá pôsobiace v neutrálnom, prípadne až alkalickom prostredí. Medzi takéto glejivá patrí napr. živcové mydlo (zmydelnená živica z borovicového dreva). V poslednej dobe sa zavádzajú do výroby nové syntetické glejivá nazývané reaktívne glejivá. Molekula reaktívneho glejiva sa skladá z hydrofóbnej časti a reaktívnej funkčnej skupiny, ktorá je schopná reagovať s hydrofilnými hydroxylovými skupinami celulózy, čím ich zablokuje. V praxi sa používajú anhydridy a dialkylketéndiméry vyšších mastných kyselín.

Upravená papierovina sa vedie do papierenského stroja (obr. 63), ktorý sa skladá z troch základných častí: sitovej, lisovacej a sušiackej. Na bežiacom a trasúcom sa drôtenom site 2 sa papierovina ukladá, splstňuje a súčasne z nej odkvapkáva voda, a to vlastnou tiažou a odsávaním na konci sitovej časti. Mokry pás papiera prechádza lisovacou časťou stroja 3, kde sa tlakom medzi valcami odstráni ďalšia časť vody. Potom sa papier vedie do sušiackej časti 4, v ktorej prechádza sústavou otáčavých, parou vykurovaných valcov, medzi ktorými sa suší. V sústave chladiacich valcov na konci stroja sa papier chladí. Vyrobený papier sa môže

aj hladíť na valcových strojoch, tzv. *kalandroch* 5. Napokon sa navíja na kotúče 6 alebo reže na hárky rozmanitých rozmerov, balí a expeduje.



Obr. 63. Schéma papierenského stroja

1 prítok papieroviny na sito, 2 sitová časť, 3 lisovacia časť,
4 sústava sušiacich valcov, 5 hladiaci kalander, 6 navijací kotúč

10.3 Nízkotepločná karbonizácia dreva

Nízkotepločná karbonizácia dreva je rozklad dreva uskutočňovaný bez prístupu vzduchu pri teplote 400 °C. Vznikajú pri tom produkty plyné (vodná para, oxid uhoľnatý, oxid uhličitý), kvapalné (drevný ocot, drevný decht, metanol, uhľovodíky) a tuhé (drevné uhlie).

Na karbonizáciu sa používa suché drevo listnatých stromov, najmä bukové. Pri teplotách 150 až 200 °C sa drevo suší. Pri vyšších teplotách (200 až 280 °C) sa začínajú vyvíjať plyny, napr. oxid uhoľnatý, oxid uhličitý, kyselina octová. Najväčšia časť kyseliny octovej vzniká pri 300 °C. Pri ďalšom zvyšovaní teploty (do 380 °C) unikajú z dreva uhľovodíky, metanol a dechtové látky. Drevo sa počas týchto procesov postupne premieňa na uhlie.

Karbonizácia sa uskutočňuje diskontinuálne v železných zariadeniach nazývaných *retorty*. Sú vyhrievané nepriamo a drevo sa do nich umiestňuje naložené na vozíkoch. Karbonizácia trvá niekoľko hodín, presný čas závisí od konštrukcie retort, druhu použitej suroviny a stupňa jej vysušenia. Po skončení karbonizácie sa vozíky prevezú do chladiacich komôr, kde drevné uhlie vychladne bez prístupu vzduchu.

Plyné produkty prúdia cez chladič, v ktorom ťažšie produkty skvapalnia. Vyčistené plyny sa potom odvádzajú naspäť k retortám, ktoré sa nimi vykurujú. Kvapalné produkty sa rozdelia na dve vrstvy:

- surový drevný ocot (horná vrstva),
- drevný decht (dolná vrstva).

Surový drevný ocot obsahuje asi 2 % metanolu, 0,5 % acetónu, 4 až 7 % dechtových látok a 7 až 9 % kyseliny octovej, zvyšok je voda. *Drevný decht* získaný z dreva listnatých stromov obsahuje asi 2 % kyseliny octovej, 0,6 % metanolu, 5 % ľahkého oleja, 10 % ťažkého oleja, 60 % smoly a vodu. Olejové produkty a smola sú zdrojom viacerých cenných organických zlúčenín.

Hlavným produktom karbonizácie je *drevné uhlie*, ktoré sa používa na výrobu sírouhlika, čierneho pušného prachu, farmaceutických výrobkov, v hutníctve, na cementáciu oceľových súčiastok a na výrobu aktívneho uhlia.

Pri výrobe *aktívneho uhlia* sa drevné uhlie upravuje v tzv. aktivačných peciach pri vysokej teplote pôsobením vodnej pary alebo vzduchu. Aktivačným činidlom je voľný alebo chemicky viazaný kyslík, účinkom ktorého sa dechtové usadeniny zoxidujú na plynné zlúčeniny alebo sa z nich vylúči uhlík. Pri aktivovaní časť uhlia zhorí. Kyslíkom sa aktivuje pri teplote 400 až 450 °C, vodnou parou pri 750 až 950 °C. Po aktivácii sa aktívne uhlie ešte zbavuje popola praním zriedenou anorganickou kyselinou.

11 Biochemické výrobné procesy

Biochemické výrobné procesy (tzv. biotechnológie) sú charakteristické tým, že pri nich prebiehajú chemické reakcie katalyzované *biokatalyzátormi* – *enzýmami*. V týchto procesoch sa obvykle používajú enzýmy syntetizované živými mikroorganizmami. Tieto enzýmy sa nachádzajú buď priamo v ich bunkách, alebo ich mikroorganizmy uvoľňujú do okolitého prostredia. V prvom prípade reakcie prebiehajú priamo v bunkách a produkty sa z ich tiel potom uvoľnia. V druhom prípade reakcie prebiehajú v prostredí, do ktorého sa enzýmy vylučujú. Reakcie katalyzované enzýmami sa môžu uskutočňovať aj v takzvaných enzýmových reaktoroch, v ktorých sú enzýmy zachytené na vhodných nosičoch a uložené v reaktore. Do reaktora sa privádza roztok zloženia, ktorej premenu na inú zloženie enzým uložený v reaktore katalyzuje.

Už od dávnych čias človek využíval biochemické enzýmové procesy založené na činnosti mikroorganizmov. Z nich najznámejšie sú výroba vína a piva, kysnutie cesta, výroba syrov a iných mliečnych produktov, kvasenie kapusty, rosenie ľanu a močenie konopí. V 19. storočí francúzsky chemik a mikrobiológ Louis Pasteur (1822-1895) zistil, že za určité typy kvasenia sú zodpovedné určité mikroorganizmy. Napríklad kvasinky spôsobujú alkoholové kvasenie, mliečne baktérie mliečne kvasenie atď. O niečo neskôr nemecký chemik Eduard Buchner zistil, že na premenu cukru na etanol nie je potrebná priama prítomnosť kvasiniek, ale stačí použiť šťavu vylisovanú z kvasiniek. V nej sa totiž nachádzajú enzýmy potrebné na uskutočnenie tejto premeny.

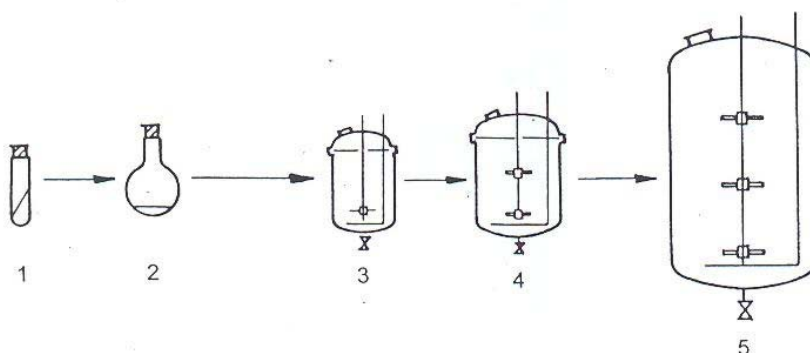
Enzýmy katalyzujú väčšinu chemických reakcií prebiehajúcich vo všetkých živých organizmoch – v mikroorganizmoch, v rastlinách, v živočíchoch aj v ľudskom tele. Poznáme vyše 2 000 enzýmov, ktoré sa zúčastňujú na chemických reakciách rozličného druhu. V súčasnosti sa používa veľa biochemických výrobných procesov, ktoré sa zakladajú na enzýmovej činnosti mikroorganizmov. Podľa charakteru biochemických reakcií, ktorými vznikajú príslušné produkty, môžeme väčšinu biochemických výrobných procesov zaradiť do jednej z troch základných kategórií:

1. *biochemické štiepne procesy*, v ktorých zo zložitejších surovín vznikajú produkty jednoduchšieho chemického zloženia (napríklad výroba kyseliny mliečnej skvasovaním cukrov),
2. *biochemické syntézne procesy (biosyntézy)*, v ktorých z jednoduchších zložení vznikajú zložitejšie molekuly výsledných produktov (napríklad výroba penicilínu, výroba polysacharidov a iné),
3. *biochemické transformácie*, v ktorých enzýmy katalyzujú premeny určitých funkčných skupín v molekulách transformovaných látok (napríklad pri transformáciách steroidov sa uskutočňuje premena hydroxylových skupín —OH na ketoskupiny C=O alebo opačne).

Na uskutočňovanie uvedených typov biochemických procesov sa využívajú rôzne druhy mikroorganizmov. Priemyselne využívané mikroorganizmy pochádzajú z prírody, ale sú vyšľachtené tak, aby sa príslušné biochemické procesy uskutočňovali čo najúčinnšie. Napríklad používané kmene paplesne *Penicillium chrysogenum*, ktorá sa používa ako producent antibiotika penicilínu, sú vyšľachtené tak, že produkujú približne 20 g antibiotika z jed-

ného litra živného roztoku. Pôvodné kmene získané z prírody produkovali priemerne 5 až 25 mg z rovnakého objemu, teda ich produkcia je teraz asi tisícnásobne vyššia.

Hoci sa pôsobením mikroorganizmov vyrábajú rôzne zlúčeniny a prebiehajú pri tom rozličné chemické reakcie, všetky biochemické výrobné procesy majú určité spoločné črty. Používané technologické zariadenia a postupy sú preto veľmi podobné. Keďže množstvo vyrábaného produktu je priamo úmerné množstvu potrebných enzýmov, a tým aj množstvu buniek príslušného mikroorganizmu, je hlavnou úlohou výroby zabezpečiť použitému mikroorganizmu optimálne podmienky pre život. Na svoj rast, rozmnožovanie a produkciu potrebného enzýmu, a tým i žiadanej produkovanej látky, potrebuje mikroorganizmus správnu výživu, optimálne životné podmienky a aj primerane veľký priestor na rozmnožovanie.



Obr. 64. Schéma postupu pri biochemickom výrobnom procese

1 kultúra produkčného mikroorganizmu v skúmavke, 2 rozmnožovanie kultúry v banke, 3 predočkovací fermentor, 4 očkovací fermentor, 5 produkčný fermentor

Na obr. 64 je uvedená schéma zariadení používaných pri výrobe mnohých produktov tzv. submerzným spôsobom, kedy je mikroorganizmus produkovaný v celom objeme živného roztoku. Výtrusy príslušného mikroorganizmu, ktoré sa uchovávajú uložené v tzv. banke výtrusov pri nízkych teplotách, sa naočkujú najprv do *skúmavky 1* na povrch nepohyblivej (napríklad agarovej) živnej pôdy. Očkovanie sa uskutočňuje vyžíhaným platínovým drôtikom a skúmavka je uzavretá zátkou gázy, ktorá umožňuje prenikanie filtrovaného vzduchu potrebného na udržanie aeróbného prostredia. Skúmavka sa uloží do termostatu vytemperovaného na teplotu optimálnu pre život mikroorganizmu. V uvedenom prostredí výtrusy mikroorganizmu naklíčia, mikroorganizmus rastie a v určitom štádiu života začne produkovať nami žiadanej látky, ako aj nové výtrusy. Keďže prostredie skúmavky nie je pre život novej, početnejšej generácie mikroorganizmu dostatočne veľké, premiestni sa po určitej dobe celý obsah skúmavky do väčšej nádoby, do guľovej *banky 2* s objemom asi 1 dm³. Banka je takisto uzavretá zátkou gázy a je naplnená živným roztokom. Umiestni sa na zariadenie, ktoré jej obsah neprestajne pretrepáva, čím sa zabezpečuje miešanie a prevzdušňovanie roztoku. Celý životný cyklus mikroorganizmu sa zopakuje. Kultúra mikroorganizmu namnožená v banke 2 sa preniesie do živného roztoku v takzvanom *predočkovacom fermentori 3*. Je to nádoba s objemom niekoľko dm³. Jej obsah sa neprestajne premiešava a vháňa sa do nej sterilný vzduch. Mikroorganizmus sa ďalej rozmnožuje a obsah predočkovacieho fermentora sa použije na naočkovanie asi desťnásobného objemu živného roztoku v *očkovacom fermentore 4*.

tori 4. Po ďalšom rozmnožení sa obsahom očkovacieho fermentora naočkuje ďalší, opäť asi desaťnásobne väčší objem roztoku v *produkčnom fermentori* 5, ktorého objem je niekoľko desiatok kubických metrov. V tomto zariadení, v ktorom sa obsah intenzívne premiešava a prevzdušňuje, podobne ako v predchádzajúcich dvoch zariadeniach, prebieha počas rozmnožovania kultúry mikroorganizmu biosyntéza požadovaného produktu. Počas prenášania kultúry mikroorganizmu z jedného produkčného stupňa do ďalšieho treba v zvýšenej miere dbať na sterilitu okolitého prostredia, aby sa do jednotlivých nádob nezanesli nežiaduce mikroorganizmy. Celý proces, ktorý sa nazýva *fermentácia*, trvá obvykle niekoľko dní.

Keď sa dosiahne maximálna produkcia vyrábanej látky, fermentácia sa zastaví obvykle ochladením obsahu fermentora na nízku teplotu. Ak mikroorganizmus vylučoval žiadanú látku do svojho okolia, stačí oddeliť živný roztok od biomasy filtráciou. V prípade, že táto látka ostáva v bunkách, treba rozrušiť bunkové steny, aby sa z nich uvoľnila do roztoku. Môže sa to urobiť napríklad opakovaným zmrazovaním a rozmrazovaním, ultrazvukom, použitím vhodného rozpúšťadla a podobne. Nakoniec sa biomasa odfiltruje. Zo živného roztoku sa môžu žiadané látky, napríklad antibiotiká, izolovať zrážaním vhodnými činidlami, adsorpciou na ionexoch, prípadne extrakciou organickými rozpúšťadlami obmedzene miešateľnými s vodou. Takto získané surové preparáty sa ešte ďalej čistia podobnými postupmi ako pri ostatných chemických výrobných procesoch.

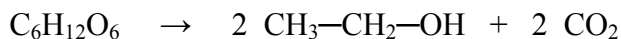
11.1 Biochemické štiepne procesy

Do tejto skupiny zaraďujeme priemyselné výroby založené na oxidácii a štiepení zložitejších organických látok na jednoduchšie pôsobením enzýmov. Najstaršími používanými výrobnými postupmi, ktoré poznali už staroveké národy, sú výroba vína, piva, mliečnych výrobkov. K nim pribudla v 19. a 20. storočí priemyselná výroba etanolu, butanolu, acetónu a bután-2,3-diolu. Súčasne sa zaviedla výroba organických kyselín, napríklad citrónovej, glukónovej, mliečnej a priemyselne sa takto vyrába i ocot. Niektoré z uvedených látok vznikajú činnosťou mikroorganizmov bez prístupu vzdušného kyslíka (anaeróbna fermentácia), kým uvedené organické kyseliny okrem kyseliny mliečnej vznikajú aeróbnou fermentáciou, čiže za prístupu vzdušného kyslíka.

11.1.1 Výroba etanolu

K tradičným fermentačným výrobám patrí výroba liehu, liehovín a destilátov. V bežnom živote sa pod názvom lieh obyčajne chápe primárny alkohol etanol, ktorý je možné vyrobiť niektorým z chemických postupov alebo, v praxi častejšie využívaným, mikrobiologickým postupom, t. j. kvasením. Etanol je možné vyrobiť v rôznej kvalite, a preto je ho možné používať na viaceré účely, napr. potravinárske, farmaceutické, chemické.

Fermentačná alebo kvasná výroba etanolu je založená na pôsobení enzýmov prítomných v bunkách mikroorganizmov kvasiniek na sacharidy, pričom dochádza k rozkladu jednoduchých sacharidov na etanol a oxid uhličitý. Celý proces je zložitý sled enzymatických reakcií prebiehajúci cez sériu medziproduktov. Zjednodušene ho znázorňuje rovnica:



Tento proces sa zjednodušene nazýva *alkoholové kvasenie* a prebieha prevažne bez prístupu vzduchu (anaeróbne). Ako základné mikroorganizmy sa najčastejšie využívajú kvasinky *Saccharomyces cerevisiae*, ktoré tvoria alkohol veľmi rýchlo a súčasne produkujú iba malé množstvá vedľajších metabolitov.

Suroviny vhodné na výrobu liehu musia obsahovať dostatok skvasiteľných sacharidov, hlavne monosacharidy hexózy (glukóza, fruktóza, ...) a disacharidy (sacharóza, maltóza, laktóza, ...). Oligosacharidy a polysacharidy (škrob, celulóza, dextríny, ...) sú menej vhodné, pretože ich treba najprv upraviť na jednoduché cukry pôsobením enzýmov (enzýmová hydrolýza) alebo kyselín (kyslá hydrolýza). Pentózy (xylóza, arabinóza, ribóza, ...) sú neskvasiteľné. Z tohto pohľadu, najvhodnejšou surovinou používanou u nás je repná melasa, ktorej hlavnou zložkou je sacharóza, ale aj invertný cukor a rafinóza. Je možné použiť aj iné produkty cukrovarníckej výroby, napr. surový a rafinovaný cukor, ľahkú alebo ťažkú šľavu. V iných krajinách sa využíva aj melasa z cukrovej trstiny, cirok, rôzne palmové šľavy, niektoré druhy kaktusov a sukulentov. Jednoduché sacharidy sú obsiahnuté aj v ovocí, a preto aj niektoré druhy ovocia sa úspešne používajú pri výrobe ovocného liehu. Okrem týchto surovín sa však používajú aj škrobnaté suroviny, predovšetkým zemiaky a obilniny. V mnohých krajinách práve obilniny (pšenica, raž, kukurica) predstavujú hlavnú liehovarnícku surovinu.

Podstatou celého výrobného procesu je príprava tzv. zápary, jej následné kvasenie a destilácia, pri ktorej sa získa surový lieh. Tento je potom potrebné upraviť rektifikáciou a rafináciou, po ktorej získavame čistý lieh a po ďalšej úprave (filtrácii) jemný lieh. Jednotlivé pracovné etapy opísaného výrobného procesu sa môžu mierne líšiť v závislosti od použitej suroviny.

Spracovanie melasy je oproti škrobnatým surovinám jednoduchšie, pretože obsahuje priamo skvasiteľný cukor – sacharózu. Aj *príprava zápary* z melasy je preto jednoduchá, spočíva v nariadení vodou a v pridaní kvasiniek. *Kvasenie* prebieha za anaeróbných podmienok v uzavretých bioreaktoroch s možnosťou regulácie teploty a pH.

Príprava zápary zo škrobnatých surovín vyžaduje viacero operácií. Najprv je potrebné surovinu rozdrviť a napariť, aby sa sprístupnili a zmazovateli škrobové zrná, ktoré sa potom pomocou amylolytických enzýmov menia najprv na oligosacharidy dextríny, tie na disacharid maltózu a tá sa ďalej štiepi na glukózu. Vzniknutá *sladká zápara* prechádza do bioreaktora na *kvasenie*, kde sa využívajú buď čisté liehovarnícke kultúry kvasiniek alebo je možné použiť aj pekárské droždie.

Vykvasená zápara sa v ďalšom technologickom postupe *destiluje*. Produktom destilácie je tzv. surový lieh, ktorý je však použiteľný iba na technické účely, pretože obsahuje ešte určité množstvo metanolu a tzv. pribudlín (vyššie alkoholy). Pre potravinárske účely je potrebné surový lieh upraviť *rafináciou*, pri ktorej sa odstránia nežiaduce prísady a rektifikáciou, pomocou ktorej sa etanol skoncentruje. Oba tieto procesy sú vo svojej podstate opakované destilácie, ktoré sa uskutočňujú vo viacerých destilačných kolónach. V klasických rektifikačných kolónach sa vyprodukuje 95 až 98 % rafinovaného liehu, zvyšných 2 až 5 % sú látky nežiaduce – nečistoty (metanol, vyššie alkoholy, estery, mastné kyseliny a pod.). Zvyšok po destilácii v záparovej kolóne sa nazýva *výpalky* a predstavuje hlavný odpad z liehovaru. Výpalky obsahujú neprchavé produkty kvasenia a majú pomerne široké využitie ako hodnotné krmivo, prípadne hnojivo.

Destilačnou rafináciou získame azeotropickú zmes etanolu a vody zloženia 95,53 % etanolu a 4,47 % vody. Roztok etanolu s takýmto zložením je najpoužívanejším obchodným artiklom. Takzvaný absolútny etanol (100 %) sa pripravuje azeotropickou destiláciou 95,53 % etanolu s prísadou 5 až 10 % benzénu. Najprv destiluje ternárna zmes etanolu, benzénu a vody

(pri teplote 65 °C), pri teplote 68 °C destiluje binárna zmes etanolu a benzénu a napokon pri 78,15 °C absolútny etanol.

Výroba liehovín a destilátov

Pod pojmom liehoviny rozumieme alkoholické nápoje s obsahom viac ako 15 obj. % etanolu. Na potravinárske účely sa používa výhradne rafinovaný lieh a podľa jeho pôvodu je možné rozdeliť liehoviny nasledovne:

- nekvasené liehoviny (vyrábané tzv. studenou cestou) – vyrábajú sa miešaním jednotlivých komponentov, t. j. rafinovaného liehu a ďalších zložiek ako sú cukor, ovocné šťavy, víno, destiláty, extrakty bylín a drog, aromatické látky, voda (napr. vodka, gin, borovička, fernet, becherovka, rôzne likéry),
- destiláty (vyrábané kvasným procesom) – vyrábajú sa zo sacharidových surovín kvasením a následnou destiláciou. Najčastejšie sa vyrábajú z obilnín (whisky), ovocia (ovocné pálenky – slivovica, hruškovica, rakija) a vína (koňak, vínovica, brandy). Na výrobu destilátov sa používajú aj v našich zemepisných šírkach exotické suroviny ako cukrová trstina a trstinová melasa (rum), rastliny rodu Agáve (tequila), ryža (arak), sirupy a šťavy cukrových paliem, figy, banány, svätotrojnícky chlieb a pod.

Poznámka:

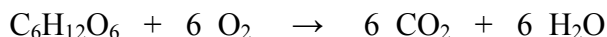
V tomto prípade sa pod pojmom *droga* rozumejú časti rastlín, ktoré obsahujú senzoricky zaujímavé chuťové a vonné látky. Ide o cibule, listy, kvety, korene, plody, semená a pod., ktoré sa po určitej úprave môžu použiť pri výrobe liehovín, čajov a iných nápojov.

Suroviny na výrobu kvalitných destilátov musia byť tiež kvalitné, predovšetkým ak ide o výrobu akostných páleniek. Použité ovocie má byť zrelé, čisté a nenahnité, musí obsahovať dostatok sacharidov, chuťových a vonných látok. Pri výrobe destilátov zo škrobovitých surovín, treba venovať pozornosť príprave obilnej záparty, aby sa maximum škrobu premenilo na skvasiteľné sacharidy. Kvasenie suroviny sa uskutočňuje v uzavretých alebo otvorených kvasných nádobách (kadiach), pričom sa zvyčajne nepoužívajú čisté kultúry mikroorganizmov, ale využíva sa prirodzená mikroflóra, ktorú si so sebou prináša surovina. Nasleduje destilácia, rafinácia, rektifikácia a konečné úpravy (filtrácia, čírenie, úprava farby). Na rozdiel od výroby rafinovaného liehu nie je cieľom destilácie získanie maximálnej výťažnosti etanolu, ale výsledný destilát musí mať požadované senzorické vlastnosti typické pre daný druh výrobku. Okrem predpísaného množstva alkoholu musí výsledný destilát obsahovať aj optimálne množstvo aromatických a chuťových látok, ktoré dodávajú výrobku charakteristickú, vyváženú a harmonickú chuť a vôňu. Čerstvé destiláty bývajú však tesne po destilácii často senzoricky nevyrovnané a požadovanú kvalitu získavajú až po vyzrení (niektoré druhy vyzrievajú až 15 rokov) napr. v dubových sudoch vo vhodnom skladovacom prostredí, pričom dochádza v destiláte k fyzikálno-chemickým zmenám, ktoré vplývajú na vytvorenie ideálneho obsahu chuťových a vonných látok.

11.1.2 Výroba droždí

Vznik droždiarstva ako samostatného výrobného odvetvia sa datuje do 19. storočia, kedy bola založená prvá droždiareň vo Viedni. Pri výrobe kysnutého cesta sa dovtedy používali pivovarské a liehovarnícke kvasinky. K rozvoju modernej droždiarskej technológie, založenej na využívaní a rozmnožovaní kvasiniek druhu *Saccharomyces cerevisiae*, prispel Louis Pasteur. Pri svojich výskumoch zistil, že prívod kyslíka k bunkám kvasiniek mení metabolizmus buniek týchto mikroorganizmov tak, že sa znižuje produkcia etanolu a zvyšuje

rast a rozmnožovanie kvasiniek. Tento jav nazývaný Pasteurov efekt je dnes určujúcim procesom technológie výroby droždia. Výrobný postup je podobný ako pri výrobe etanolu, iba pri kvasení sa kvasné nádrže prebublávajú vzduchom. Sacharidy sa pri tom menia na oxid uhličitý, vodnú paru a uvoľňuje sa energia, ktorú kvasinky využívajú čiastočne pre svoj intenzívny rast a rozmnožovanie, čiastočne ju uvoľňujú ako teplo do prostredia. Celý proces je opäť zložitý sled enzymatických reakcií prebiehajúci cez sériu medziproduktov. Zjednodušene ho znázorňuje rovnica:



Čisté kultúry kvasiniek sa uchovávali v laboratóriách a slúžia ako základ výroby kvalitného pekárskeho droždia. V začiatkoch vývoja droždiarstva predstavovali základnú surovinu na prípravu droždiarskeho média obilninové zápara, ale čoskoro sa prešlo k výrobe droždia z melasy.

Výrobný proces sa začína čírením a sterilizáciou melasy. Podstatou čírenia je odstránenie nežiaducich koloidných látok, ktoré by mohli brzdiť rast kvasiniek. Okrem toho je potrebné pridať niektoré živiny a rastové látky (dusík, fosfor, biotín – vitamín B), ktorých je v melase nedostatok. Upravená melasa sa prečerpáva do kvasných kadií, kde sa k nej pridáva násada, t. j. čistá kultúra kvasiniek. Kvasné kade musia byť chladené, aby sa udržala optimálna teplota a súčasne prevzdušňované, aby bol celý proces vedený smerom k rastu kvasiniek a nie k tvorbe etanolu. Takto sa tvorí kvasnicová zápara a tento proces trvá 10 až 12 hodín. Po ukončení tejto fázy sa zápara odstredí a získané kvasničné mlieko sa prepiera vodou, uskladní sa pri teplote 4 °C a použije sa ako tzv. násadové droždie v nasledujúcom – expedičnom stupni. V ďalšej fáze výroby sa v kvasných kadiach pripravuje zápara na výrobu expedičného droždia, a to tak, že do vodou zriedenej melasy sa pridá vypočítané množstvo násadového droždia a nechá sa prekvasiť za presne stanovených podmienok (teplota fermentácie 30 °C, pH v rozmedzí 4,8 až 6,0, intenzívne prevzdušňovanie). Intenzívne penenie, ktoré celý proces fermentácie sprevádza, sa odstraňuje prídavkom odpeňovacích činidiel a miešaním. Po ukončení procesu sa expedičné droždie odstredí a filtruje, čím sa získa hmota s obsahom sušiny približne 30 %. Takto získané pekárske droždie sa upravuje na predaj. Pre veľkospotrebitel'ov sa balí priamo do polyetylénových obalov, do obchodnej siete pre maloobderateľov sa lisuje vo forme hranolov, ktoré sa krájajú a balia na malé kocky. Najvhodnejšia skladovacia teplota pekárskeho droždia je približne 6 °C. Okrem droždia lisovaného sa dnes v značnej miere využíva aj droždie sušené a mrazené, ktorého výhodou je väčšia trvanlivosť.

Pekárske droždie sa používa, ako to naznačuje jeho názov, v pekárskej výrobe. Názvom *potravinárske droždie* sa označuje sušená forma, ktorá sa používa ako doplnok instantných výrobkov – polievok, polievkových koreniacich prípravkov. *Kŕmne droždie* sa používa pri výrobe krmív ako bielkovinový doplnok. Na rozdiel od pekárskeho a potravinárskeho droždia si pri jeho výrobe využívajú mikroorganizmy rodu *Candida utilis* a ako základná surovina sa nepoužíva melasa, ale niektoré vhodné odpady z liehovarníckeho a škrobového priemyslu, prípadne sulfitové výluhy.

11.1.3 Výroba vína

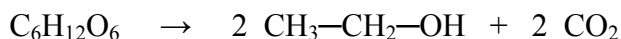
Víno je odpradávná súčasťou ľudskej kultúry. Aj keď nevieme kedy bolo po prvýkrát vyrobené, dôkazy pestovania vínnej révy existujú ešte z doby kamenej. Maľby v hrobkách starých Egypťanov jasne dokazujú, že pestovanie, zber a výroba vína sa od dávnych čias v základných črtách nezmenili.

Plody viniča hroznorodého (*Vitis vinifera*) – hrozno – obsahujú monosacharidy glukózu a fruktózu, organické kyseliny, najmä vínnu a jablčnú, dusíkaté a minerálne látky, triesloviny, farbivá a aromatické látky. Chemické zloženie a chuťové látky hroznových bobúľ majú rozhodujúci vplyv na kvalitu vyrábaného vína. Existuje veľké množstvo vínnych odrôd, ktoré sa navzájom líšia farbou (biele, ružové, červené), chuťou a vôňou, ale technologický postup ich spracovania na víno je v podstate, až na malé výnimky, totožný.

Proces výroby vína sa začína *zberom*, nasleduje odzrňovanie a mletie hrozna. Pri *odzrňovaní* sa oddelia v odzrňovači stopky (strapiny) od hroznových bobúľ, pretože pri lisovaní by mohli horké látky v nich prítomné zhoršovať chuť výsledného produktu. Nasleduje *mletie*, pri ktorom sa z rozdrvených bobúľ uvoľňuje hroznový mušt. Pri spracovaní bielych odrôd sa pokračuje *lisovaním*, ktorého úlohou je oddelenie šťavy uvoľnenej z buniek pri predchádzajúcich výrobných operáciách. Pri výrobe červených vín sa pred lisovaním pomleté hrozno *nakváša* prídavkom starého vína alebo zvýšenou teplotou (20 až 25 °C) po dobu 10 až 14 dní. Cieľom tohto procesu je maximálne uvoľnenie červeného farbiva, ktoré je uzatvorené v bunkách šupky a nerozpúšťa sa vo vode, ale v etanole. Keďže mechanickým spôsobom (mletím) sa farbivo zo šupiek dostatočne neuvoľňuje, je potrebné bunkovú stenu šupky rozrušiť pôsobením tepla alebo prídavkom alkoholu. Spolu s farbivom sa pri tom uvoľnia i triesloviny, ktoré spôsobujú charakteristickú chuť červeného vína. Po týchto úpravách sa aj červené odrody lisujú na hydraulických alebo pneumatických lisoch.

Vylisovaná šťava – mušt obsahuje 15 až 25 % cukrov (glukózu, fruktózu), organické kyseliny (vínnu, jablčnú), okrem toho bielkoviny, triesloviny, farbivá, tuky, minerálne látky, voňavé a chuťové látky, vitamín C a vitamíny skupiny B. Mušt sa upravuje odkalovaním, prevzdušňovaním, sírením, úpravou kyslosti a cukornatosti. Pri *odkalení* sa z muštu odstránia hrubé nečistoty, *prevzdušnenie* je nevyhnutnou podmienkou pre dobrú činnosť kvasiniek. *Sírenie* sa používa na ochranu pred plesňami a baktériami a k zabráneniu oxidácii. *Úpravou kyslosti* sa znižuje alebo zvyšuje obsah kyseliny vínnej na optimálne množstvo. K *úprave cukornatosti* sa pristupuje v nepriaznivých rokoch, kedy hrozno nedosahuje požadovanú cukornatosť pri zbere. Cukornatosť muštu sa zvyšuje zahustením alebo prídavkom sacharózy. Tento postup vyžaduje skúsenosti a opatrnosť, pretože prílišným osladením sa môže zmeniť odrodový charakter vína.

Ďalším výrobným procesom je *kvasenie* muštu, pri ktorom sa používajú kmene kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae* odrody *ellipsoideus*. Pôvodne sa využívali kvasinky vyskytujúce sa prirodzene na povrchu hroznových bobúľ, vtedy hovoríme o tzv. spontánnom kvasení. Tento spôsob dodnes využívajú malovýrobcovia. Vo veľkovýrobe sa využíva riadené kvasenie pomocou zákvasu pripraveného z čistých kultúr vínnych kvasiniek namnožených v sterilnom mušte. V procese kvasenia sa prítomné cukry sériou enzýmových reakcií postupne menia na etanol, rovnako ako pri výrobe etanolu opísanej v predchádzajúcej kapitole:



Proces kvasenia sa uskutočňuje v troch fázach – začiatok kvasenia, búrlivé kvasenie a dokvášanie. Na začiatku kvasenia sa pomaly rozbieha rozmnožovanie kvasiniek a nastáva postupný rozklad cukrov. Toto štádium trvá 2 až 3 dni. Vo fáze búrlivého kvasenia, ktoré trvá

niekoľko dní až týždňov, nastáva prudký rozvoj rastu kvasiniek, vyvíja sa veľké množstvo oxidu uhličitého a tepelnej energie. Mušt sa zohrieva na 25 až 28 °C. Dokvášanie je charakteristické postupným spomaľovaním celého procesu, znižovaním tvorby oxidu uhličitého a spomaľovaním rastu kvasiniek. Po dosiahnutí obsahu etanolu asi 12 % sa kvasenie zastaví, kvasinky sa usadzujú na dne nádoby, pričom sa víno samovoľne číri.

Sedimentujúce kvasinky tvoria tzv. kvasničné kaly. V mladom víne prebiehajú rôzne biologické, fyzikálno-chemické a chemické procesy, pri ktorých sa vytvárajú priaznivé pomery organických kyselín a zvyšuje sa stabilita vína. Víno sa oddeľuje od sedimentu *stáčaním*. Pri tomto procese dochádza k prevzdušneniu, ktoré vedie obvykle k ďalšiemu vyzrážaniu jemných kalov, ktoré obsahujú hlavne triesloviny, ale aj bielkoviny a iné koloidné látky. Preto sa stáčanie po 6 až 8 týždňoch opakuje znova. Nasleduje *ošetrovanie a školenie vína*, pri ktorom sa vytvárajú konečné sensorické vlastnosti a celkový charakter vína. Tento proces sa nazýva aj pivničné hospodárstvo, pretože sa uskutočňuje vo vhodných (pivničných) priestoroch vo veľkých tankoch, cisternách alebo drevených sudoch. Pri stálej a nízkej teplote víno dozrieva, pričom vznikajú reakciou prítomných kyselín s etanolom rozličné estery s príjemnou vôňou, ktoré dodávajú vínu charakteristické sensorické vlastnosti – chute a vône, ktoré sa harmonizujú, „zaokrúhľujú“, vytvára sa typický „buket“ vína. Pod pojmom školenie vína sa rozumejú operácie čírenia, stabilizácie, pasterizácie a filtrácie vína, ktoré sa používajú v tejto fáze výroby. Celý proces optimálneho vyzrievania vína, nadobudnutie charakteristických chuťových a aromatických vlastností trvá približne jeden rok.

Pred vlastným plnením do fliaš a expedíciou do obchodu sa víno podrobuje záverečným úpravám, ktoré spočívajú v úprave zvyškového cukru, odkyslení a v *sceľovaní*. Sceľovaním sa dosahuje zjednotenie a vyrovnanie kvality vína podľa požiadaviek daného druhu. Ide o zmiešanie jednotlivých výrobných šarží toho istého druhu tak, aby sa vytvorili čo možno najideálnejšie pomery obsahu alkoholu, cukrov a kyselín. Sceľovanie možno uskutočňovať v ktorejkoľvek výrobnej fáze, napr. počas školenia, čírenia alebo hneď po kvasení. Za najvhodnejšie sa považuje sceľovanie mladého vína, pretože počas nasledujúceho zrenia sa môžu jednotlivé zmiešané šarže sensoricky navzájom lepšie vyrovnať a zladieť.

Vinárstvo ako výrobné odvetvie zahŕňa oveľa širší sortiment výrobkov ako je výroba bieleho a červeného odrodového vína. Do tejto technológie sa radí aj výroba šumivých a perlivých vín, dezertných, sladkých a korenených vín. Ovocné a nízkoalkoholické vína sa nepovažujú vo viacerých krajinách za typické vinárske výrobky, a teda ani za súčasť vinárstva.

Šumivé vína (sekty) sa vyrábajú sekundárnym kvasením kvalitných prírodných vín v uzavretých nádobách (tankoch alebo fľašiach) za zvýšeného tlaku. Do vykvaseného vína sa pridá cukor a víno sa nechá znovu kvasiť napr. v dobre zazátkovaných hrubostenných fľašiach uložených hore dnom. Obsah fľaše pomaly ďalej kvasí a víno sa nasycuje vznikajúcim oxidom uhličitým, ktorého tlak je po skončení kvasenia asi 0,5 MPa. Kvasinky sú po skončení kvasenia usadené dolu pri zátke a musia sa odstrániť. Fľaša sa opatrne otvorí a tlak oxidu uhličitého kvasinky vystrelí. Fľaša sa doplní špeciálnym likérom alebo koňakom, opäť sa pevne zazátkuje a víno sa nechá ešte dozrieť. Pri tomto procese sa víno sýti vznikajúcim oxidom uhličitým a stáva sa šumivé a penivé. Technológia výroby šumivých vín sa začala uplatňovať ešte v 17. storočí vo francúzskej oblasti Champagne a s malými zmenami sa uplatňuje dodnes. Iba vína z tejto oblasti môžeme dnes nazývať šampanské, všetky ostatné vína vyrobené týmto postupom sa nazývajú šumivé alebo sekty.

Perlivé vína sa nevyrábajú prekvasením ako vína šumivé, ale iba priamym sýtením oxidom uhličitým. Preto sa od šumivých vín líšia kvalitou, penením, aj rýchlosťou uvoľňovania oxidu uhličitého. Oxid uhličitý sa uvoľňuje z perlivých vín oveľa rýchlejšie a intenzív-

nejšie, s čím súvisí aj intenzívne penenie pri nalievaní. Perlenie však trvá iba krátko a aj pena rýchle opadne. Šumivé vína uvoľňujú bublinky oxidu uhličitého pozvoľne a pomaly a perlenie v nich je dlhotrvajúce.

Dezertné vína sa vyrábajú pridávaním zahusteného muštu a liehu, čím sa zvyšuje obsah cukru a alkoholu. Priradíme k nim aj sladké prírodné vína, u nás predovšetkým tokajské. Korenené vína – vermúty sú prírodné vína s prídavkom cukru, alkoholu a výluhu korenín. Zmes použitého korenia je obvyčajne výrobným tajomstvom jednotlivých producentov.

Ovocné vína sa vyrábajú alkoholovým kvasením ovocných štiav. Vykvasené víno sa číri a filtruje, jeho farba sa môže upraviť vínnym kulérom (potravinárskym farbivom vyrobeným pálením cukru pri teplote 180 až 300 °C). Nízkoalkoholické vína sa pripravujú z prírodným vínom, pričom sa z nich alkohol odstraňuje zahrievaním, extrakciou, absorpciou, prípadne membránovými procesmi.

11.1.4 Výroba sladu a piva

Pivo je alkoholický nápoj, ktorý vzniká kvasením sladového výluhu s prídavkom chmeľu. Technológia spracovania sladu a výroby piva má tisícročnú tradíciu. Základnými surovinami na výrobu piva sú voda, slad a chmeľ.

Hlavný produkt sladovníctva – slad je základnou surovinou pri výrobe piva, ale vyrábajú sa aj také druhy sladu a sladové výtťažky, ktoré majú uplatnenie aj v iných priemyselných výrobách (okrem potravinárskeho priemyslu aj vo farmaceutickom, textilnom a pod.).

Surovinou na výrobu sladu je špeciálne šľachtený sladovnícky jačmeň. Výrobný postup spracovania jačmeňa na slad začína jeho *máčaním*, úlohou ktorého je zvýšenie obsahu vody, potrebné na naklíčenie a priebeh enzýmových reakcií v zrne. Pri *klíčení* dochádza k aktivácii enzýmového systému zrna a syntetizujú sa ďalšie enzýmy potrebné na tzv. *rozlúštenie*.

Klasický spôsob klíčenia sa uskutočňuje na humnách – veľkých miestnostiach s intenzívnym vetraním, v ktorých sa vymáčaný jačmeň rozprestrie na podlahy. Usmerňovaním teploty, vlhkosti a prívodom dostatku vzduchu sa vytvárajú podmienky na správne klíčenie podľa druhu vyrábaného sladu. Pri výrobe svetlého sladu trvá proces klíčenia 7 dní, pri výrobe tmavého sladu 9 dní. Konečným produktom tejto výrobnéj fázy je zelený slad, ktorý má mať zdravú vôňu (po uhorkách), mierne zvädnutý klíčok a endosperm (múčnatá časť zrna – vyživovacie pletivo zárodka rastlín) po rozotrení medzi prstami musí byť suchý, mäkký a múčnatý.

Ďalším technologickým stupňom je sušenie – *hvozdenie*. Slad sa suší horúcim vzduchom. Pre výrobu svetlého piva sa sušenie uskutočňuje pri teplote do 85 °C, pre výrobu tmavého piva sa suší pri teplote nad 100 °C, takže slad čiastočne skaramelizuje. Sušenie svetlých sladov trvá asi 24 hodín, tmavých sladov asi dvakrát toľko. V tomto procese sa zníži obsah vody v zrne pod 4 %, pričom dochádza k zastaveniu vegetačných pochodov, ale enzymatická aktivita sa zachováva a súčasne sa tvoria chuťové, farebné a oxidoredukčné látky, ktoré určujú charakter a použitie sladu.

Takto upravený slad postupuje do odklíčovačky, kde sa zbaví korienkov (sladového kvetu) a súčasne sa ochladí. Sladový kvet sa používa na výrobu bielkovinového krmiva,

prípadne ako surovina pri výrobe nápojov alebo prísad do pečiva. Pred expedíciou sa slad leští, zbavuje prachu a nečistôt a potom postupuje na predaj. V prípade, že výroba sladů je spojená súčasne s výrobou piva, pokračuje slad na ďalšie spracovanie ako jedna zo základných surovín pre pivovarský priemysel.

Ďalšia základná pivovarská surovina – chmeľ dodáva pivu charakteristickú vôňu a horkú chuť a súčasne pôsobí konzervačne, pretože potláča činnosť niektorých mikroorganizmov. Chmeľ (*Humulus lupulus*) je dvojdomá rastlina, z ktorej sa pri varení piva používajú usušené samičie kvetenstvá (chmeľové hlávky), ktoré musia byť ešte neoplodnené. Obsah vody v chmeľových hlávkach sa po zbere znižuje, z približne 80 % na 10 % vlhkosti, sušením. Suchý chmeľ sa lisuje do žochov a vzhľadom na to, že starnutím rýchlo stráca pivovarnícku hodnotu, je potrebné ho spracovať čo najskôr.

Poslednou základnou pivovarníckou surovinou je voda, ktorá svojou kvalitou výrazne ovplyvňuje charakter a kvalitu piva. Na varenie piva sa používa mäkká voda. Voda s veľkou karbonátovou tvrdosťou je vhodná iba na výrobu tmavého piva. Preto aj kvalitná pitná voda musí byť pre potreby pivovarníctva často upravená dekarbonizáciou (zmäkčením) a odsolovaním.

Výrobu piva možno rozdeliť do troch výrobných stupňov zahŕňajúcich viacero mechanických, fyzikálno-chemických a biochemických procesov:

- výroba mladiny z chmeľu, sladů a vody,
- kvasenie mladiny a dokvášanie mladého piva,
- záverečné úpravy, stáčanie a pasterizácia piva.

Výroba mladiny pozostáva z nasledovných technologických postupov: šrotovanie, vystieranie a rmutovanie, sciedzanie mladiny, nasleduje chmeľovar a chladenie mladiny. Cieľom celého procesu výroby mladiny je dostať látky obsiahnuté v slade (predovšetkým škrob) do roztoku, aby mohli byť sladovými enzýmami rozložené na jednoduché sacharidy, ktoré budú neskôr kvasinkami skvasené na etanol a oxid uhličitý.

Šrotovanie je operácia, pri ktorej dochádza k mechanickému drveniu sladového zrna s cieľom získať maximum jemne rozomletého endospermu. Pri *vystieraní* sa mieša sladový šrot s vodou. Pri svetlom pive na 100 kg šrotu sa pridáva 500 až 600 l vody, pri tmavom pive 400 až 500 l vody. *Rmutovanie* je proces, pri ktorom dochádza k postupnému rozkladu látok extrahovaných zo sladů počas vystierania na jednoduché cukry účinkom niektorých druhov enzýmov. Zjednodušene ide vlastne o „scukornatenie“ škrobu vplyvom amylolytických enzýmov. V nasledovnej operácii *sciedzania* sa oddelí roztok extraktu, t. j. sladiny od pevného podielu scukornateného rmutu, t. j. mláta. Mláto sa obyčajne ešte vysladzuje, t. j. vylúhujú sa z neho zvyšky extraktu vodou zohriatou na 75 °C.

Nasleduje operácia chmeľovar, pri ktorej sa varí mladina spolu s pridaným chmeľom po dobu 100 až 120 minút. Nastáva koncentrovanie a sterilizácia mladiny. Koaguláciou sa odstraňujú vysokomolekulárne bielkoviny a súčasne dochádza k prechodu horkých chmeľových látok do roztoku a ich chemickej premene na látky chuťové a aromatické. Množstvo chmeľu pridaného do mladiny v tomto technologickom stupni závisí od druhu vyrábaného piva – 250 g chmeľu na 100 l piva pri svetlých výčapných druhoch, 400 g chmeľu pri výrobe ležiakov a 200 g pri tmavých pivách.

Po chmeľovare nasleduje oddelenie zvyškov chmeľu v separátore a následná úprava a chladenie mladiny na teplotu asi 6 °C. *Úpravou a chladením* mladiny dosiahneme odstránenie hrubého a jemného kalu, ktorý obsahuje zvyšné bielkoviny, horké látky, polyfenoly a polysacharidy. Tieto procesy sa uskutočňujú na rôznych typoch separačných zariadení – v sedimentačných kadiach, odstredivkách, filtroch, dekantéroch, kalolisoch a pod. Následne

sa mladina prečerpá do kvasných nádob umiestnených v pivnici, nazývanej kvasiareň alebo spilka.

Kvasenie mladiny sa pri klasickej technológii uskutočňuje v dvoch fázach. Najprv prebieha *hlavné kvasenie* zvyčajne v otvorených kvasných kadiach. Používajú sa dva druhy kvasenia:

- spodné kvasenie, účinkom pivných kvasiniek *Saccharomyces carlsbergensis*, ktoré prebieha pri teplote 8 až 10 °C počas 5 až 10 dní a kvasinky pri konci kvasenia sedimentujú na dno nádoby;
- vrchné kvasenie, účinkom vínnych kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae*, ktoré prebieha pri teplote 25 až 30 °C počas asi 14 dní, kvasinky nesedimentujú, ale utvárajú na povrchu nádoby penu.

V našich zemepisných šírkach, kde nie sú problémy s udržiavaním nízkej teploty, sa používa výlučne spodné kvasenie.

Počas kvasenia prebiehajú rozličné enzymatické deje, predovšetkým štiepenie maltózy enzýmom maltázou na glukózu, ktorá sa účinkom ďalších enzýmov skvasí na etanol a oxid uhličitý, pričom sa tvoria aj vedľajšie kvasné produkty (alifatické alkoholy, aldehydy, diketóny, mastné kyseliny, estery), ktoré spolu vytvárajú chuť a arómu piva.

Dokvasovanie sa uskutočňuje v ležiacich tlakových tankoch. Dokvasovanie prebieha pri nízkych teplotách (1 až 3 °C) v ležiacich oceľových alebo smaltovaných valcových nádobách pri tlaku 0,05 MPa. Dĺžka dokvasovania je rôzna, závisí od druhu piva a trvá niekoľko týždňov až niekoľko mesiacov. V tomto procese sa pomaly skvasujú zvyšné sacharidy, pivo zreje, číri sa a sýti vznikajúcim oxidom uhličitým. Dochádza v ňom k početným fyzikálno-chemickým dejom, ktoré vedú k vyzretiu senzorických vlastností a k ustáleniu koloidného charakteru piva. Celý proces trvá 3 týždne až 3 mesiace, podľa stupňovitosti piva.

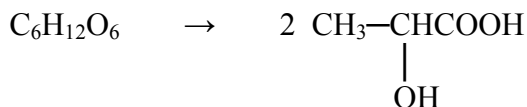
Záverečné úpravy piva spočívajú vo filtrácii, pričom sa odstraňujú zvyšky mikroorganizmov a koloidných kalov. Biologická stabilita piva sa dosahuje pasterizáciou, najčastejšie pri teplote 62 °C. Exportné pívá sa stabilizujú aj prídavkom stabilizátorov (rôzne typy kremičitých gélov, kyselina askorbová a pod.). Pivo sa transportuje v cisternách, sudoch, plechovkách a fľašiach. Plneniu piva do obalov treba venovať tiež veľkú pozornosť, aby nedochádzalo k úniku oxidu uhličitého a zbytočnému styku s kyslíkom, čo môže ovplyvniť kvalitu piva. Preto sú plničky na pivo konštruované na izobarickom princípe.

Obľúbenosť piva súvisí hlavne s jeho senzorickými vlastnosťami, ale podľa najnovších poznatkov pivo so svojou vysokou stráviteľnosťou má významnú dietetickú a výživnú hodnotu. Pozitívny vplyv pitia piva na zdravie človeka spočíva hlavne v obsahu látok s antioxidačnými účinkami. Samozrejme, rozhodujúca je spotreba piva a jeho umiernený príjem, pretože negatívne dôsledky spôsobené nadmerným požívaním alkoholu majú na zdravie človeka oveľa závažnejší vplyv.

11.1.5 Výroba kyseliny mliečnej

Mliečna fermentácia je anaeróbny proces, pri ktorom baktérie rodov *Lactobacillus* a *Streptococcus lactis* premieňajú sacharidy na kyselinu mliečnu a vodu. Surovinou na výrobu kyseliny mliečnej môže byť rafinovaný alebo surový cukor, škrob, srvátka, melasa, kukurica alebo iné produkty s vyšším obsahom sacharidov.

Pri priemyselnej výrobe sa kyselina mliečna vyrába synteticky alebo skvasovaním cukrov baktériami mliečneho kvasenia. Na skvasovanie sa najčastejšie používa čistá kultúra baktérií *Lactobacillus delbrückii*. Mliečne kvasenie je tiež séria postupných enzymatických premien cukrov na kyselinu mliečnu, čo zjednodušene možno napísať:

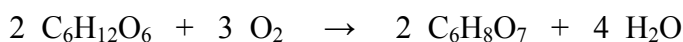


Optimálna teplota fermentácie je 48 až 50 °C a pH = 4,2. Za daných podmienok vytvoria baktérie za 24 hodín asi 1,5 % kyseliny. Keď však obsah kyseliny stúpne na 4 %, zastaví sa rozmnožovanie prítomných baktérií, preto sa do sústavy pridáva určité množstvo uhličitanu vápenatého, ktorý neutralizuje vznikajúcu kyselinu mliečnu a udržiava jej koncentráciu na potrebnej hodnote. Kvasenie prebieha anaeróbne a trvá 8 až 10 dní. Produkt kvasenia obsahuje 8 až 12 % kyseliny mliečnej väčšinou vo forme mliečnanu vápenatého. Mliečnan vápenatý sa rozkladá kyselinou sírovou. Vyzrážaný síran vápenatý sa odfiltruje, kyselina mliečna sa zahusťuje a rafinuje.

Racemická zmes kyseliny D- a L-mliečnej je sirupovitá kvapalina. Chemicky čistá a bezvodá kryštalizuje. Používa sa vo farbiarstve ako redukovač pri farbení tkanín, v garbiarstve pri odvápnovaní kože, v potravinárstve, v kvasnom priemysle a v medicíne.

11.1.6 Výroba kyseliny citrónovej

Zdrojom prírodnej kyseliny citrónovej sú predovšetkým citrusové plody, čo umožňuje jej získavanie z rastlinných surovín, ale existuje aj fermentačný spôsob výroby kyseliny citrónovej. Tento spôsob je založený na poznatku, že rôzne mikroorganizmy, predovšetkým však plesne rodu *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor* a *Rhizopus*, sú schopné vytvárať kyselinu citrónovú zo sacharidov. Chemizmus tejto fermentácie nie je celkom objasnený, ale predpokladá sa, že atmosferický kyslík sa zužitkuje nielen na dýchanie plesní, ale aj na syntézu kyseliny citrónovej podľa rovnice:



Papleseň *Aspergillus niger* najľahšie premieňa na kyselinu citrónovú sacharózu a glukózu, pričom veľký význam má prítomnosť minerálnych solí a dusíkatých látok v živnej pôde a teplota 31 až 32 °C.

Biochemický spôsob výroby kyseliny citrónovej sa môže uskutočňovať dvoma spôsobmi – povrchovo a submerzne. Pri povrchovej metóde sa sterilizovaná zápara z melasy rozliata na plytkých hliníkových miskách naočkuje zárodkami plesne v uzatvorených komorách, kde sa vháňa prúd vzduchu. Pri vhodných podmienkach sa za 2 až 3 dni vytvorí na povrchu živnej pôdy mycélium. Po skončení fermentácie sa spod mycélia vypustí roztok s obsahom 40 až 50 g kyseliny citrónovej na 1 liter. Mycélium sa používa ako krmivo.

Pri submerznej metóde je mycélium celé ponorené v živnej pôde, do ktorej sa za súčasného premiešavania neustále vháňa vzduch. Tento proces trvá 8 až 12 dní od zaočkovania. Submerzná metóda je výhodnejšia, pretože umožňuje automatizáciu technologického procesu. Dôležitou podmienkou počas fermentácie v oboch prípadoch je dôsledné dodržiavanie rovnomernej teploty 32 °C.

11.1.7 Výroba octu

Ocot je zriedený roztok kyseliny octovej (5 až 15 %) a vyrába sa biochemickou oxidáciou etanolu. Používal sa už v starom Ríme ako pochutina a liek. V dnešnej potravinárskej výrobe sa uplatňuje predovšetkým ako konzervačný a okysľujúci prípravok.

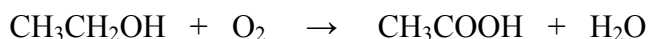
Ocot je možné vyrobiť dvoma spôsobmi. Buď sa pripraví zriedením chemicky vyrobenej kyseliny octovej alebo, čo je bežnejší spôsob výroby, kvasením. Podstatou mikrobiologickej výroby octu je oxidácia etanolu na kyselinu octovú a vodu. Suroviny na výrobu kyseliny octovej musia preto obsahovať etanol. Podľa druhu použitých surovín poznáme viacero druhov octu:

- vínný ocot,
- ovocný ocot,
- obilný, sladový ocot,
- liehový ocot,
- ryžový ocot.

U nás sa na výrobu octu používa najčastejšie rafinovaný lieh vyrobený z melasy, zemiakov alebo obilia.

Prírodné suroviny (rôzne druhy ovocia, hrozno) majú obyčajne optimálne zloženie živín potrebných pre činnosť mikroorganizmov. Pri výrobe octu z rafinovaného liehu je však potrebné dodať niektoré chýbajúce živiny, napr. niektoré soli (sírany, chloridy, fosforečnany), tiež malé množstvá kovov (železo, mangán, meď), prípadne trochu glukózy a kvasničné extrakty (sladina). Baktérie, ktoré oxidujú lieh na kyselinu octovú nazývame *octové baktérie* a sú to kmene patriace do rodu *Acetobacter*.

Vyrába sa v niekoľko metrov vysokých štíhlych kadiach, takzvaných *ocotniciach*. Ocotnica má dve sitové dná. Medzi nimi je nasýpaný pórovitý materiál, ktorý sa pred začiatkom procesu poleje octom obsahujúcim octové baktérie. Zospodu sa do nádoby vháňa vzduch, zhora sa privádza vodný roztok alkoholu (obsahuje 10 až 12 % etanolu) a nechá sa pomaly stekať až na dno. Etanol sa pri tom oxiduje cez acetaldehyd až na kyselinu octovú:



Jedným pretečením sa nezoxiduje všetok etanol, preto sa zmes etanolu a kyseliny octovej vracia znovu na vrch ocotnice. Určité množstvo etanolu sa však nesmie zoxidovať, lebo by mohla nastať oxidácia kyseliny octovej až na oxid uhličitý a vodu.

Vyrobený ocot sa ešte aromatizuje a prifarbuje. Obsahuje približne 10 až 12 % kyseliny octovej, do obchodnej siete sa však dodáva ocot riedený (8 %, 5 %).

11.1.8 Výroba aminokyselín

Fermentačná výroba aminokyselín využíva mikroorganizmy rodu *Corynebacterium*, pričom ako suroviny na ich výrobu sa využívajú všetky prírodné alebo biologicky prístupné látky (napr. pri výrobe kyseliny L-glutámovej sa používa ako zdroj uhlíka glukóza). Technologický proces je univerzálny pre väčšinu aminokyselín a skladá sa z nasledovných operácií: rozmnoženie čistej kultúry v laboratóriu, propagácia produkčného kmeňa v prevádzke a fermentácia. Dôležité je udržanie sterilných podmienok a optimálneho pH prostredia. Po fermentácii sa číry substrát odvedie z fermentora do kolóny s vymieňačom iónov, kde

sa aminokyseliny zachytia. Po separácii (vyeluovaní z kolóny) sa substrát nechá vykryštalizovať a po odstredení sa vysuší.

11.2 Biochemické syntézne procesy

Priemyselne sa pre biosyntézu zložitejších organických látok z jednoduchších základných zlúčenín často využívajú procesy uskutočňované mikroorganizmami. V súčasnosti sa takto vyrábajú rôzne nízkomolekulové biologicky účinné zlúčeniny, ale aj makromolekulové látky. Z nízkomolekulových produktov sú to najmä antibiotiká, vitamíny, rastové faktory, aminokyseliny, nukleotidy, nukleozidy a alkaloidy. Z makromolekulových látok sa takto vyrábajú polysacharidy, enzýmy, bielkoviny a nukleové kyseliny. Ako základné zdroje uhlíka a dusíka, ktoré potrebujú mikroorganizmy uskutočňujúce tieto premeny, sa používa melasa, sójová múčka a podobne.

11.2.1 Výroba antibiotík

Antibiotiká sú organické zlúčeniny produkované niektorými mikroorganizmami, ktoré už vo veľmi malých množstvách potláčajú alebo usmrcujú iné mikroorganizmy. Produkujú ich do svojho okolia ako obranné látky proti napadnutiu inými mikroorganizmami, prípadne na ochránenie prostredia, v ktorom žijú. Preto sa antibiotiká používajú ako liečivá proti infekčným ochoreniam vyvolávaným choroboplodnými mikroorganizmami. Medzi najznámejšie antibiotiká patrí penicilín, streptomycín, chloramfenikol a skupina tetracyklínových antibiotík.

Ich výroba sa môže rozdeliť na dve časti – fermentačnú a izolačnú časť.

Fermentácia sa uskutočňuje submerzným spôsobom v celom objeme fermentačnej kvapaliny vo fermentačných tankoch za súčasného prevzdušňovania. Počas fermentácie sa udržiava potrebná teplota, ktorá závisí od druhu použitého mikroorganizmu pri výrobe. Pre penicilín je to 24 °C, väčšina aktinomycét vyžaduje 25 až 30 °C, baktérie 37 °C. Počas procesu je potrebné kontrolovať aj pH prostredia, ktoré sa pohybuje v rozmedzí 6,5 až 7,0, v závislosti od druhu antibiotika. Trvanie fermentácie opäť závisí od druhu antibiotika a môže sa pohybovať od 80 až do 130 hodín. Fermentácia prebieha v dvoch fázach:

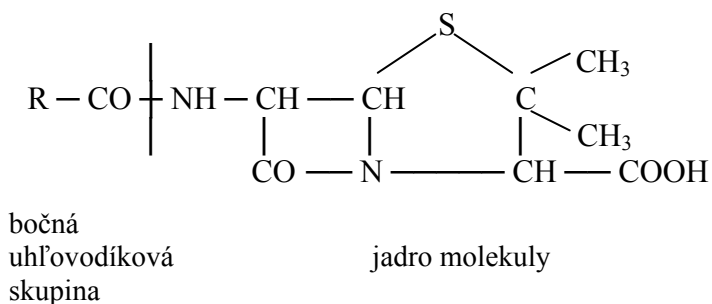
- narastanie mycélia a začiatok produkcie antibiotika a s tým súvisiaci úbytok sacharidov a aminodusíka v živnej pôde,
- tvorba antibiotika (asi po 72 hodinách).

Po ukončení fermentácie sa živná pôda ochladí asi na 10 až 15 °C, aby sa spomalili nežiaduce biochemické procesy a nastáva druhá časť výroby – izolácia mycélia (podhubia paplesne) a produkčného mikroorganizmu. Pri tejto operácii sa používajú vákuové alebo rotačné tlakové filtre alebo kalové odstredivky. Izolované antibiotikum sa nakoniec upraví do vhodnej liekovej formy.

Prvým priemyselne vyrábaným antibiotikom bol penicilín. Produkuje ho papleseň *Penicillium chrysogenum* alebo *Penicillium notatum* a princíp jeho výroby sme už opísali v úvode kapitoly 11 venovanom biochemickým výrobám. Vyrába sa rozmnožovaním

uvedených plesní, ktoré počas svojho rastu vylučujú penicilíny do živnej pôdy. Rast plesne môže byť povrchový alebo submerzný (hlbkový). Väčšinou sa používa submerzný enzymatický proces, čiže *mycelium* rastie v celom objeme živného roztoku a nielen na jeho povrchu. Pri tomto postupe treba roztok stále miešať a prevzdušňovať. Optimálna teplota je 24 až 26 °C a treba prísne dbať na sterilitu prostredia. Živnou pôdou býva 3 % vodný roztok laktózy s prídavkom namáčacej vody z výroby kukuričného škrobu. Po dostatočnom namnožení mikroorganizmu sa záverečný proces fermentácie uskutočňuje v produkčnom fermentori s objemom 2 až 5 m³. Po skončení enzymatického procesu sa roztok filtráciou oddelí od biomasy, z filtrátu sa penicilín vyextrahuje vhodným rozpúšťadlom a hydroxidom sodným sa vyzráža na sodnú soľ.

Názov penicilín sa používa pre pomerne veľkú skupinu antibiotík, ktoré majú základnú časť molekuly rovnakú a odlišujú sa navzájom bočným reťazcom molekuly – R:



Okrem biosynteticky vyrobených penicilínov sa vyrábajú i takzvané polosyntetické penicilíny. Z biosynteticky vyrobeného penicilínu sa účinkom enzýmu acylázy odštiepi bočný reťazec a vznikne „jadro molekuly“ kyselina 6-aminopenicilánová. K tomuto „jadru“ sa potom chemicky pripoja rozličné radikály a tak vznikajú polosyntetické penicilíny s rozdielnymi účinkami na rozličné baktérie.

Okrem penicilínov sa v súčasnosti vyrábajú desiatky ďalších antibiotík. Vyrábajú sa podobne ako penicilín, rozdiel je len v tom, že pôsobí iný druh mikroorganizmu a živná pôda má iné zloženie. Tak napríklad streptomycín vzniká pri rozmnožovaní kmeňa plesne *Streptomyces griseus*, živná pôda obsahuje asi 2 % sójovej múčky, 3 % glukózy, 0,6 % uhličitanu vápenatého a 0,3 % kukuričného extraktu. Chloramfenikol produkuje plesň *Streptomyces venezuelae*, oxytetracyklín produkuje *Streptomyces rimosus*.

Ako už bolo uvedené, antibiotiká našli svoje využitie predovšetkým v medicíne, a to nielen humánnej, ale i veterinárnej, okrem toho sa využívajú i pri príprave kŕmnych zmesí v poľnohospodárstve a v potravinárskom priemysle pri konzervovaní potravín.

11.2.2 Výroba polysacharidov

Pri pestovaní cukrovej repy pre cukrovarnícky priemysel sa niekedy na repe vyskytujú baktérie, ktoré rozkladajú repný cukor (sacharózu) a tvoria osobitný sliz. Tým jednak znehodnocujú repu, pretože sa v nej znižuje obsah sacharózy, jednak prítomnosť slizu sťažuje jej izoláciu z repy v cukrovaroch. Tieto baktérie, *Leuconostoc mesenteroides*, sa v súčasnosti využívajú na priemyselnú výrobu uvedenej slizovitej látky. Je to polysacharid dextrán, polyglukóza s relatívnou molekulovou hmotnosťou od 15 000 do 20 miliónov. Dextrán sa používa ako náhrada krvnej plazmy, chemicky upravený sa používa v analytickej chémii, v biochémii pri oddeľovaní látok s rôznou relatívnou molekulovou hmotnosťou a na stanovenie relatívnych molekulových hmotností makromolekulových zlúčenín.

11.2.3 Výroba enzýmov

Všetky doteraz uvedené biochemické výrobné procesy boli založené na katalytickom pôsobení enzýmov. V mnohých prípadoch potrebujeme získať enzýmy v čistom stave, izolovať ich z ich prirodzeného prostredia. Enzýmy sa z mikroorganizmov získavajú dvoma spôsobmi:

- priamo z biomasy produkčného kmeňa mikroorganizmu – intracelulárne enzýmy,
- z fermentačného média po skončení kultivácie – extracelulárne enzýmy.

Ich zdrojom môžu byť mikroorganizmy, rastlinný alebo živočíšny materiál. V prípade, že sa získavajú z tiel mikroorganizmov, spôsob ich výroby a izolácie je zhodný napríklad s výrobou antibiotík. Pri ich konečnom čistení sa používajú postupy, ktoré sa osvedčili napríklad pri izolácii a čistení bielkovín. Čisté preparáty enzýmov sa používajú na rozmanité účely v potravinárstve, farmaceutickom priemysle, v zdravotníctve, v chemickom a biochemickom výskume.

Amylázy vyrábané z baktérií a z mikroskopických húb sa požívajú na hydrolýzu škrobu na glukózový sirup v liehovarníctve, pivovarníctve, pekárstve, pri výrobe sirupov v potravinárstve, v textilnom a papierenskom priemysle, vo farmaceutickom priemysle a na výrobu prípravkov na podporu trávenia. *Celuláza* sa používa na hydrolýzu celulózy, pri extrakcii zložiek zeleného čaju, pri výrobe tekutých koncentrátov kávy a pri spracovaní odpadov z papierenského a drevárskeho priemyslu na kŕmne bielkoviny. *Invertáza* slúži na hydrolýzu sacharózy na glukózu a fruktózu pri výrobe umelého medu, ďalej na zabránenie granulácii cukru v kandizovaných výrobkoch. *Laktáza* katalyzuje hydrolýzu laktózy na glukózu a galaktózu, čím sa zabraňuje kryštalizácii laktózy v zmrzline a kondenzovanom mlieku. *Pektináza* sa používa na hydrolýzu pektínu, a tým na čírenie vína a ovocných štiav. *Proteáza* slúži na hydrolýzu bielkovín pri stabilizácii piva, pri výrobe cesta v pekárstve, v prípravkoch na podporu trávenia, pridáva sa do bioaktívnych pracích práškov na odstraňovanie bielkovinových znečistenín z bielizne. V syrárstve na vyzrážanie mliečnych bielkovín z mlieka (tzv. kľaganie mlieka) sa používali enzýmy z teľacích žalúdkov. Dnes sa tieto enzýmy nazývané *renín* vyrábajú priemyselným pestovaním niektorých mikroorganizmov. V syrárstve sa používa i enzým *lipáza* na hydrolýzu tukov a úpravu chuti syrov. Mnohé enzýmy sa používajú ako lieky v medicíne.

Okrem uvedených spôsobov použitia izolovaných čistých enzýmov sa enzýmy v chemickom priemysle používajú i ako takzvané *imobilizované enzýmy*. Izolovaný čistý enzým sa naniesie na vhodný nosič, umiestni sa do tzv. enzýmového reaktora, do ktorého sa potom privádzajú východiskové látky pre enzymatické reakcie. Takýto reaktor pracuje vlastne ako bežný reaktor s kontaktným katalyzátorom.

11.2.4 Výroba potravinárskych aditív

K aditívnym látkam, ktoré sa najčastejšie získavajú izoláciou z biologického materiálu a slúžia pre potravinárske účely, patria vitamíny a koncentráty. Vysoký obsah vitamínov a provitamínov majú kvasinky a odpadové produkty kvasenia z výroby liehu, antibiotík, kyseliny citrónovej. Tieto produkty sa používajú priamo ako vitamínové doplnky do potravín alebo krmív.

11.3 Biochemické transformácie

Ako vyplýva z predchádzajúceho textu, mikroorganizmy sa v priemyselnej praxi využívajú na rozklad alebo syntézu rozličných organických zlúčenín. Priemyselný význam však majú i biochemické transformácie, čiže reakcie, pri ktorých sa uskutočňujú iba malé, ale chemicky veľmi významné zmeny organických zlúčenín. Jedny z najvýznamnejších uskutočňovaných výrobných procesov sú transformácie steroidov. Steroidy sa vyskytujú v živočíšnych telách ako hormóny, ale nachádzajú sa i v rastlinách a mikroorganizmoch.

Keďže nedostatočná produkcia hormónov v živočíšnom tele vyvoláva chorobné zmeny, je potrebné ich v takom prípade podávať ako lieky. V minulosti sa získavali z príslušných orgánov zvierat a ich izolácia bola veľmi prácna a produkcia nízka. Keďže v prírode existujú i iné steroidy, ktoré sú príbuzné a ľahšie dostupné, začali sa používať ako východiskové suroviny na výrobu steroidných hormónov. Prvá chemická príprava steroidného hormónu kortizónu z chemicky príbuznej kyseliny deoxycholovej sa podarila v roku 1946. Táto príprava si vyžiadala 32 postupných chemických reakcií a konečný výtťažok produktu bol menší ako dve desatiny percenta. V súčasnosti sa na transformáciu kyseliny deoxycholovej na kortizón, resp. hydrokortizón používajú mikroorganizmy, pričom celý výrobný proces pozostáva iba z niekoľkých krokov, trvá asi 24 hodín a výtťažok transformácie je až 95 %.

12 Základné odvetvia potravinárskeho priemyslu

Jednou zo základných úloh moderného štátu je starostlivosť o výživu obyvateľstva a realizácia vlastnej výživovej politiky. Hospodársky vyvinuté krajiny sa preto snažia budovať kvalitný potravinársky priemysel, predovšetkým na základe vlastnej produkcie poľnohospodárskych surovín. Úlohou poľnohospodárstva a potravinárskeho priemyslu je zabezpečenie zdrojov, spracovanie a výroba dostatočného množstva potravinárskych surovín, polotovarov a hotových výrobkov pre potreby výživy obyvateľstva.

Na našom území sa potravinársky priemysel začal významne rozvíjať v druhej polovici 19. storočia. Budovali sa mlyny, cukrovary, pivovary ale aj veľkostatky a neskôr rôzne družstevné organizácie. Súčasne s potravinárskym priemyslom nastal rozmach strojárstva, predovšetkým na začiatku 20. storočia. Za posledných 15 rokov prešiel náš potravinársky priemysel významnými organizačnými, technologickými a ekonomickými zmenami.

12.1 Suroviny potravinárskeho priemyslu

Potravinárske suroviny rozdeľujeme podľa ich použitia do troch základných skupín:

- hlavné suroviny,
- pomocné látky,
- obalové materiály.

Zvláštne potravinárske suroviny, ktoré nemožno priamo zaradiť do predchádzajúcich skupín, sú voda a aditívne látky.

Hlavné suroviny

Hlavné suroviny sú nositeľmi výživovej hodnoty. Podľa podmienok získavania ich rozdeľujeme do nasledujúcich skupín:

- suroviny vyskytujúce sa celoročne, nezávisle od klimatických podmienok (mäso, mlieko),
- suroviny sezónne, ktoré sa môžu získať iba v určitom období počas roka a vzhľadom na ich vysoký obsah vody a citlivú tkanivovú štruktúru sa nemôžu uskladňovať (huby, listová zelenina, bobuľové ovocie),
- suroviny sezónne, ktoré majú silnejšiu tkanivovú štruktúru a môžu sa uskladňovať aj niekoľko mesiacov (zemiaky, vajcia, hlúbová a koreňová zelenina, jadrové ovocie),
- suroviny s nízkym obsahom vody, ktoré sa môžu uskladňovať po dlhú dobu, niekedy viac ako rok (strukoviny, obilie, sušené a škrupinové ovocie, olejiny).

Pomocné látky

Pomocné látky zohrávajú vo výrobnom procese výlučne technologickú funkciu a po použití sa odstraňujú. Úlohou pomocnej látky je najčastejšie uľahčenie izolácie alebo separácie živiny zo suroviny alebo medziproduktu, prečisťovanie alebo iná dočasná funkcia.

Príklad:

Tuk sa získava extrakciou benzínom, ktorý sa potom odstraňuje destiláciou. Surový olej sa prečisťuje rafináciou, pri ktorej sa používajú na elimináciu nečistôt kyseliny a hydroxidy, ktoré sa odstránia spolu s vyzrážanými nečistotami. Pri získavaní cukru sa používa hasené vápno, ktoré sa odstraňuje pomocou oxidu uhličitého vo forme uhličitanu vápenatého. Kyselina siričitá v namáčacej vode pri získavaní kukuričného škrobu slúži na uvoľnenie bielkovín a zabránenie hnitia. Po vysušení produktu sa tiež odstraňuje.

Obalové materiály

Základnou funkciou obalu v potravinárskej výrobe je *funkcia ochranná*, t. j. obal zabezpečuje ochranu potravinu pred mechanickými, klimatickými a biologickými vplyvmi. Okrem toho však plní aj funkciu *racionálnej manipulačnej jednotky*, čo znamená, že hmotnosťou, tvarom, prípadne konštrukciou musí vyhovovať manipulačným a prepravným požiadavkám. Posledná funkcia obalu je *vizuálno-komunikačná*, pretože obal je nositeľom dôležitých informácií pre spotrebiteľa a súčasne svojim estetickým stvárnením má upútať jeho pozornosť a vzbudiť záujem.

Obaly možno deliť podľa viacerých hľadísk. Podľa mechanických vlastností delíme obaly na:

- tuhé – kovy, sklo, lepenky,
- polotuhé – kartóny, plastové misky a pohárik,
- mäkké – papier, fólie.

Niektoré obaly možno konzumovať s potravinou.

Z hľadiska určenia môžeme obaly deliť na:

- prepravné,
- spotrebiteľské.

Základnými obalovými materiálmi sú drevo, sklo, papier, tkaniny, kov, plasty a ich kombinácie a modifikácie.

Používanie tradičného obalového materiálu *dreva* je dnes už na ústupe. Drevo nevyhovuje súčasným požiadavkám obchodu svojou vyššou hmotnosťou a uvoľňovaním niektorých svojich zložiek do potravín, a preto sa využíva väčšinou na prepravné účely vo forme paliet, veľkých debien, sudov a pod. Sudy stále zohrávajú dôležitú úlohu pri tradičnej výrobe vín a niektorých destilátov. V spotrebiteľskej sfére sa drevo využíva iba na výrobu luxusných obalov (značkové liehoviny, cigary, syry) a korkových zátok.

Charakteristickým znakom ďalšieho tradičného obalového materiálu *tkaniny* je jej priedušnosť. Preto je vhodná pre suroviny a potraviny, ktoré potrebujú počas skladovania a manipulácie „dýchať“, teda hlavne pre balenie čerstvých plodín (ovocie, zelenina). V súčasnosti sú však tradičné materiály ako juta alebo kúdel' nahradzované polymérnymi fóliami a tkaninami.

Papier ako obalový materiál poskytuje širokú škálu možností využitia, od spotrebiteľského až po prepravný a skladový obal. Vzhľadom na to, že väčšina potravín obsahuje vodu, jednoduché papierové obaly nie sú vhodné na priamy styk s povrchom potravinu, pretože by sa rýchlo premočili. Preto sa papier upravuje rôznymi technikami, napr. vrstvením a zlepovaním (kartóny, lepenky) alebo impregnovaním rôznymi prísadami (nepremastiteľný papier na báze pergamenu). Zvláštnu skupinu papierových obalov tvoria nápojové krabice (Tetrapack). Sú to viacvrstvové obaly laminované polyetylénom. Upravené papierové obaly možno využívať na balenie tuhých, polotuhých, ale aj tekutých materiálov a ich využitie v potravinárstve je preto mnohostranné.

Významnú skupinu obalov tvoria *kovové obaly*. Pre potravinárske účely sa používa oceľ, hliník a cín. Hlavnými výhodami kovového obalu je ich pevnosť, tvoria výbornú bariéru proti kontaminácii z vonkajšieho prostredia a využíva sa aj ich dobrá tepelná vodivosť pri výrobe konzervovaných hotových jedál alebo mäsových, zeleninových a ovocných konzerv. Zásadnou nevýhodou je korózia kovového obalu, ku ktorej môže dôjsť v dôsledku pôsobenia náplne alebo vplyvom vonkajšieho prostredia. Pocínovaný oceľový plech sa používa na výrobu konzervových plechoviek rôznej veľkosti, zaváracích viečok a korunkových fľašových uzáverov. Hliníkové tuby, konzervové a nápojové plechovky a hliníkové fólie sa vyznačujú hlavne ľahkosťou a mäkkosťou, na druhej strane ich nevýhodou je menšia mechanická pevnosť. Cín sa v súčasnosti, vzhľadom na jeho celosvetový nedostatok, používa výhradne na pocínovanie oceľových konzervových plechov a aj tu sú snahy nahradiť ho napríklad chrómom. Ochrana kovu pred koróziou je však pri použití cínu oveľa väčšia.

Veľkú skupinu obalov používaných v potravinárskej výrobe tvoria *sklené obaly*. Sklo je baliaci materiál, do ktorého sa balia všetky druhy potravín od tekutých, cez kašovité, polotuhé až tuhé. Jeho výhody súvisia hlavne s vynikajúcou odolnosťou voči fyzikálnym aj chemickým vplyvom, sklené obaly sa ľahko udržiavajú čisté a sterilné, dajú sa opakovane použiť a výhodou je aj dostupnosť a recyklovateľnosť suroviny na jeho výrobu. Nevýhody sklenených obalov súvisia s ich krehkosťou (nižšou mechanickou odolnosťou), väčšou hmotnosťou a nižšou tepelnou odolnosťou. Veľké tepelné rozdiely, napr. pri prudkom ochladení, môžu spôsobiť prasknutie obalu. Sklené obaly sa využívajú predovšetkým v spotrebiteľskej sieti vo forme fliaš na nápoje alebo pohárov na konzervovanie. Ako prepravné obaly sa používajú demižóny a fľaše väčších objemov (50 až 100 l) umiestnené v kovových alebo plastových košoch.

V poslednej dobe nadobúdajú prevahu *plastové obaly*. Tieto obaly sa vyrábajú hlavne z polymérov, ktorých vlastnosti sú veľmi rôznorodé, a preto aj použiteľné pre širokú škálu rôznych druhov potravín. Mnohé z týchto materiálov sú termoplastické, a teda sa môžu pri zvýšenej teplote tvarovať na rôzne misky, tégly a fľašky. Iné typy polymérov sú viac alebo menej priepustné pre plyny, aromatické látky a vodu, čo môže výrazne ovplyvniť trvanlivosť potraviny. Sú medzi nimi materiály pevné, tepelne stabilné a dostatočne hermetické. Najčastejšie používané polyméry v obalovej technike sú polyetylén, polypropylén, polystyrén, polyvinylchlorid, polyamid, polyester, epoxidové živice atď.

Okrem pasívnej úlohy obalu, ktorá spočíva vo vytvorení bariéry medzi potravinou a vonkajším prostredím, sa v poslednej dobe rozvíja aj systém *aktívneho balenia* (aktívny obal). Aktívne obaly umožňujú zachovať kvalitu zabalenej potraviny a predĺžiť jej životnosť tým, že sú schopné reagovať na zmenu podmienok a prispôbiť svoje vlastnosti týmto zmenám. Napríklad niektoré obalové fólie sú schopné pozmeniť svoju priepustnosť pre plyny a vodu, použitím tzv. absorbérov vychytať nežiaduce látky (kyslík, vodnú paru) alebo pomocou tzv. emitérov uvoľňovať potrebné látky (prírodné konzervačné látky) do balenej potraviny. Aktívny obal mení teda podmienky zabalenej potraviny v prospech jej nutričných a senzorických (zmyslami vnímaných) vlastností.

Zvýšený záujem výrobcov o kontrolu kvality svojho výrobku až po obchodnú sieť viedol k vývoju tzv. *inteligentného obalu*. Takéto obaly sú schopné pomocou určitých indikátorov kontrolovať tepelné zmeny, tesnosť obalu ale aj čerstvosť potraviny. Indikátory umiestnené poväčšine na obale, reagujú na zmenu teploty alebo tesnosti obalu najčastejšie farebnou zmenou. Indikátory čerstvosti výrobku zaznamenávajú zvýšené uvoľňovanie prchavých látok, ktoré vznikajú pri dozrievaní, starnutí alebo pri rozklade potraviny. Tieto indikátory sú umiestnené vo vnútri obalu a zvyčajne sa tiež farebne menia.

Všeobecným problémom súvisiacim s obalmi je ich veľké množstvo, a tým ich nežiaduci vplyv na životné prostredie. Veľká záťaž životného prostredia odpadmi z použitých obalov, ktoré sa ťažko likvidujú a v prírode rozkladajú, vedie odborníkov k riešeniu tohto problému viacerými spôsobmi:

- použitie obalov iba v opodstatnených prípadoch, ak je to nevyhnutné (napr. baliť jednotlivé citrusové plody do fólie je zbytočné),
- vyvíjať biodegradovateľné obalové materiály,
- využívať vratné alebo recyklovateľné obaly.

Voda

Jednou z najdôležitejších potravinárskych surovín je voda. Vo výrobnom procese plní jednak úlohu hlavnej suroviny (súčasť nápojov, ale aj iných potravinárskych výrobkov s vysokým obsahom vody), ale aj pomocnej technickej látky (technologické vody, chladiace médium).

Organizmus prijíma vodu z potravín rastlinného aj živočíšneho pôvodu. Voda môže vznikáť aj priamo v organizme počas metabolizmu jednotlivých zložiek potravy (z 1 g bielkovín sa vytvorí 0,41 g, zo sacharidov 0,60 g a z tukov až 1,07 g vody). Obsah vody v potravinách je premenlivý, a preto rozdeľujeme potraviny na tri skupiny:

- potraviny s vysokým obsahom vody – zelenina, ovocie, mlieko, mäso,
- potraviny so stredným obsahom vody – obilie, strukoviny,
- potraviny s nízkym obsahom vody – cukor, masť, olej.

V nápojoch sa množstvo vody pohybuje podľa množstva pridaného cukru a obsahu ostatných látok. Džúsy vyrobené z čerstvého ovocia majú obsah vody približne rovnaký ako ovocie. V ostatných nealkoholických nápojoch je až 90 % vody. V pive závisí jej obsah od koncentrácie mladiny a stupňa prekvasenia, v iných alkoholických nápojoch od množstva prítomného etanolu a cukru.

Spracovaním a skladovaním dochádza ku zmenám obsahu vody v potravinách. Pri tepelnom spracovaní (varenie, pečenie, praženie, sušenie), pri zmrazovaní a rozmrazovaní zaznamenávame jej úbytok. Naopak, pri niektorých technologických operáciách sa môže obsah vody zvýšiť (máčanie, napučiavanie). Počas skladovania dochádza najčastejšie k vysychaniu potravín, a teda k znižovaniu obsahu vody v nich. U vlhnutí potravín (dehydratované výrobky, káva, čaj) sa obsah vody, pri skladovaní vo vlhkom prostredí nežiaduco zvyšuje. Určité množstvo vody však môže vznikať aj chemickými reakciami prebiehajúcimi v potravinách (napr. termickými reakciami pri pražení kávy).

Voda sa v potravinách nachádza vo voľnej alebo viazanej forme. *Voľná voda* je nevyhnutným reakčným prostredím väčšiny chemických a mikrobiologických procesov, ktoré menia vlastnosti potravín. Takéto procesy možno spomaliť vysušením a vymrazením vody alebo zvýšením viskozity prostredia. Na druhej strane skoncentrovaním reagujúcich zložiek (napr. pri vysúšaní) môžeme nežiaduce procesy urýchliť, pretože pravdepodobnosť ich vzájomných interakcií sa zvyšuje. To, ktorá z možností prevládne, závisí od stupňa vysušenia, teploty a špecifického zloženia potraviny. Vysoké zastúpenie voľnej vody v potravinách je jednou z príčin ich zníženej trvanlivosti. *Voda viazaná* fyzikálne alebo fyzikálno-chemicky, t. j. pevne viazaná (napr. kryštalizačná a adsorpčná), sa pri zmenách potravín prakticky neuplatňuje. Dôležitú úlohu však zohráva voda viazaná vodíkovými väzbami na organické látky, najmä hydrofilné koloidy. Vplyvom vonkajších faktorov (tlak, teplota, sušenie, vymrazovanie) sa menej stabilné vodíkové väzby koloidov rozpadajú a vodný obal koloidov prechádza až na voľnú vodu. Z predchádzajúceho vyplýva, že dôležitejším faktorom ako je

obsah vody v potravinách, je jej *dostupnosť*. Čím je voda v potravine pevnejšie viazaná, tým je menej dostupná a aj podmienky pre priebeh nežiaducich chemických a mikrobiologických procesov sú menej priaznivé.

Mierou dostupnosti vody v potravine je *aktivita vody* (a_v), ktorá má veľký význam pre potravinársku prax. Aktivita vody je definovaná ako pomer parciálneho tlaku vodnej pary nad požívatinou (p) a parciálneho tlaku vodnej pary nad čistou vodou (p_0) pri rovnakej teplote:

$$a_v = p/p_0$$

Čistá voda má hodnotu $a_v = 1,0$. Prídavok látky viažucej vodu má za následok zníženie hodnoty a_v . Jej hodnota sa teda pohybuje v rozpätí hodnôt 0 až 1.

Na základe hodnoty aktivity vody v požívatine a relatívnej vlhkosti vzduchu sa dá predpokladať, či bude daná potravina v určitých podmienkach vysychať alebo naopak, vlhnuť. V prípade, že je aktivita vody v potravine vyššia ako relatívna vlhkosť vzduchu, potravina vodu stráca, vysychá. V opačnom prípade potravina bude vlhkosť naberať. Znamená to, že hodnota aktivity vody ovplyvňuje biologickú a mikrobiologickú uchovateľnosť potravín.

Hodnota aktivity vody v potravine totiž ovplyvňuje rast a rozmnožovanie mikroorganizmov. Bežné baktérie vyžadujú pre svoj rast a rozmnožovanie hodnotu a_v aspoň 0,94, kvasinky 0,78 a plesne približne 0,65. Preto je potrebné, aby výrobky mali hodnotu a_v nižšiu ako sú uvedené kritické hodnoty. Okrem mikrobiologických zmien ovplyvňuje aktivita vody v potravinách aj rýchlosť viacerých dôležitých enzýmových aj neenzýmových reakcií (napr. enzýmová hydrolýza lipidov v sušenom mäse sa výrazne znižuje so znižujúcou sa hodnotou a_v ; naopak, Maillardove reakcie spôsobujúce nežiaduce hnednutie potravín sa so znižovaním tejto hodnoty urýchľujú). Aj organoleptické (senzorické) vlastnosti potravín môžu byť ovplyvnené hodnotou a_v , pretože napr. krehkosť alebo chrumkavosť sa s rastúcou vlhkosťou strácajú.

Aditívne látky

Aditívne látky sa do potravín pridávajú úmyselne na zlepšenie ich technologických, organoleptických alebo výživových vlastností. Podľa toho, akú vlastnosť potraviny látka ovplyvňuje, rozoznávame aditíva, ktoré upravujú:

- *trvanlivosť výrobkov* – konzervačné látky, antioxidanty, antibiotiká,
- *vzhľad potravín* – umelé farbivá, bieliace látky,
- *chuť potravín* – umelé sladidlá, kyslé, slané a horké látky, modifikátory chuti,
- *vôňu výrobkov* – arómy, tresti, esencie,
- *konzistenciu výrobkov* – želatínovacie a zahusťujúce látky, emulgátory, stabilizátory,
- *nutričnú hodnotu potravín* – vitamíny, minerálne látky, esenciálne zložky.

Konzervačné látky sa v potravinárskom priemysle aplikujú na ničenie a obmedzenie činnosti mikroorganizmov. Najčastejšie používané chemické konzervačné látky povolené u nás sú:

- oxid siričitý a siričitany – používajú sa hlavne proti plesniam,
- kyselina mravčia a jej soli – je aktívna proti baktériám v kyslom prostredí,
- kyselina benzoová a jej soli – v kyslom prostredí pôsobí všeobecne proti mikroorganizmom,
- kyselina sorbová a jej soli – sú účinné hlavne proti plesniam a kvasinkám,
- estery kyseliny 4-hydroxybenzoovej – sú účinné proti mikroorganizmom aj v nekyslých prostrediach.

Antibiotiká majú schopnosť predlžovať trvanlivosť potravín alebo zvyšujú konzer-vačné účinky iných látok, ktoré sa používajú pri konzervovaní. U nás je pre tento účel povolený iba tripeptid nizín. Antibiotiká sa však môžu dostať do potravín ako nežiaduce reziduá po liečbe zvierat, alebo ako reziduá biostimulátorov, prípadne z krmív. Okrem toho, že ich prítomnosť v organizme nie je potrebná, môžu negatívne ovplyvniť aj niektoré technologické procesy, napr. fermentáciu.

Antioxidanty prírodné alebo syntetické sa využívajú na predĺženie kvality potravín tým, že zabráňujú nežiaducej oxidácii prírodných látok. Ich účinok spočíva v tom, že sa oxidujú rýchlejšie ako ľahko oxidovateľné zložky potravín.

Umelé farbivá a bieliace prostriedky sa používajú na úpravu vzhľadu potravín. Keďže sú to všetko syntetické chemické látky, ich použitie je prísne limitované a legislatívne vymedzené. Sleduje sa hlavne ich karcinogénnosť, pretože aminoderiváty vznikajúce štiepením farbív majú karcinogénne účinky. Aj interakcia bielkovín s farbivami cez metionín môže ovplyvňovať karcinogénnosť. U nás je povolených 9 druhov umelých farbív – červený azorubín, erytrozín, amarant, poceau 4R, žltý tetrazín, žltá SY, modré indigo, brilantná modrá a brilantná čierna. Ako bieliace prostriedky sa používajú oxid siričitý, chlórany, bromičnany a peroxid vodíka.

Medzi *chuťové aditíva* zaradujeme umelé sladidlá (sacharín, cyklamáty, aspartám, dulcín), koncentráty sladkých látok z rastlín, okysľujúce látky (organické kyseliny, kyselina fosforečná a chlorovodíková) a horké látky (alkaloidy, heteroglykozidy). Umelé sladidlá sú zvyčajne viacnásobne sladšie ako prírodné cukry, majú nízku energetickú hodnotu, a preto sa používajú ako diabetické zložky. Na druhej strane majú odlišné technologické vlastnosti, napr. sú nestále pri zahrievaní, môžu vyvolávať pachuť, menia sa vplyvom pH. Cyklamáty sú sodné alebo vápenaté soli kyseliny cyklohexylsulfamovej, ale pre podozrenie z karcinogenity je toto sladidlo je u nás povolené používať iba v obmedzených množstvách. Z horkých látok sú povolené chinín, kofeín a oktaacetylsacharóza, ktoré sa používajú väčšinou ako ochuco-vadlá nápojov.

Syntetické alebo prírodné *voňavé látky* sa vo forme koncentrátov pridávajú do potravín na zvýšenie arómy. Prírodné arómy sa získavajú z ovocných surovín, korenín a bylín. Syntetické arómy patria najčastejšie medzi alkoholy, ketóny, aldehydy, terpény, estery, laktóny, sírne a dusíkaté deriváty. Niekedy sa používajú aj zmesi prírodných a synte-tických vonných látok. Prídavok prírodných aróm nie je obmedzený, syntetické arómy sú limitované hygienickými predpismi.

Medzi aditíva, ktoré sa používajú *na úpravu konzistencie* výrobkov, patria zväčša prírodné látky, napr. pektín, agar, modifikované škroby, estery mastných kyselín a cukrov, dextrín, tragan, glyoxal, kyselina alginová a jej soli, karagenan, želatína, gummy, lecitín. Tieto látky upravujú fyzikálne, chemické a organoleptické vlastnosti potravín ako sú tuhosť, pevnosť, štruktúra. Sú to rôzne zahusťovadlá, emulgátory, rôsolovité zložky a pod.

12.2 Základné technologické zariadenia a výrobné operácie potravinárskeho priemyslu

So základnými technologickými zariadeniami používanými pri chemických výrobných postupoch ste sa zoznámili už v úvodných kapitolách učebnice. Vzhľadom na to, že spracovanie potravín vyžaduje v niektorých prípadoch špecifické postupy a výrobné zariadenia, v nasledujúcej kapitole je uvedený prehľad najdôležitejších technologických operácií a postupov spracovateľského potravinárskeho priemyslu.

Zariadenia na čistenie a triedenie surovín

Separčné operácie, čistenie a triedenie, sú prípravnými operáciami, pomocou ktorých sa zo suroviny odstraňujú kontaminujúce látky a nečistoty a súčasne sa surovina delí do tried, podľa určitých fyzikálnych charakteristík (rozmer, farba, tvar) a kvality.

Metódy čistenia potravinárskych surovín sa rozdeľujú na:

- suché čistenie (preosievanie, kefovanie, aspirácia, obrusovanie, magnetická separácia),
- mokré čistenie (namáčanie, sprchovanie, plavenie, pranie, flotácia, filtrácia, sedimentácia).

Najčastejšie využívané suché čistenie – preosievanie sa realizuje pomocou sít rôznej konštrukcie. Rovinné alebo rotačné sítá sa používajú aj na triedenie zrnitej suroviny podľa veľkosti. Bubny, vibrátory, brúsne kotúče a rotujúce kefy sa využívajú na obrusovanie nečistôt z povrchu suroviny vzájomným trením alebo trením o zariadenie. Aspirácia, t. j. prefukovanie umožňuje čistenie od ľahších nečistôt, na rozdiel od magnetických separátorov, ktoré sú vybavené elektromagnetmi na odstraňovanie železných častíc zo suroviny.

Najjednoduchšie metódy mokrého čistenia sú namáčanie a sprchovanie, ktorými sa odstraňujú hrubé nečistoty (zemina z koreňovej zeleniny). Pri tejto operácii sa používajú rôzne typy práčok (sprchová bubnová, sprchová pásová), ktoré využívajú na odplavenie nečistoty predovšetkým tlak vody. Flotačná práčka pracuje na princípe rôznej hustoty nečistôt a suroviny vo vode. Surovina sa mieša s vodou v kužeľovom žľabe, pričom ťažšie nečistoty (zemina, kamienky) klesajú na perforované dno nádoby a ľahké nečistoty plávajú na hladine, odkiaľ sa odstraňujú prúdom vody. Prebytočná voda sa po praní zo suroviny odstraňuje na sitách alebo v odstredivkách.

Medzi netradičné spôsoby čistenia zaraďujeme elektrostatické čistenie čaju od prachu, odstraňovanie zeminy zo zemiakov γ -žiarením, zisťovanie nečistôt pomocou röntgenového žiarenia v cukrovinkách, prípadne pranie ovocia alebo vajec v ultrazvukových práčkach.

Cieľom triedenia je jednak úprava suroviny do ľahšie mechanicky spracovateľnej formy, snaha dosiahnuť lepšie hmotnostné plnenie štandardných obalov, ale aj to, že triedený výrobok je spotrebiteľsky lákavejší. Najrozšírenejším je triedenie na základe hmotnosti a podľa rozmerov. Používajú sa triedičky s rôznym rozmerom otvorov, resp. sítá so stálym rozmerom otvorov.

Zariadenia na drobenie

Častou požiadavkou pri spracovaní tuhých potravinárskych materiálov je ich drobenie. Cieľom tejto operácie je hlavne zmenšenie rozmerov materiálu, a tým uľahčenie manipulácie s ním. Drobný materiál je možné aj rovnomernejšie premiešavať, drobením možno získať požadovanú zložku zo zloženej suroviny (múku zo zrna). Drobením sa zväčšuje merný povrch materiálu, čo umožňuje skrátenie času sušenia a iných výrobných operácií alebo zvýšenie

rýchlosti extrakcie. Na drobenie sa používajú prakticky všetky typy rozmeľňovacích zariadení používaných pri spracovaní materiálov chemického priemyslu uvedených v kapitole 3.1.1 (valcové drviče a mlyny, kladivový mlyn, guľový mlyn, trecí mlyn a pod.).

Zariadenia na rozdeľovanie zmesí

Rozdeľovanie zmesí je operácia, ktorá sa v potravinárskej výrobe uplatňuje prakticky pri všetkých druhoch surovín. Podľa typu rozdeľovanej suroviny môžeme použiť viacero deliacich postupov:

- extrakciu,
- sedimentáciu,
- odstreďovanie,
- filtráciu,
- odparovanie,
- destiláciu, rektifikáciu,
- sušenie.

Pri extrakcii sa zo zmesi látok získava jedna látka, pričom podstatou tejto operácie je použitie vhodného rozpúšťadla, ktoré sa požadovanou zložkou obohatí. Extrahovanú zložku potom môžeme vhodným postupom od rozpúšťadla oddeliť. Extrakcia sa využíva pre všetky skupenstvá látok a v potravinárskej praxi sa uplatňuje:

- *extrakcia plyn – kvapalina*: pri čistení plynov (v cukrovaroch saturačný plyn), pri nasycovaní (nasycovanie namáčajcej vody v škrobárňach SO_2), pri prevzdušňovaní (v droždiarenstve na vytvorenie drobných bubliniek vzduchu pre ľahšie využitie kyslíka mikroorganizmami),
- *extrakcia kvapalina – kvapalina*: hlavne v biochemických technológiách (výroba antibiotík, delenie mastných kyselín a acylglycerolov podľa nasýtenosti uhlíkového reťazca),
- *extrakcia tuhá látka – kvapalina*: v tomto prípade prichádzajú do úvahy dve alternatívy, buď sa rozpúšťa tuhá látka v kvapaline, alebo naopak kvapalina sa zachytáva na tuhej nerozpustnej látke (adsorpcia).

Sedimentácia (usadzovanie) je proces, ktorý je založený na účinku gravitačnej sily na častice látok s rôznou hustotou. Ak je rozdiel hustôt jednotlivých zložiek v delenej zmesi dostatočne veľký a aj veľkosť dispergovaných častíc je dostatočná, môžeme touto operáciou navzájom oddeľovať tuhé častice od kvapaliny aj plynu. Sedimentáciu môžeme použiť aj pri delení emulzií. Diskontinuálna sedimentácia sa uskutočňuje v plochých nádržkách – usadzovačoch a v potravinárstve sa využíva menej. Častejšie sa používa polokontinuálna sedimentácia (oddeľovanie škrobu od gluténu) alebo kontinuálna sedimentácia (pri výrobe cukru, škrobu, pri čistení odpadových vôd).

Príklad:

Sedimentácia *kvapalina – kvapalina* je odstraňovanie oleja z odpadových vôd, sedimentácia suspenzií v plynách sa používa napr. pri čistení obilia od prachu a pliev.

V prípade, že prúd plynu alebo kvapaliny prechádza deleným materiálom vertikálne, môže nastať *fluidizácia*, ktorá má v potravinárskej praxi veľký význam hlavne pri sušení a doprave drobnozrnného materiálu.

Delenie látok na základe odstredivej sily je podstatou *odstreďovania* a zariadenia používané na túto operáciu sa nazývajú odstredivky a cyklóny. V potravinárskej praxi sa zvyčajne rozlišujú:

- čistiace odstredivky – klarifikátory, ktoré oddeľujú ťažšie častice suspendované v kvapalinách,
- deliace odstredivky – purifikátory, ktoré rozdeľujú dve kvapalnú fázu.

Poznáme tri hlavné typy odstrediviek: bubnové, rúrkové a tanierové. Bubnové odstredivky (obr. 22) sú veľkoobjemové s priemerom až 1 m, v dôsledku čoho nemôžu pracovať s väčšou frekvenciou otáčania ako 1 500 otáčok za minútu. Tieto odstredivky sa používajú na čistenie odpadových vôd, na odstraňovanie kalu z mladiny pri výrobe piva a pod. Rúrkové odstredivky majú malý priemer, max. 100 mm, ale veľkú frekvenciu otáčania, až 19 000 otáčok za minútu. Používajú sa na odstraňovanie slizu z rastlinných olejov, na čistenie ovocných štiav od jemných zákalov a pod. Tanierové odstredivky (obr. 23) majú frekvenciu otáčania 7 000 otáčok za minútu a používajú sa hlavne ako separátory mlieka. Cyklóny sa používajú na odprašovanie plynov, ale aj na rozdeľovanie kvapalných fáz.

Na oddeľovanie tuhých častíc z plynu alebo kvapaliny sa používa *filtrácia*. V potravinárskom priemysle sú veľmi rozšírené rámové filtre – kalolisy. Okrem nich sa využívajú kotúčové beztlakové a tlakové zariadenia, kontinuálne rotačné filtre, rukávové filtre sa používajú v mlynoch na odstraňovanie prachu zo vzduchu a skrúpacie vzduchové filtre na sterilizáciu vzduchu. Samostatnú skupinu predstavujú filtračné odstredivky, ktoré sa používajú najmä v cukrovarníckej a škrobárskej výrobe.

Odparovanie je proces, pri ktorom sa odstraňuje prchavý podiel zmesi látok s cieľom získať neprchavé a rozpustené látky v čistom alebo koncentrovanom stave. Zariadenia určené na odparovanie sa nazývajú odparky. Najjednoduchšie odparky sú konštruované ako jednoduché panvy, ktoré pracujú pri atmosferickom tlaku. Používajú sa v prípadoch, keď je treba odpariť iba malé množstvo vody a chemické procesy, ktoré počas varu prebiehajú, sú súčasťou výrobného procesu.

Príklad:

Pri varení cukrovínok dochádza ku hydrolýze protopektínu, pri chmeľovare sa zrážajú bielkoviny.

Vo väčšine prípadov však nemôžeme použiť var pri atmosferickom tlaku, lebo produkt by sa znehodnotil. Preto sa zväčša používajú odparovače spojené so zariadením, ktoré vytvára podtlak. Takéto odparky sa vyhrievajú duplikátorovým plášťom alebo vertikálnymi vyhrievacími rúrkami.

Pre zlepšenie tepelnej bilancie sa odparky zostavujú do viacstupňových batérií, v ktorých každý nasledujúci člen pracuje s nižším tlakom ako predchádzajúci. Vyhrievané sú parou z predchádzajúcej odparky.

Destilácia sa používa na rozdelenie kvapalných zmesí látok s rôznou teplotou varu, pričom sa využíva skutočnosť, že pri prechode jednotlivých zložiek zmesi do plynného skupenstva majú pary iné zloženie ako pôvodná kvapalina, s ktorou sú v rovnováhe. Následným skvapalnením pár sa získa zmes obohatená o prchavejšiu zložku a zostávajúca kvapalina je o túto zložku ochudobnená. Viacnásobným zopakovaním opísaného postupu môžeme získať čistú zložku.

Rektifikácia je viacstupňová destilácia, ktorá je spojená s čiastočnou kondenzáciou a uskutočňuje sa v jednom destilačnom zariadení, tzv. rektifikačnej kolóne. Vnútna konštrukcia rektifikačnej kolóny musí zabezpečovať čo najväčšiu styčnú plochu medzi kvapalnou a plynnou fázou (etážové, náplňové a výplňové kolóny).

Sušením sa odstraňuje malé množstvo prchavej zložky z neprchavej zmesi. Sušenie prebieha v troch časových úsekoch. Najprv je potrebné materiál zohriať, v druhej fáze sa rýchlosť sušenia udržiava na konštantnej hodnote a v poslednom úseku klesá na nulu.

Skutočnosť, či sušenie prebieha konštantnou alebo klesajúcou rýchlosťou, závisí od obsahu vlhkosti na povrchu sušeného telesa, resp. od rýchlosti difúzie vnútornej vlhkosti na povrch. Sušenie sa uskutočňuje:

- varom,
- horúcim vzduchom,
- vo vákuu,
- vymrazovaním.

Zariadenia používané na sušenie – sušiarne môžu byť diskontinuálne aj kontinuálne. Z diskontinuálnych sušiarň sa najčastejšie používa liesková (roštová) sušiareň, ktorá sa plní šaržovito. Používa sa pri sušení niektorých druhov zeleniny a ovocia, ale aj rýb a salám.

Kontinuálne sušiarne pracujú s protiprúdovo, súprúdovo alebo krížovým prúdením vzduchu. V protiprúdových kontinuálnych sušiarňach sa vstupujúci výrobok s nižšou vlhkosťou dostáva do styku s horúcim sušiacim vzduchom, pričom sa pohybuje proti smeru prúdiaceho vzduchu. Konštrukcia týchto sušiarň môže byť rôzna:

- *tunelové* sušiarne sú určené na sušenie citlivých produktov (ovocie, zelenina), ktoré prechádzajú tunelom na lieskových vozíkoch,
- *bubnové* sušiarne posúvajú sušený materiál proti prúdiacemu vzduchu pomocou špirálovito usporiadaných lopatiek,
- *pásové* sušiarne využívajú pásy pohybujúce sa proti prúdu vzduchu,
- *turbínové* sušiarne majú nad sebou usporiadané kruhové platne, po ktorých sa výrobok pohybuje zhora nadol a od stredu ku kraju a naopak, vzduch prúdi zospodu.

Súprúdne sušiarne sa používajú na sušenie veľmi vlhkých produktov, ktoré sa privádzajú spolu s horúcim vzduchom na jeden koniec rotujúceho bubna. Sušiarne s krížovým prúdením vzduchu je možné predstaviť si ako rad diskontinuálnych sušiarň, v ktorých sa sušiaci vzduch privádza kolmo na smer pohybujúceho sa materiálu. Používajú sa napr. na sušenie cukru alebo pri výrobe instantných práškov (detská výživa, práškové polievky, kakao).

Výber sušiarne súvisí s charakterom prchavej kvapaliny, ktorú je potrebné odstrániť a vlastnosťami produktov, ktoré sa sušia. Keď sa produkt nemôže vôbec zohriať, dokonca sa musí chladiť, mieša sa so vzduchom, ktorý bol vopred zbavený vlhkosti pomocou adsorbentu. Takto sa suší a chladí napr. obilie v silách. Potraviny, ktoré sú veľmi citlivé na vyššie teploty a oxidáciu, sa sušia tzv. lyofilizáciou v sublimačných sušiarňach v zmrazenom stave alebo vo vákuových sušiarňach pri tlaku 500 až 10 000 Pa.

Zariadenia na miešanie

Pod pojmom miešanie rozumieme všetky výrobné postupy, pri ktorých sa spracovávaný materiál (suroviny, polotovary, prísady, pomocné materiály) v kvapalnom, tuhom alebo plynnom skupenstve navzájom spája do novovyrobenej výrobnej jednotky. Všetky miešacie operácie vyžadujú intenzívny pohyb materiálu. Podľa druhu miešaného materiálu poznáme nasledovné spôsoby miešania:

- miešanie – používa sa pre kusové a práškové nelepivé materiály,
- hnetenie – pre kvapalné a tuhé materiály, ktoré sa miešaním menia na viskóznú hmotu,
- valcovanie – používa sa pre viskózne hmoty,
- napučiavanie – pre obilie a strukoviny,
- kondicionovanie – je spôsob hydrotermickej úpravy používaný napr. v mlynárskej a škrobárskej výrobe,
- emulgovanie – používa sa pre zmesi s obsahom tuku a vody,

- homogenizácia – používa sa pri úprave koloidného systému napr. v mliekarskej výrobe,
- uskladnenie pod tlakom CO₂ – zavádzanie CO₂ do produktu, napr. ovocné šťavy, víno so zvyškovým cukrom.

Základné technologické zariadenia používané miešanie sú miešačky a hnetače rôznej konštrukcie, valcové stolice, namáčacie kade s protiprúdom, klimatizované zásobníky a zóny výrobných liniek, vysokotlakové dýzy, tlakové nádoby.

Zariadenia na biochemické procesy

V potravinárskom priemysle oveľa väčší význam ako jednoduché chemické reakcie majú reakcie enzýmové a reakcie vyvolané mikroorganizmami. Výrobné technológie založené na činnosti mikroorganizmov, resp. účinkoch enzýmov (fermentov) sa nazývajú *fermentačné technológie* a zahŕňajú veľmi širokú paletu potravinárskych odborov. Preto sa v potravinárskej praxi najčastejšie stretávame so zariadeniami určenými na biochemické procesy. Zariadenia, ktoré sa využívajú vo fermentačnom priemysle sa nazývajú fermentory (bioreaktory). Ich konštrukcia a charakter zodpovedá požadovanej výrobe a výslednému produktu. Princíp ich činnosti je uvedený v úvodnej časti kapitoly 11 venovanej biochemickým výrobným procesom. Prietokový reaktor tvorený nádobou s miešadlom, ktorý slúži na výrobu biomasy, sa nazýva chemostat.

Zariadenia na sterilizáciu

Cieľom sterilizácie je zničenie všetkých mikroorganizmov, ktoré by sa mohli rozmnožiť v hotovom výrobku. Uskutočňuje sa zvyčajne tak, že sa potraviny hermeticky uzatvoria do vhodného obalu a vystavia sa účinkom horúcej vody alebo pretlakovej pary. Dĺžka trvania sterilizácie závisí od sterilizovaného materiálu a teploty v strede obalu.

Zariadenia na sterilizáciu sa rozlišujú podľa toho, či pracujeme s balenými alebo nebalenými výrobkami a tiež podľa pracovných podmienok. Pri sterilizácii balených konzervárenských výrobkov zohráva dôležitú úlohu pri voľbe zariadenia kyslosť prostredia. Keď sa sterilizuje požívatina v kyslom prostredí (pri pH < 4), používajú sa zariadenia pracujúce s horúcou vodou pri atmosferickom tlaku. Môžu to byť diskontinuálne sterilizačné vane alebo kontinuálne výmenníky tepla. Na sterilizáciu nad 100 °C sa používajú autoklávy, ktoré môžu pracovať v diskontinuálnom alebo kontinuálnom režime.

Pri sterilizácii alebo pasterizácii nebalených výrobkov (najčastejšie ide o kvapaliny) sa používajú zariadenia s možnosťou priameho kontaktu pary a produktu. Pasterizácia s prívodom pary do produktu sa nazýva *vakreácia* (pri zníženom tlaku) alebo *uperizácia* (pri zvýšenom tlaku). V oboch prípadoch sa kondenzovaná para odstraňuje pomocou vákua.

12.3 Mikrobiologické a biochemické procesy pri výrobe potravín

V potravinárskom priemysle sa často stretávame s požiadavkou uchovávania potravinárskych materiálov alebo predĺženia ich prirodzenej trvanlivosti, pričom má zostať podľa možnosti zachovaná ich biologická a úžitková hodnota. Predĺžiť trvanlivosť potravín znamená zabrániť ich poškodeniu, resp. nežiaducim zmenám, t. j. rozkladu. Nežiaduce zmeny potravín môžu súvisieť s ich mechanickým alebo biochemickým poškodením. Vzhľadom na to, že biochemické zmeny priamo súvisia s rovnováhou v živých organizmoch počas ich

vývoja, rastu a starnutia, predstavujú oveľa závažnejší problém. Zhoršovanie kvality potravín závisí od vplyvu uplatňujúcich sa biochemických faktorov (vnútorných alebo vonkajších). S tým súvisí poškodenie až rozklad potravín spôsobené biochemickými zmenami, ktoré v nich prebiehajú a môžu alebo nemusia mať svoj pôvod v činnosti mikroorganizmov.

12.3.1 Žiaduca a nežiaduca činnosť mikroorganizmov

Hlavnou úlohou výrobcov je ochrániť potravinu pred nežiaducou činnosťou mikroorganizmov, ktorá môže viesť až k jej úplnému rozkladu. Okrem toho, že nežiaducou činnosťou mikroorganizmov dochádza k zásadným zmenám vonkajších vlastností potraviny, niektoré mikroorganizmy môžu byť zdrojom nákazy alebo produkovať aj zdraviu škodlivé toxické látky. Na druhej strane sa v potravinárskej praxi často využíva činnosť mikroorganizmov na uskutočnenie vyslovene potrebných biochemických zmien v potravinárskom materiáli, ktoré uľahčujú spracovanie a výrobu alebo zabezpečujú predlžovanie trvanlivosti výrobku.

Z praktického hľadiska sa preto mikrobiologický rozklad rozdeľuje na:

- *nežiaduci*, ktorý spôsobuje škody na rastlinných a živočíšnych surovinách, polotovarochoch a hotových výrobkoch,
- *žiaduci (riadený)*, ktorý najmä u rastlinných substrátov patrí medzi najstaršie spôsoby konzervovania potravín.

S viacerými výrobnými procesmi založenými na žiaducej činnosti mikroorganizmov sme sa podrobnejšie zoznámili v kapitole 11.1.

Alkoholové kvasenie

K alkoholovému (etanolovému) kvaseniu dochádza v dôsledku činnosti kvasiniek rodov *Saccharomyces* a *Torula*, prípadne niektorých mikroskopických húb rodu *Mucor* a občas aj v dôsledku činnosti niektorých druhov baktérií. Alkoholové kvasenie sa využíva vo vinárstve, pivovarníctve, liehovarníctve a pekárstve. Kvasinky etanolového kvasenia sa rozdeľujú na *kultúrne* a *divoké* na základe ich kvasnej mohutnosti a schopnosti prekvasiť koncentrovanejšie cukorné roztoky až na nepatrný zvyškový cukor.

Hlavnými pôvodcami etanolového kvasenia sú pravé kvasinky *Saccharomyces ellipsoideus* (kvasenie ovocných štiav) a *Saccharomyces cerevisiae* (pivovarníctvo, liehovarníctvo, vinárstvo). V týchto potravinárskych odvetviach sa využíva činnosť kvasiniek na výrobu etanolu. V pekárskej a droždiarenskej výrobe ide hlavne o ich produkciu vo forme tzv. biomasy na výrobu droždia.

Pri etanolovom kvasení vznikajú z jednej molekuly hexózy (glukóza, fruktóza) dve molekuly etanolu, dve molekuly oxidu uhličitého a uvoľňuje sa energia. Počas kvasenia vzniká aj malé množstvo glycerolu a vedľajších produktov, ktoré môžu mať pomerne veľký technologický význam.

Príklad:

Počas kvasenia a zrenia hotových alkoholických nápojov, vznikajú estery, ktoré sú nežiaduce v pivovarníckej výrobe, ale vo vínach majú pozitívny význam pri tvorbe buketu vína. Z pyruvátu, ktorý tiež vzniká pri etanolovom kvasení, vznikajú malé množstvá ďalších fermentačných produktov, ktorá nepriaznivo ovplyvňujú chuť piva.

Mliečne, octové a citrónové kvasenie

Z potravinárskeho hľadiska sú najdôležitejším mikroorganizmami produkujúcimi kyselinu mliečnu baktérie rodu *Lactobacillus*. Činnosť mliečnych baktérií sa používa pri konzervovaní zeleniny, pretože zabráňujú rozmnožovaniu hnilobných baktérií. V mliekarskom priemysle sa využívajú pri výrobe syrov a rôznych druhov kyslomliečnych výrobkov (acidofilné mlieko, jogurty). Niektoré sú dôležitou súčasťou pekárskeho kvásku pri výrobe ražného chleba a používajú sa aj pri vlastnej výrobe potravinárskej kyseliny mliečnej.

Mliečne kvasenie delíme podľa produktov, ktoré pri ňom vznikajú na:

- čisté (homofermentatívne) – zo sacharidov vzniká len kyselina mliečna,
- nečisté (heterofermentatívne) – okrem kyseliny mliečnej sa tvorí aj kyselina octová, etanol, oxid uhličitý a vodík, ale môžu vznikať aj zložky, ktoré nežiaduco pôsobia na zmyslové ukazovatele.

Octové kvasenie je proces, pri ktorom aeróbne baktérie rodu *Acetobacter* oxidujú etanol na kyselinu octovú, ktorá sa môže rozkladať až na oxid uhličitý a vodu. Tieto baktérie sa používajú pri priemyselnej výrobe octu, ale môžu sa aj nepriaznivo prejavovať octovatením pri výrobe vína alebo piva a tiež ako nežiaduca kontaminácia pri výrobe droždia.

Kyselina citrónová sa v potravinárskom priemysle používa pri výrobe syrov, cukrovín, pri spracovaní ovocia a zeleniny. Na produkciu kyseliny citrónovej sa využívajú predovšetkým plesne rodu *Aspergillus niger*, ale aj *Aspergillus clavus*, *Penicillium citrinum* a *Mucor piriformis*. Tieto mikroorganizmy produkujú kyselinu citrónovú prostredníctvom oxidácie glukózy, pričom vzniká ešte voda a oxid uhličitý a uvoľňuje sa energia.

Enzýmy v biotechnologických výrobách

Pod pojmom biotechnológia rozumieme aplikáciu biologických procesov v priemyselnej výrobe. Biotechnológie umožňujú využitie nekonvenčných surovín a zdrojov základných látok, efektívne zúžitkovanie odpadových produktov, využitie bioenergie a biosyntézy v priemyselných prevádzkach, ktoré sú založené na procesoch látkovej výmeny.

Uplatnenie biologických procesov v potravinárskych výrobách nie je možné bez prítomnosti tzv. biokatalyzátorov. Pod týmto pojmom sa rozumejú enzýmy, resp. bunky mikrobiologického pôvodu, rastlinné a živočíšne tkanivá, ktoré zintenzívňujú procesy látkovej premeny. Množstvo enzýmov, ktoré je možné získať priamo z prírodných materiálov, t. j. rastlinných a živočíšnych buniek, je pomerne obmedzené a toto získavanie je veľmi nákladné. Preto sa výskum sústreďuje na vývoj metód, ktoré umožňujú získať potrebné enzýmy pomocou mikroorganizmov.

Keďže enzýmy v čistom, prírodnom stave sú málo stále a citlivé napr. na zvýšenú teplotu, používajú sa zafixované na vhodnom nosiči (imobilizované enzýmy). Stávajú sa potom stabilnejšími a dlhšie si zachovávajú svoju biologickú aktivitu, a to aj v podmienkach, v ktorých by sa prírodný enzým inaktivoval. Využitie týchto enzýmov „druhej generácie“ v potravinárskej výrobe nadobúda čoraz väčší význam. Ich výhodou, okrem predĺženej funkčnosti a stability, je aj zvýšenie efektívnosti procesu a možnosť jednoduchého modelovania kontinuálnych procesov.

Príklad:

Výroba invertovaného cukru pomocou imobilizovanej invertázy, čím sa vytvárajú technické podmienky na výrobu fruktózy, kyseliny citrónovej a iných produktov.

Enzýmy vyrábané mikrobiologicky sa používajú na zefektívnenie a optimalizáciu výrobných postupov (skrátene času výroby, zníženie spotreby energie), lepšie využívanie

surovín (zvýšenie výťažnosti), zlepšenie kvality výrobkov (zabránenie oxidácii, stabilizácia výrobku), výrobu nových potravín a zhodnocovanie odpadových produktov.

Príklad:

Pri aplikácii enzýmu glukonáza v pivovaroch sa výťažnosť glukózy zo škrobu zvyšuje až trojnásobne. Proteáza v pekárskych výrobkoch zlepšuje pórovitosť, textúru a zabezpečuje zväčšenie objemu upečených výrobkov.

12.3.2 Suroviny potravinárskeho priemyslu a ich zmeny počas skladovania a spracovania

Potravinárske suroviny, aj samotné potraviny sú väčšinou nestále materiály, rýchlo a ľahko podliehajúce znehodnoteniu, ktoré môže znamenať zdravotné riziko pre konzumenta. Preto dokonalé poznanie zmien prebiehajúcich počas skladovania a spracovania suroviny na potravinu je základnou podmienkou udržania zdravotnej neškodnosti, ale aj nutričnej hodnoty potraviny. Počas celého procesu spracovania a výroby potravín dochádza k mnohým fyziologickým, chemickým, enzýmovým a mikrobiologickým zmenám.

Fyziologické zmeny súvisia s fyziologickými procesmi, ktoré prebiehajú v rastlinných a živočíšnych tkanivách často ešte aj po prvotných technologických operáciách. Klasickým príkladom je mäso, v ktorom tesne po porážke doznievajú ešte biochemické procesy súvisiace s metabolizmom svalového tkaniva. Nesprávny priebeh procesu „zrenia“ mäsa môže viesť k nežiaducim fyziologickým zmenám, ktoré výrazne ovplyvňujú jeho kvalitu. Príkladom nežiaducich fyziologických zmien rastlinných tkanív je napr. poškodenie ovocia alebo zeleniny chladom, prípadne tzv. „tkanivové dusenie“, ku ktorému dochádza pri vákuovom alebo inertnom balení čerstvého, ešte „dýchajúceho“ ovocia alebo zeleniny. Takto poškodené suroviny oveľa rýchlejšie začínajú hniť.

Najtypickejšími *chemickými zmenami* potravín sú oxidačné reakcie, hlavne oxidácia tukov. Tieto nežiaduce zmeny ovplyvňujú nutričnú hodnotu a senzorické vlastnosti potravín. V dôsledku reakcií medzi jednotlivými zložkami potravín navzájom, alebo s látkami kontaminujúcimi potraviny, dochádza k chemickým zmenám, ktoré vedú k neenzýmovému hndnutiu. Okrem zmeny farby dochádza pri týchto chemických reakciách aj k nežiaducim zmenám chuti a vône. Kontaminácia potravín toxickými látkami môže znamenať významné zdravotné riziko. Toxické kontaminanty sa do potravín dostávajú zvonku (nesprávne skladovanie, nevhodné obaly), ale môžu vzniknúť aj počas nesprávne vedeného výrobného procesu, nedodržaním technologickej a hygienickej disciplíny.

Nežiaduce *enzýmové zmeny* môžu ovplyvniť kvalitu, ale aj priebeh technologického procesu. K enzýmovým zmenám dochádza najčastejšie v dôsledku porušenia tkaniva, poškodením buniek mechanickými procesmi (mletie, rezanie, lúpanie). Enzýmy prirodzene sa vyskytujúce v tkanivách, prípadne produkované prítomnou mikroflórou, sa aktivujú a spôsobujú napr. enzýmové hndnutie (vznik polyfenoloxidáz). Aj keď tieto zmeny obyčajne neovplyvňujú zdravotnú neškodnosť potravín, spôsobujú výrazné zhoršenie senzorických vlastností.

Z hľadiska zdravotnej neškodnosti, ale aj nutričnej a senzorickej hodnoty predstavujú najväčšie riziko zmeny spôsobené činnosťou mikroorganizmov – *mikrobiologické zmeny*. Všetky suroviny, ale aj hotové potravinové výrobky môžu byť kontaminované mikroorganizmami. Sú totiž pre ne ideálnym prostredím s dostatočným obsahom živín a vhodnými

podmienkami na rozmnožovanie. Preto väčšina technologických procesov zahŕňa rôzne konzervačné postupy, ktoré ovplyvňujú rast a rozmnožovanie mikroorganizmov v potravinách.

12.3.3 Zvyšovanie trvanlivosti potravín – konzervovanie

V odbornej literatúre sa pojem konzervovanie definuje nasledovne: „*Konzervovanie je úmyselný zákrok, resp. úprava potravín, ktorá predlžuje ich prirodzenú trvanlivosť na dlhší čas, ako je ich prirodzená skladovateľnosť.*“

Najstaršie spôsoby konzervovania, ako sušenie, údenie, solenie, presladzovanie, premasťovanie a pod., vznikali prirodzene na základe skúsenosti a používajú sa oddávna. S neskorším vývojom nových technológií a strojov sa začali rozvíjať modernejšie spôsoby chladenia a zmrazovania a hlavne vedecká práca Louisa Pasteura prispela k rozvoju najmodernejších konzervačných metód.

Cieľom konzervovania, resp. predlžovania trvanlivosti potravín je vlastne zabránenie ich úplnému znehodnoteniu, t. j. rozkladu. Rozklad potravín je zapríčinený nežiaducou činnosťou mikroorganizmov, ktorá vedie k strate nutričnej hodnoty a senzorických vlastností potraviny. Mikroorganizmy svojou činnosťou môžu zapríčiniť, že potravina sa stane nepoživatelnou, dokonca až toxickou a môže tak predstavovať závažné zdravotné riziko pre človeka. Preto konzervačné metódy sú vlastne zamerané hlavne na ochranu potravín pred rozkladnou činnosťou mikroorganizmov.

Dnes používané konzervačné postupy možno rozdeliť do troch skupín:

- odstraňovanie mikroorganizmov z prostredia,
- abióza, priama inaktivácia mikroorganizmov (usmrcovanie mikroorganizmov),
- anabióza, nepriama inaktivácia mikroorganizmov (zvyšovanie odolnosti potravín).

Odstraňovanie mikroorganizmov z prostredia potraviny

Do tejto skupiny patria vlastne technologické prípravné práce a základné hygienické postupy ako sú pranie, umývanie, odstredovanie, filtrácia a pod. Cieľom týchto postupov je zníženie kontaminácie surovín, polotovarov a potravín mikroorganizmami. Všetky tieto postupy však vyžadujú ďalšie konzervačné operácie. Špecifické postavenie v tejto skupine konzervačných metód majú ultrafiltrácia a baktofugácia, ktoré už môžeme považovať za konzervačné metódy v užšom slova zmysle. Pri ultrafiltrácii sa surovina filtruje cez mikrobiologicky nepriepustnú membránu a následne sa asepticky plní do vhodného obalu, aby nedošlo k sekundárnej kontaminácii. Baktofugácia je založená na princípe odstredovania. Používa sa pri odstraňovaní bakteriálnych spór z mlieka. Vyžaduje však následnú pasterizáciu.

Priama inaktivácia mikroorganizmov – abióza

Konzervačné metódy založené na princípe abiózy vedú k usmrteniu väčšiny mikroorganizmov prítomných v potravine a k súčasnej reverzibilnej alebo ireverzibilnej inaktivácii enzýmov. Ide predovšetkým o fyzikálne a chemické postupy, ako je použitie zvýšenej teploty, žiarenia, tlaku, ultrazvuku alebo chemických látok.

Konzervovanie zvýšenou teplotou – patria sem také konzervačné postupy, ako sú blanšírovanie, sterilizácia, pasterizácia, tyndalizácia. Tepelné ošetrenie horúcou parou, ktorého cieľom je hlavne inaktivácia enzýmov nazývame *blanšírovanie*. Používa sa na úpravu

zeleniny a ovocia pred nasledujúcou pasterizáciou alebo sterilizáciou. *Sterilizácia* je proces, pri ktorom sa používajú teploty vyššie ako 100 °C po dobu minimálne 10 minút a dochádza pri nej k usmrteniu všetkých vegetatívnych foriem mikroorganizmov a väčšiny bakteriálnych spór. *Pasterizácia* je tepelné ošetrovanie potraviny pri teplote do 100 °C. Dôjde pri tom k usmrteniu vegetatívnych foriem veľkej časti prítomných mikroorganizmov, nie však bakteriálnych spór, pričom nesmie dôjsť k takým chemickým zmenám, ktoré by znamenali zmenu chuti alebo nutričnej hodnoty suroviny. Opakovaná, viacnásobná pasterizácia sa nazýva *tyndalizácia*. Pri prvej pasterizácii sa usmrtnia vegetatívne formy mikroorganizmov, po ochladení sa nechajú vyklíčiť prežívajúce bakteriálne spóry a pasterizácia sa zopakuje, čím nastane ich usmrtenie.

Do skupiny metód, ktoré využívajú na konzervovanie teplo, zaradíme aj niektoré menej využívané konzervačné metódy, ktoré sú založené na premene iných druhov energie na tepelnú. Patrí sem ohrev mikrovlnovým a infračerveným žiarením, prípadne odporový ohrev. Mikrovlnové a infračervené žiarenie je elektromagnetická energia, ktorá formou vlnenia preniká do potraviny a tam sa mení na energiu tepelnú. Pri odporovom ohreve (ohmickom) sa využíva elektrický odpor potraviny na premenu elektrickej energie na tepelnú.

Konzervovanie žiarením – využíva sa UV žiarenie, β -žiarenie a γ -žiarenie. Žiarením sa usmrčujú mikroorganizmy predovšetkým na povrchu potraviny, prípadne sa ožarovaním inaktivuje klíčenie niektorých plodín alebo sa spomaľuje dozrievanie ovocia. Pomáha predĺžiť skladovateľnosť mäsa v chladiarenských podmienkach.

Ďalšie fyzikálne metódy konzervovania sú založené na použití *ultrazvuku*, prípadne *zvýšeného tlaku*. Aj keď použitie týchto metód je obmedzené, môže sa použiť v kombinácii s ďalšími konzervačnými postupmi hlavne pri usmrčovaní mikroorganizmov v kvapalných potravinách.

Na konzervovanie kvapalných potravín sa v poslednej dobe využíva moderná metóda *HIPEF* (High Intensity Pulsed Electric Field), ktorá je založená na využití priameho inaktivačného účinku intenzívne pulzujúceho elektrického poľa.

Chemické metódy usmrčovania mikroorganizmov sú založené na použití dezinfekčných chemikálií, ako napríklad anorganických zlúčenín chlóru alebo peroxidov. Priamo do potravín sa však pridávajú iba niektoré chemikálie, napr. kyselina peroxooctová, ktorá sa rozkladá na neškodnú kyselinu octovú alebo dimetylkarbamát, ktorý sa postupne rozloží na oxid uhličitý a metanol.

Nepriama inaktivácia mikroorganizmov – anabióza

Anabiotické konzervačné metódy nevedú k priamemu usmrčovaniu mikroorganizmov, ani k ireverzibilnej inaktivácii enzýmov, vytvárajú však také reakčné prostredie, v ktorom sa znižuje, resp. zastavuje aktivita a rast mikroorganizmov. Anabióza teda zahŕňa také spôsoby úpravy prostredia, ktoré zvyšujú odolnosť potraviny voči rozkladnej činnosti mikroorganizmov. Spôsoby úpravy prostredia potraviny môžu mať fyzikálny a fyzikálno-chemický, chemický alebo biologický charakter.

Fyzikálne a fyzikálno-chemické anabiotické konzervačné metódy. Do tejto skupiny zaradíme konzervačné metódy založené na použití *zníženej teploty*, t. j. chladenie potravín (psychroanabióza) a mrazenie potravín (kryoanabióza). Metódy založené na *znižovaní vlhkosti* delíme na osmoanabiotické (zahusťovanie, presládzanie, solenie) a xeroanabiotické (sušenie). Rozdiel medzi týmito metódami spočíva v tom, že pri sušení dochádza iba k odstraňovaniu vody z potraviny, pri zahusťovaní alebo použití cukru a soli dochádza, okrem

znižovania aktivity vody, k zvýšeniu osmotického tlaku v potravine, a tým k zhoršeniu životných podmienok pre mikroorganizmy.

Samostatnú skupinu v rámci týchto metód predstavuje *konzervovanie údením*, t. j. studeným alebo horúcim dymom. Chemické zložky dymu, ako aldehydy, ketóny, karboxylové kyseliny, fenoly, krezoly, terpény, dechty atď. majú významné antimikrobiologické účinky, ktoré sú súčasne kombinované s tepelným účinkom a so znižovaním aktivity vody.

Chemické konzervačné metódy – chemoanabióza je založená na prídavku chemických látok, ktoré majú fungicídne, bakteriocídne, fungistatické, bakteriostatické alebo antimikrobiologické účinky. Používajú sa na konzervovanie surovín, polotovarov aj hotových výrobkov, ale ich množstvo je stanovené tak, aby nepredstavovalo zdravotné riziko pre človeka. Ich obsah v potravine je prísne kontrolovaný orgánmi štátnej správy. V našom potravinárskom priemysle sa najčastejšie používa kyselina mravčia, kyselina sorbová a benzoová a ich soli, oxid siričitý a soli kyseliny siričitej, kyselina 4-hydroxybenzoová a jej estery, difenyl, dusičnany a dusitany a niektoré antibiotiká.

V rastlinných pletivách niektorých plodov sa vyskytujú chemické látky tzv. fitoncidy, ktoré sú nositeľmi charakteristických senzorických vlastností (chuť, vôňa) daného rastlinného druhu, ale majú aj mikrobiocídne účinky. Typickým príkladom je alicín v cesnaku, sinigrín v horčičnom semene a chrene, alebo pomarančový olej v citrusoch. Prítomnosť týchto chemických látok predurčila využitie mnohých rastlinných druhov v ľudovom liečiteľstve. Fitoncidy možno získať z príslušných rastlín vo forme extraktov alebo substrátov, ktoré si zachovávajú svoj ochranný mikrobiocídny charakter, a sú teda použiteľné ako konzervačné prostriedky a činidlá.

Klasickou konzervačnou metódou je *marinovanie*, t. j. okysľovanie potraviny organickými kyselinami, napr. octovou, mliečnou, citrónovou, jablčnou alebo vínou. Výrazné zníženie pH prostredia neznášajú hlavne baktérie a kvasinky. Do marinády sa okrem kyseliny pridáva soľ a koreniny, ktoré vylepšujú chuť a vôňu marinovanej suroviny.

Konzervovanie *biologickou úpravou prostredia* – cenoanabióza využíva predovšetkým alkoholové a mliečne kvasenie. Ide o riadené fermentačné procesy, pri ktorých sa zámerne vytvárajú podmienky na tvorbu žiaducej mikroflóry, ktorá konkuruje nežiaducim mikroorganizmom a patogénom. Tieto metódy sa využívajú pri konzervovaní zeleniny (kyslá kapusta, kvasené uhorky), pri výrobe ovocných vín a pod.

12.3.4 Pohotovostné potraviny

Poživatiny, ktoré je možné v domácnosti alebo v zariadeniach spoločného stravovania dlhší čas uskladňovať a po minimálnej úprave (ohriatie, zriedenie, šľahanie) konzumovať, sa nazývajú pohotovostné potraviny. Patria sem rôzne druhy konzervovaných hotových jedál, polievkové koncentráty, sušené mlieko, instantné výrobky, práškové vaječné a múčne výrobky, cestoviny, zmrzlinové zmesi, pudinky a pod.

Význam výroby pohotovostných potravín je v tom, že sa pri ich použití v domácnosti alebo v stravovacom zariadení odstraňuje časová náročnosť prípravy, vyváženosťou výživových zložiek sa zabezpečuje správna výživa konzumentov a do určitej miery sa odstraňuje sezónnosť a dostupnosť určitých druhov potravín.

Na výrobu týchto potravín sa musia používať iba kvalitné suroviny, vzhľadom na to, že ide zvyčajne o viaczložkové hotové jedlá, ktorých kvalitu by mohla ohroziť čo i len jedna nevhodná zložka alebo zložka so zníženou kvalitou.

12.3.5 Likvidácia a využívanie vedľajších produktov potravinárskej výroby

Vedľajšie produkty a odpady potravinárskeho priemyslu sú väčšinou organického pôvodu, čo znamená že predstavujú značné riziko z hľadiska znečistenia životného prostredia. Organické látky v odpadových vodách z potravinárskych výrobní predstavujú živiny pre rôzne mikroorganizmy prirodzene sa vyskytujúce v povrchových vodách. Keď sa takto znečistená odpadová voda vypustí do recipientu, môže nastať nežiaduce premnoženie prítomných mikroorganizmov (rias, siníc), ktoré vyčerpávajú kyslík z vody. Zhoršujú sa tým podmienky života pre vyššie rastlinné a živočíšne druhy, predovšetkým v stojatých vodách.

Najefektívnejší spôsob ochrany životného prostredia je prevencia, t. j. snaha nájsť také výrobné technológie, ktoré by produkovali čo najmenej odpadov a vedľajších nevyužitelných produktov. Budúcnosť v potravinárskej výrobe majú teda maloodpadové a v ideálnom prípade bezodpadové technológie.

Väčšina surovín používaných v potravinárskej technológii je rastlinného alebo živočíšneho pôvodu, a preto mnohé vedľajšie produkty aj odpady potravinárskych výrobní sa dajú využiť ako druhotné suroviny. Najčastejšie sa využívajú v poľnohospodárstve ako krmivá alebo hnojivá, ale stále viac sa využívajú pri biochemických výrobných postupoch (biotechnológiách), kde sa pridávajú živiny obsiahnuté v potravinárskych odpadoch do živných pôd mikroorganizmov, ktoré potom priemyselne produkujú biologicky účinné látky (viď kapitolu 11). Živiny v odpadoch potravinárskych výrobní je možné využiť aj na produkciu biomasy SCP (single cell proteins). Ide o jednobunkové organizmy, ktoré sú zdrojom bielkovín.

12.3.6 Zdravotná neškodnosť a kvalita potravín

Podľa Zákona NR SR č.152/95 Zb. z. o potravinách je pojem kvalita definovaný nasledovne:

„Kvalita je celkový súhrn záväzne určených vlastností a znakov výrobku, ktoré mu dávajú schopnosť uspokojovať konkrétne potreby spotrebiteľa.“

Kvalita potraviny je daná jej hodnotou energetickou, biologickou a nutričnou (výživovou).

Zdravotne neškodné potraviny sú potraviny, ktoré svojimi biologickými, chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami, ale aj kvalitou, zložením a nutričnou hodnotou, sú vhodné pre výživu človeka a môžu byť v odporúčaných dávkach konzumované denne po celý život, bez nepriaznivého vplyvu na zdravie ľudí.

V procese výroby, úpravy a celkovej manipulácie s potravinou sa vyskytujú tri skupiny rizík, ktoré môžu spôsobiť poškodenie alebo znehodnotenie potraviny. Zdravotná bezpečnosť potraviny môže byť ohrozená biologickými, chemickými a fyzikálnymi rizikovými faktormi.

12.3.6.1 Biologické rizikové faktory

Biologické rizikové faktory, medzi ktoré počítame predovšetkým mikroorganizmy (baktérie, vírusy, plesne), ale aj živočíchy a rastliny, sú všeobecne považované za najčastejšiu príčinu ohrozenia zdravia človeka z potravy.

Mikrobiologické infekcie pochádzajúce z potravy delíme do nasledovných skupín:

- bakteriálne nákazy,
- vírusové nákazy,
- plesňové nákazy,
- parazitárne nákazy.

Bakteriálne nákazy

Medzi najznámejšie bakteriálne nákazy patria ochorenia spôsobené baktériou rodu *Salmonella*, tzv. salmonelózy. Ochorenie sa prejavuje bolesťami brucha, zvracaním, hnačkou, vysokou teplotou a dehydratáciou organizmu. Pre malé deti a oslabený organizmus sa môže končiť smrťou. Hlavnými zdrojmi salmonel sú surové vajčka a výrobky z nich alebo nedostatočne tepelne opracované mäso.

Jednou z najrozšírenejších patogénnych baktérií je *Clostridium perfringens*, ktorého spóry sú odolné aj voči vyšším teplotám. Produkujú viacero druhov toxínov, ktoré môžu spôsobovať pomerne ľahké hnačkové ochorenie, ale aj závažné ochorenie končiace perforáciou čriev. Tieto baktérie sa bežne vyskytujú v pôde aj v prírodných vodných zdrojoch, tiež v tráviacom trakte zvierat aj ľudí. Z potravín predstavuje rizikovú skupinu surové mäso a hydina.

Staphylococcus aureus je súčasťou bežnej mikroflóry až 40 % zdravej populácie. Nachádza sa na slizniciach horných dýchacích ciest a pre zdravého jedinca za normálnych okolností nie je nebezpečný. Vyznačuje sa vysokou tepelnou stabilitou, vydrží var po dobu až 30 minút. Stafylokoková infekcia sa prejavuje zvracaním, hnačkami a bolesťami brucha a zdrojom nákazy môžu byť nesprávne upravené a skladované mäsové výrobky, výrobky obsahujúce vajcia, napr. majonézy, zmrzliny, krémy, ale aj cestoviny.

Bacillus cereus produkuje dva rôzne toxíny, ktoré môžu po požití vyvolať u človeka bolesti brucha, hnačky, zvracanie a celkovú nevoľnosť. Bežne sa vyskytuje v pôde, na rastlinách a v cereálnych potravinách. K otrave môže dôjsť po požití nesprávne skladovaných pudíngov, krémov, ale aj varených pokrmov z ryže, mäsa alebo zeleniny.

Clostridium botulinum je baktéria produkujúca veľmi účinné botulotoxíny, ktoré spôsobujú poškodenie periférneho nervového systému, končiace smrťou. V nízkych koncentráciách sa tieto baktérie vyskytujú bežne v pôde, vode a v rybách. Botulotoxín sa nazýva aj klobásový jed, pretože sa môže vyskytovať v údeninách, mäsových alebo zeleninových konzervách. Pri dodržaní správneho technologického postupu pri konzervovaní je jeho výskyt takmer vylúčený. Baktérie sa ničia varom už po piatich minútach.

Baktérie rodu *Listeria monocytogenes* rastú v širokom rozpätí teplôt od 1 do 45 °C. Viaceré kmene sú schopné sa rozmnožovať pri nižších teplotách (okolo 1 °C), a preto predstavujú nebezpečenstvo pri kontaminácii chladených potravín. Pre zdravého človeka nepredstavujú tieto baktérie závažné nebezpečenstvo. Pre oslabený organizmus, starých ľudí, deti a tehotné ženy však môžu byť vysoko rizikové. Listérie sa bežne vyskytujú v pôde, vode, na rastlinách, ale aj v siláži. Z potravín rizikovú skupinu tvoria mliečne výrobky, hlavne syry a šaláty z nedostatočne umytej zeleniny.

Vážny priebeh môže mať ochorenie spôsobené patogénnymi kmeňmi *Escherichia coli*. Výskyt týchto baktérií súvisí s nižšou úrovňou hygieny. Nepatogénne kmene *Escherichia coli* sa bežne vyskytujú v črevnom trakte človeka a nepredstavujú za normálnych okolností žiadne zdravotné riziko. Zdrojom patogénnych kmeňov môže byť mäso, mlieko, syry, ale aj hydina a zemiaková kaša. Ochorenie sa prejavuje hnačkami, pri závažnejších stavoch dochádza k zápalom hrubého čreva spojeným s krvácaním, môže vzniknúť vredové ochorenie, hemoragický zápal slepého čreva a oslabený organizmus môže aj podľahnúť.

Ťažké zápaly žalúdočnej a črevnej sliznice vyvolávajú baktérie *Vibrio cholerae*. Ochorenie nazývané cholera je často smrteľné v dôsledku dehydratácie spôsobenej hnačkami. Hlavným zdrojom infekcie bývajú ľudské výkaly, muchy a hlodavce, ale môžu to byť aj kontaminované potraviny. Vo vyspelých krajinách so slušnou hygienickou úrovňou sa toto ochorenie prakticky nevyskytuje.

Shigella dysenteriae vyvoláva črevné hnačkové ochorenie – dizentériu. Ochorenie môže byť vyvolané už desiatimi bunkami patogénnych baktérií, ktorých zdrojom bývajú majonézové šaláty, ale aj jahody a zelenina zalievaná závadnou kontaminovanou vodou.

Brucelóza, ochorenie prenášané parazitickou baktériou rodu *Brucella*, má svoj pôvod najčastejšie v mlieku. Vďaka veterinárnemu dozoru, dostatočnej hygiene a technologickej disciplíne tieto ochorenia vo vyspelých štátoch prakticky tiež vymizli.

Vírusové nákazy

Potraviny a voda môžu byť zdrojom vírusovej nákazy. Človek často ohrozuje sám seba vírusmi, ktoré sa nachádzajú v jeho črevách tak, že nedbá dostatočne na hygienu alebo používa fekáliami znečistenú vodu na polievanie zeleniny a ovocia. Tráviacim traktom sa potom infikuje enterovírusmi, ktoré vyvolávajú hnačkové ochorenia. Zdrojom vírusovej infekcie môže byť surové mäso, vajcia, mlieko a niektoré morské živočíchy, napr. ustrice. Prostredníctvom kontaminovanej potravy je možné infikovať sa aj vírusom žltčky typu A alebo detskej obrny.

Plesňové nákazy

Plesňové nákazy sú zapríčinené mykotoxínmi, čo sú sekundárne metabolity drobných mikroskopických húb – plesní. V súčasnosti je známych približne 300 až 350 druhov týchto plesní, pričom niektoré z nich produkujú viac ako jeden toxín. Hlavnými producentmi mykotoxínov sú rody plesní *Aspergillus*, *Penicillium* a *Fusarium*.

Ku kontaminácii mykotoxínmi môže dôjsť v dôsledku zaplesnenia poľnohospodárskych rastlinných alebo živočíšnych produktov, prípadne v dôsledku priameho využívania kultúrnych plesní v rôznych potravinárskych a biotechnologických procesoch a pri výrobe plesňových alebo fermentovaných potravinových výrobkov. Medzi najrizikovejšie potraviny patria džemy, marmelády, oriešky, sušené ovocie, sušené mliečne výrobky, zelenina, múka, výrobky z múky a pod.

Extrémne vysokou toxicitou sa vyznačujú aflatoxíny – mykotoxíny produkované plesňami rodu *Aspergillus*. Pri priaznivých podmienkach (vysoká teplota) sa tvoria predovšetkým v rôznych semenách napr. kukurice, podzemnice olejnej, pistácií, mandlí, vlašských orechov ale aj v rôznych druhoch korenia. Aflatoxíny majú hepatotoxické, mutagénne a karcinogénne účinky, preto ich prípustné hodnoty v potravinách sa pohybujú rádovo na úrovni jednotiek, maximálne desiatok $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Zo skupiny tzv. ochratoxínov vykazuje najzávažnejšie účinky na organizmus ochratoxín A, ktorý produkujú plesne rodu *Penicillium*. Tento toxín sa najčastejšie vyskytuje

v cereáliach (jačmeň, pšenica, kukurica) a zelených kávových zrnách. Bol izolovaný aj z orgánov a mäsa niektorých hospodárskych zvierat, ale aj z údenárskych a syrových výrobkov, pri výrobe ktorých sa použili kultúrne plesne. Ochratoxíny sa vyznačujú nefrotoxicitou, hepatotoxicitou, ale aj imunotoxicitou a karcinogenitou. Prípustné hygienické limity ochratoxínu A sa pohybujú rádovo na úrovni jednotiek, maximálne desiatok $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Zo skupiny mykotoxínov produkovaných rodom *Fusarium* jedným je z najtoxickejších Fusarin C. Táto pleseň parazituje predovšetkým na kukurici, ale fusarin C bol izolovaný aj z ďalších obilnín. Je to silný mutagén a podozrivý karcinogén.

Parazitické nákazy

Pri dostatočnej hygiene a dodržiavaní správneho technologického postupu sú parazitické nákazy vylúčené, pretože parazity sú usmrtené dôkladným tepelným opracovaním. Z ochorení parazitického pôvodu je všeobecne známa toxoplazmóza vyvolaná parazitom zo skupiny protozoa *Toxoplasma gondii*. Nositeľom tohto parazita sú infikované mačky, psy, drobné hlodavce alebo niektoré druhy vtákov. Infekcia sa prenáša fekáliami a občas sa môže prejaviť po konzumácii surového alebo nedostatočne uvareného mäsa. Toxoplazmóza má charakter slabšej chrípky a pre zdravého človeka neznamena veľké zdravotné riziko, tehotným ženám však hrozí nebezpečenstvo spontánneho potratu.

Medzi všeobecne známe parazity patrí aj pásomnica (rod *Taenia solium*) a svalovec (*Trichinella spiralis*), ktoré sa do ľudského organizmu môžu dostať z nedostatočne tepelne opracovaného bravčového mäsa. Príznaky ochorenia sú v prvom prípade zvracanie, bolesti brucha, anémia, poruchy nervového systému, úbytok hmotnosti a v druhom prípade závažné zápaly svalov, napr. srdcového svalu. I tieto ochorenia vo vyspelých štátoch vďaka veterinárnemu dozoru, dostatočnej hygiene a technologickej disciplíne prakticky vymizli.

12.3.6.2 Chemické rizikové faktory

Aj keď problematika zdravotnej neškodnosti potravín je najčastejšie spájaná s prítomnosťou nežiaducich mikroorganizmov, pri hodnotení potravinovej bezpečnosti nemožno opomíňať aj chemické faktory. Anorganické a organické chemické látky predstavujúce riziko môžu byť obsiahnuté už v surovinách alebo sa do potraviny dostanú sekundárnou kontamináciou pri spracovaní, preprave alebo skladovaní.

Zdravotné riziko predstavujú v potravinách hlavne látky pochádzajúce:

- z poľnohospodárskej výroby – rezíduá pesticídov, hnojív, rastových stimulátorov, veterinárnych liečiv a pod.,
- z potravinárskej výroby – kontaminanty a aditíva,
- z iných príčin – znečistené životné prostredie, havárie, nesprávne uskladnenie a pod.

Existuje však aj skupina toxických látok, ktoré sa prirodzene vyskytujú v poľnohospodárskych plodinách a ktoré za určitých okolností môžu predstavovať závažné zdravotné riziko. Ich účinok môže byť alergizujúci, ale aj priamo toxický.

Klasickým príkladom sú huby. Otravy hubami patria k veľmi nebezpečným a veľmi častým alimentárnym otravám. Zaujímajú prvé miesto zo všetkých otráv rastlinami. U nás podľa odhadu rastie asi 5000 druhov vyšších húb (tzv. nižšie huby sú mikroskopické), pričom iba asi 150 druhov je jedovatých.

Otravy hubami delíme na:

- *pravé otravy hubami* – vznikajú po požití jedovatých húb, najčastejšie po zámene za jedlé druhy,
- *nepravé otravy hubami* – dochádza k nim po konzumácii jedlých húb, ktoré boli sekundárne kontaminované napr. kovmi, rádionuklidmi, agrochemikáliami, mikroorganizmami a pod.,
- *zdanlivé otravy hubami (pseudootravy)* – vznikajú v súvislosti s konzumáciou jedlých húb, pričom príčinou chorobného stavu nie je intoxikácia, ale napr. ťažká stráviteľnosť, alergia, choroby žlčníka a pod.

V nezrelých zemiakoch a rajčinách sa vyskytujú glykoalkaloidy solanín a tomatín, ktorých obsah je tiež hygienicky limitovaný a vo väčších dávkach môžu predstavovať toxikologické riziko.

V ovocných jadrách a v mandliach sa nachádzajú kyanidové glykozidy, ktoré sa za určitých okolností, napr. pri výrobe kompótov z neodkôskovaného ovocia, môžu meniť na kyanidy. Túto okolnosť treba zohľadniť pri voľbe adekvátneho technologického postupu výroby.

Aj potraviny zdravotne bezchybné môžu pre ľudí s metabolickými poruchami znamenať zdravotné riziko. Títo ľudia sú alergickí na niektoré zložky potraviny, napr. lepok, vaječnú bielkovinu, laktózu a pod. Je pre nich teda veľmi dôležité správne označovanie zloženia potravín, ktoré je vyžadované aj našou potravinárskou legislatívou (Potravinový kódex).

12.3.6.3 Fyzikálne rizikové faktory

Do tejto skupiny rizikových faktorov patria mechanické nečistoty, ktoré majú svoj pôvod buď v surovine alebo vo vonkajšom prostredí. Z nedostatočne ošetrenej a očistenej suroviny to môžu byť kamienky, hlina, piesok, škrupiny, šupky, kostičky, chrupavky, štetiny a pod. Z vonkajšieho prostredia alebo technologického zariadenia to môžu byť kúsky skla, kovov, ale aj zvyšky náterov, rôzne drobné predmety, drevo a pod.

12.4 Technológia výroby a spracovania základných zložiek potravy

12.4.1 Technológia sacharidov a cereálií

12.4.1.1 Výroba cukru

Cukrovarnícky priemysel má na Slovensku bohatú, vyše 100-ročnú tradíciu. Základným produktom cukrovarníckej výroby je sacharóza (repný, resp. trstinový cukor) obsiahnutá v cukrovej repe (*Beta vulgaris*), resp. v cukrovej trstine (*Saccharum officinarum*). Vedľajšími produktmi repného cukrovarníctva sú vylúhované rezky, melasa a saturačný kal.

Cukor je pre telo jedným zo zdrojov energie, a preto predstavuje v ľudskej výžive veľmi dôležitý prvok. Z pohľadu štátu je to strategická potravina, ktorá sa skladuje pre prípad

použitia v ohrození a jeho prednosťou je práve možnosť dlhodobého skladovania. Na druhej strane jeho vysoká spotreba, hlavne vo vyspelých krajinách, sa často dáva do súvislosti s výskytom viacerých ochorení, napr. s tvorbou zubného kazu, obezitou, cukrovkou a pod.

Vylúhované rezky sú cenným krmivom. Môžu sa skrmovať priamo alebo konzervované silážovaním, resp. sušením. *Melasa*, so svojím obsahom ešte asi 50 % cukru, predstavuje kvalitné krmivo a okrem toho je významnou surovinou fermentačného priemyslu. Používa sa pri výrobe droždia, kyseliny mliečnej, citrónovej, etanolu, niektorých aminokyselín a organických rozpúšťadiel. *Saturačný kal* obsahuje pomerne veľké množstvo uhličitanu vápenatého (až 50 %), 1 až 2 % oxidu fosforečného, 0,2 až 0,4 % dusíka a asi 0,1 % oxidu draselného, a preto sa používa ako hnojivo, na úpravu kyslej reakcie pôd alebo ako minerálna prísada do kŕmnych zmesí.

Výroba repného cukru

V našich zemepisných šírkach sa na výrobu cukru používa cukrová repa – dvojročná rastlina, ktorá sa zberá v prvom roku, keď obsahuje asi 18 % sacharózy. Cukrová repa sa zberá na jeseň a spracováva sa počas cukrovarníckej kampane, ktorá trvá približne 3 mesiace, na kryštálový cukor s obsahom 99,8 % sacharózy.

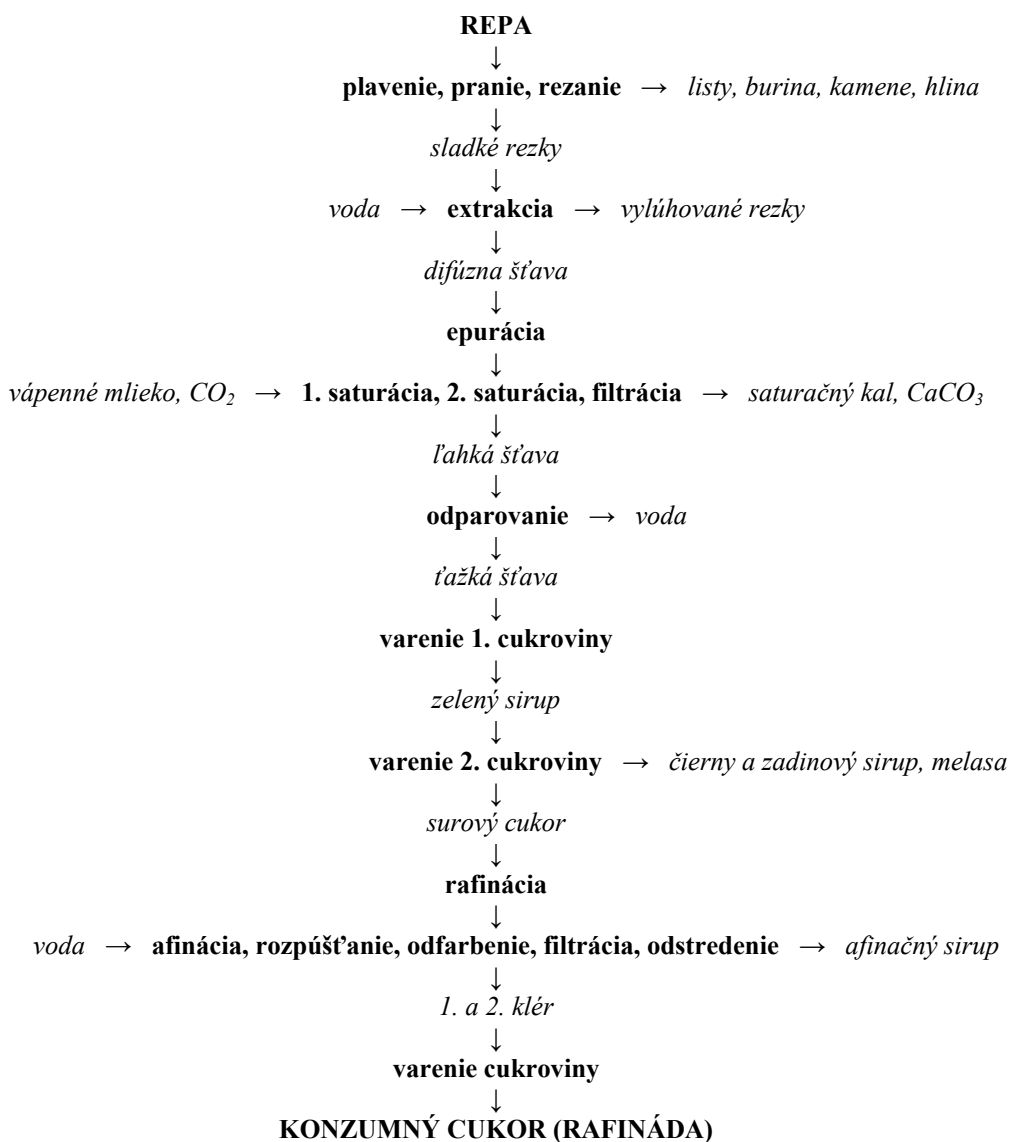
Technológia výroby cukru je náročná, pozostávajúca z radu za sebou idúcich procesov a operácií.

Najprv sa buľvy repy musia zbaviť hlíny, piesku, rastlinných a minerálnych nečistôt a potom sa režu na tenké prúžky – sladké rezky. Cukor uložený v uzavretých bunkách repy môžeme získať voľnou extrakciou (vyplavením vodou) iba z otvorených buniek, teda narezaním (otvorením, poškodením buniek rezom). V praxi sa takto získa asi 1/3 cukru z repy. Zvyšné 2/3 cukru sa získavajú difúziou cez umŕtvenú bunkovú stenu. Bunková blana je nepriepustná, preto sa musí umŕtviť teplom, bunkovým jedom alebo elektrickou energiou. Najčastejšie sa používa zahriatie na teplotu 70 až 75 °C. Pri tejto teplote v bunkách skoaguluje protoplazma, čo spôsobí, že sa bunková stena stane priepustnou nielen pre vodu, ale aj pre sacharózu. Súčasne so sacharózou difundujú z buniek aj necukorné látky. Extraktory pracujú kontinuálne a bývajú zoradené do batérií, v ktorých proti sebe postupujú rezky a *difúzna šťava* prichádzajúca z predchádzajúceho extraktora. Pri takomto postupe zostáva v rezkoch po extrakcii maximálne 0,5 % z pôvodného obsahu cukru.

V extraktore získame tzv. surovú difúznú šťavu, ktorá však okrem sacharózy obsahuje aj ďalšie vylúhované látky, rozpustné necukry. Tieto látky sa zo surovej šťavy odstraňujú čistením – *epuráciou* pomocou vápenného mlieka (s obsahom 20 % CaO) a oxidu uhličitého CO₂. Difúzna šťava má kyslú reakciu (hodnota pH je asi 6,1) spôsobenú prítomnosťou organických kyselín. Ich prítomnosť je nežiaduca, pretože kyslé prostredie by mohlo zapríčiniť hydrolýzu sacharózy. Hydroxid vápenatý vytvorí alkalické prostredie (roztok má hodnotu pH asi 11), v ktorom necukorné látky (fosforečnany, kremičitany, šŕaveľany, vlnany, citrónany, oxid železitý, hlinitý a pod.) sa zrážajú ako nerozpustné vápenaté soli, resp. hydroxidy. Pritom sa zráža aj časť bielkovín a pektínových látok a niektoré dusíkaté látky sa rozkladajú na jednoduchšie zlúčeniny. Prebytok vápenného mlieka sa odstráni zavádzaním plynného oxidu uhličitého do roztoku (*1. saturácia*), pričom sa tvorí zrazenina nerozpustného uhličitanu vápenatého CaCO₃. Hodnota pH roztoku pri tom klesne asi na 9. Takto vznikajúci uhličitan vápenatý má veľký povrch a slúži zároveň ako adsorpčné a filtračné činidlo, ktoré zachytáva ďalšie necukry, predovšetkým farbivá, prítomné v surovej šťave. Vytvára sa tak dobre sedimentujúca a filtrovateľná zrazenina, ktorá tvorí saturačný kal. Saturačný kal sa odstraňuje zo šťavy filtráciou na kalolisoch a dekantáciou. Difúzna šťava sa podrobuje ešte ďalšej saturácii (*2. saturácia*), až kým sa nezíska takmer neutrálny roztok.

Vyčistená – *ľahká šťava* sa niekoľkonásobným odparovaním v odparke zahustí na *ťažkú šťavu*, ktorá sa varí v zrníchoch (zariadenie na zahustenie veľmi viskózných cukrových roztokov pracujúce za zníženého tlaku) na *cukrovinu*. Uvarená cukrovina sa ochladí a napúšťa do odstrediviek, kde sa od kryštálikov cukru oddelí *materský sirup* – melasa. Cukor, ktorý sa takýmto spôsobom získa, sa nazýva *surový cukor* a obsahuje ešte niektoré necukry v podobe popolovín a zvyšky materského sirupu, a preto je aj žltohnedo sfarbený. Čistý biely cukor sa získava v procese *rafinácie*, ktorá začína tzv. *afináciou*. Afinácia je proces, pri ktorom sa surový cukor rozmieša v čistom cukornom sirupe, pričom sa z povrchu kryštálov surového cukru uvoľní materský sirup a zvyšky ďalších prítomných necukrov, ktoré sa odstránia odstredením. Vzniknutá *afináda* sa ďalej upravuje a odfarbuje aktívnym uhlím, ultramarínom alebo pomocou iónomeničov a opäť sa varí na cukrovinu, ktorá po odstredení dáva *rafinádu*, t. j. prakticky čistú, 99,8 % sacharózu. Takto získaný biely kryštálový cukor sa suší, chladí a triedi.

Schéma technologického postupu výroby cukru:



V súčasnej dobe sa v cukrovaroch zavádzajú výrobné postupy, pri ktorých sa úpravou technologického postupu pri zahusťovaní ľahkej šťavy a kryštalizácii priamo získajú pekné čisté biele kryštálky sacharózy, ktorú už ďalej netreba upravovať rafináciou.

Do obchodnej siete sa okrem kryštálového cukru dodáva ešte cukor lisovaný – kockový, cukor mletý, t. j. múčkový a liaty homolový cukor, ktorý sa však dnes využíva iba na ozdobné a reklamné účely.

Výroba cukru z trstiny

Výroba trstinového cukru predstavuje viac ako polovicu svetovej produkcie. Trstina je viacročná rastlina patriaca do skupiny tráv obsahujúca asi 16 % cukrov, z čoho je asi 15 % sacharózy. Zberá sa ručne sekaním mačetami alebo mechanicky kombajnmi ešte pred kvetom. Spracovávajú sa stebľa zbavené listia, pričom spracovanie sa musí uskutočniť do 24 hodín od zberu, pretože inak dochádza k stratám vysušením a mikrobiologickým rozkladom cukrov.

Trstina sa rozvlákni (naseká) rotujúcimi nožmi a lisuje sa v sústave trojvalcových lisovacích stolíc alebo sa trstinová šťava získava extrakciou. Vylisovaná, resp. vyextrahovaná trstinová šťava sa čistí ľahšie ako repná šťava. Vzhľadom na vysoký obsah redukujúcich cukrov postačuje iba mierne alkalické prostredie, a preto sa na vyzrážanie necukrov používa iba zriedené vápenné mlieko (5 % CaO). Vyzrážané necukry sa odstránia dekantáciou a číra šťava sa zahusťuje vo vákuovej odparke. V trstinových cukrovaroch sa vyrába iba surový cukor, rafinácia sa uskutočňuje v rafinériách. Trstinová melasa neobsahuje betaín, preto sa môže použiť okrem kŕmenia aj na výrobu destilátov (pravého rumu).

Z dietetického hľadiska je dôležitá výroba niektorých ďalších cukrov, predovšetkým fruktózy, glukózy, laktózy, maltózy a pod.

Fruktóza – ovocný cukor sa vyskytuje vo väčšine sladkých ovocných plodov, v mede a v polysacharide inulíne, ktorý sa nachádza v topinamburách a v čakanke. Vyrába sa zo sacharózy, inulínu alebo glukózy a používa sa pri výrobe marmelád, sirupov, ale predovšetkým ako sladidlo pre diabetikov.

Glukóza – hroznový cukor sa nachádza v hrozne, ale aj v mnohých iných rastlinách, viazaná vo forme škrobu, z ktorého sa vyrába hydrolýzou. Rýchlo sa vstrebáva, a preto sa používa ako rýchly dodávateľ energie. Používa sa ako sladidlo pri chorobách pečene, žalúdočných a črevných ochoreniach.

Laktóza – mliečny cukor sa vyskytuje v mlieku cicavcov a vyrába sa zo srvátky. Je menej sladká ako predchádzajúce cukry. Využíva sa vo farmaceutickom priemysle pri výrobe práškov, tabletiiek a extraktov a pri výrobe detskej a dojčenskej výživy.

Maltóza – sladový cukor sa vyrába hydrolýzou škrobu pôsobením enzýmu maltáza, ktorý vzniká v kľíciacom obilí. Je dobre stráviteľná a preto sa využíva pri výrobe dietetických prípravkov, ale aj napr. v cukrárenskej výrobe.

12.4.1.2 Výroba nečokoládových cukrovíniek

Podľa obsahu čokoládových súčastí sa delia cukrovinky na čokoládové (s obsahom viac ako 5 % čokoládových súčastí) a na nečokoládové (menej ako 5 % čokoládových súčastí). Nečokoládové cukrovinky rozdeľujeme do dvoch skupín, a to na cukrovinky s nevycukřtalizovanou sacharózou (amorfné) a s vycukřtalizovanou sacharózou (kryštalické). Do skupiny *amorfných* nečokoládových cukrovíniek zaraďujeme hlavne kandity (dropsy,

roksy, furé, benáty), rôzne druhy želé a karamely. Do skupiny *kryštalických* nečokoládových cukrovínok patrí fondán, marcipán a komprimáty.

Základom výroby oboch skupín nečokoládových cukrovínok je roztok alebo suspenzia sacharózy a škrobového, prípadne maltózového sirupu vo vode. Sirup zabraňuje kryštalizácii sacharózy, a tým napomáha vzniku amorfného stavu cukrovej hmoty, dokonca môže zabrániť kryštalizácii sacharózy úplne. To sa využíva pri výrobe kanditov a želé.

Kandity sa vyznačujú tvrdou konzistenciou, sú sklovité, rôzne sfarbené, bez náplne alebo s náplňou, ochutené alebo okyslené kyselinou citrónovou, mliečnou alebo vínou a rôznych tvarov. Pomer sacharózy a škrobového sirupu vo východiskovom kanditovom roztoku je 100:50 a zahustená kanditová hmota obsahuje maximálne 3 % vody.

Želé má tuhú rôsolovitú konzistenciu v dôsledku prídavku agaru, želatíny, pektínu alebo škrobu do základnej zmesi sacharózy a škrobového sirupu. Obsah vody v želé je asi 20 % a na jeho ochutenie sa najčastejšie používa ovocná dreň, šťavy alebo ovocné príchute.

Karamely na rozdiel od predchádzajúcich cukrovínok majú mäkkšiu konzistenciu a vyznačujú sa typickou žuvateľnosťou. K základnému roztoku sacharózy a škrobového sirupu sa pri ich výrobe pridáva aj mlieko, maslo alebo stužený tuk, a preto majú karamely matný vzhľad. Obsahujú asi 7 % vody a ako chuťové prísady sa pri ich výrobe používajú hlavne vanilín, kakaový prášok, káva, ale aj ovocné výťažky a kyselina citrónová a vínna.

Kryštalické nečokoládové cukrovinky sa vyznačujú veľmi jemnou kryštalickou štruktúrou.

Hlavnými predstaviteľmi tejto skupiny cukrovínok sú *fondánové cukrovinky*. Tvorí ich fondánová masa, ktorá sa získa rozpustením a varením sacharózy a škrobového roztoku v pomere 100:20. Fondánová hmota zahriata do bodu varu sa začne ochladzovať za súčasného intenzívneho šľahania, pričom vzniká suspenzia jemných kryštálikov sacharózy v nasýtenom roztoku. Tento proces sa nazýva tabulovanie. Formovanie a tvarovanie fondánu je možné až po opätovnom zahriatí a po stuhnutí sa zvyčajne polieva čokoládovou polevou.

Komprimáty sa vyrábajú lisovaním ochutenej a zafarbenej práškovej sacharózy alebo glukózy do tvaru tabliet. Na zvýšenie súdržnosti zmesi a na zabránenie jej prilepovaniu na lis sa k ochutenému a zafarbenému cukru pridáva napr. škrobový sirup, želatína, pektín, kakaové maslo a pod. Konečný výrobok však nesmie obsahovať viac ako 0,5 % vody.

Marcipán je mäkká, mierne drobivá masa, ktorá sa vyrába z parených olúpaných a pomletých mandlí, sacharózy a škrobového sirupu. Marcipánová hmota sa po prifarbení a pridaní aromatických látok formuje do rôznych tvarov.

Osobitnú skupinu cukrovínok tvoria dražé, gumové cukríky a nugáty. *Dražé* sú cukrovinky, ktoré sa vyrábajú postupným nanášaním cukrovej alebo čokoládovej vrstvy na rôzne vložky (napr. jadrá, želé, fondán) v tzv. dražovacom kotle. Dražovací kotol je naklonený rotujúci bubon, v ktorom sa docielí obľý tvar a typická chuť dražé.

Základné suroviny používané na výrobu *gumových cukrovínok* sú okrem sacharózy a škrobového sirupu predovšetkým arabská guma alebo želatína. V poslednej dobe sa venuje značná pozornosť výrobe žuvacej gummy na báze tzv. chicle-gum. Ide síce o drahú surovinu, ale zo zdravotného hľadiska sa žuvacej gume pripisuje značný význam pri udržiavaní ústnej hygieny. Existujú viaceré spôsoby pridávania rôznych látok do týchto výrobkov, ktoré majú za úlohu pôsobiť predovšetkým antibakteriálne v ústnej dutine a predchádzať tak tvorbe zubného kazu.

Nugátová masa sa pripravuje z cukru, tuku a jadier pražených mandlí alebo orieškov. Svojimi fyzikálnymi vlastnosťami a charakterom zloženia sa nugát podobá čokoládovej mase, a preto sa niekedy priraduje k čokoládovým cukrovinkám, hlavne v prípade výroby tmavého nugátu, ku ktorému sa na zafarbenie pridáva kakaový prášok alebo čokoládová masa. Svetlý nugát obsahuje jadrá, cukor, tuk a sušené mlieko.

12.4.1.3 Výroba čokolády a čokoládových cukrovín

Pri výrobe čokolády a čokoládových cukrovín sa okrem cukru používajú ako základné suroviny kakaový prášok, kakaové maslo, sušené mlieko, rôzne jadrá a sušené ovocie.

Kakaový prášok a kakaové maslo sa získavajú spracovaním kakaových bôbov, t. j. plodov tropického stromu kakaovníka pravého (*Theobroma cacao*) pochádzajúceho zo Strednej Ameriky. Plod kakaovníka je asi 15 cm dlhý a obsahuje približne 50 kakaových bôbov (jadier). Jadrá sa vylupujú z plodov, fermentujú a sušia ešte priamo v krajine pôvodu a v tejto upravenej forme sa distribuujú do spracovateľských krajín. Tam sa spracovávajú na kakaovú hmotu, ktorá je základom pre výrobu čokoládovej hmoty, kakaového masla a kakaového prášku. Očistené bôby sa triedia, pražia a drvia. Pretriedená a odklíčkovávaná drvina sa melie na kakaovú hmotu, ktorá sa ďalej môže lisovať na kakaové maslo a výlisky, ktoré sa melú na kakaový prášok alebo sa kakaová hmota mieša s kakaovým maslom, cukrom prípadne sušeným mliekom na čokoládovú hmotu, z ktorej sa po úprave získavajú čokoládové výrobky.

Čokoládové výrobky môžeme rozdeliť na tabuľkové čokolády horké a mliečne, bez prísad alebo s prídavkom jadier, sušeného ovocia, praženej kávy a pod., ďalej na čokoládové špeciality a sezónne výrobky (figúrky, mince), čokoládové polevy a cukrovinky.

12.4.1.4 Cereálie, mlynárstvo

Obilniny – cereálie, sú základnou zložkou ľudskej výživy, ale aj výživy zvierat a dôležitou potravinárskou surovinou v mlynárskom, pekárskom, cestovinárskom, škrobárskom priemysle a pri výrobe trvanlivého pečiva.

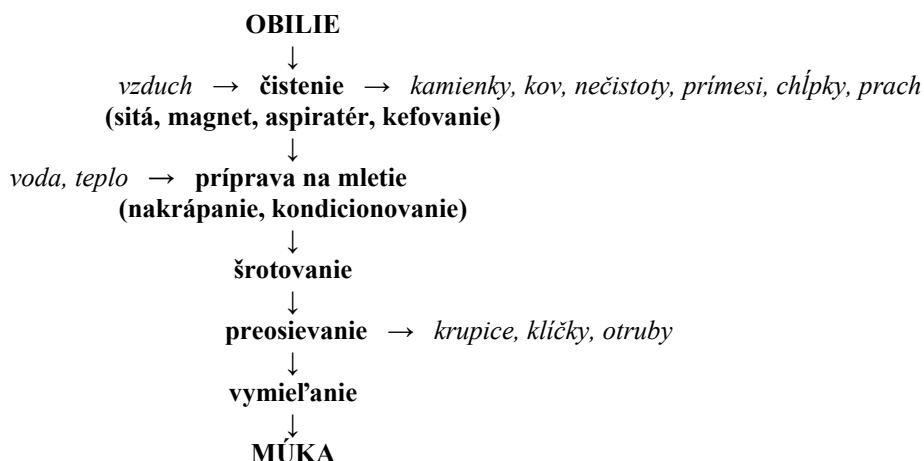
V mlynárstve, t. j. v technológii výroby múky z obilia sú základnými obilninami na výrobu chleba pšenica a raž. Okrem týchto obilnín sa v mlynoch spracováva aj kukurica, jačmeň, ovos a niektoré ďalšie zrniny. Samotnému mletiu predchádza príjem obilia, jeho skladovanie, čistenie a príprava na mletie. Mletie je pomerne zložitý technologický proces, ktorý sa skladá z viacerých mlecích postupov – pasáží. Každá pasáž pozostáva z drvenia a následného triedenia získaného rozomletého produktu. Z pasáže získavame hrubšie (krupice, krupičky) a jemnejšie frakcie (pasážne múky), ktoré sa musia roztriediť na rovinných osievačoch, čo je vlastne sústava sít s rôznou veľkosťou otvorov. Tento proces dezintegrácie a následného triedenia produktu je základnou jednotkou celej mlynárskej technológie, ktorá sa viacnásobne opakuje, a tým sa získava konečný produkt – múka, prípadne krupica a krupička. Dnes však mlyny okrem klasických mlynských výrobkov produkujú aj rôzne hotové zmesi, upravené múky alebo múky štandardizované pre určitý druh výrobku a pod.

Obchodné druhy múk sa pripravujú miešaním jednotlivých pasážnych múk a podľa granulácie sa delia na hladké, polohrubé a hrubé. Na výrobu krúpov a krúpiek pre ľudskú výživu sa používa jačmeň, ktorý sa spracováva na výrobky rôznej veľkosti – malé, stredné veľké krúpy a krúpy – lámanku, perličky.

Výrobky z ovsa (ovsené vločky a múka) sú celozrnné, obsahujú veľa minerálnych látok a vitamínov a majú preto uplatnenie ako prísada v dojčenskej výžive a vzhľadom na obsah lichenínu (látka zamedzujúca zápalom) sú vhodné pri chorobách žalúdka a čriev.

Kukurica sa spracúva na jemnú krupicu alebo múku, ktoré sa používajú predovšetkým na výrobu iných ako pekárskeho výrobkov. Kukuričná múka sa využíva pri výrobe diietických výrobkov, pretože je vhodná aj pre ľudí trpiacich celiakiou, t. j. ochorením, pri ktorom pacient nemôže konzumovať pšeničnú bielkovinu lepok. Z kukuričnej krupice sa síce varia rôzne ochutené kaše, ale v oveľa väčšej miere sa využíva na výrobu extrudovaných výrobkov. Extrúzia je moderná technológia, pri ktorej sa v reakčnej nádobe (extrudéri) pôsobením tlaku, tepla a mechanických síl spracováva surovina na rôzne druhy výrobkov, ako sú napr. instantné múky, polievky, cestoviny, kukuričné lupienky, müsli, chrumky, extrudovaný chlieb a pod.

Schéma technologického postupu spracovania obilia v mlynoch:



Pekárstvo

Základnými pekáorskymi surovinami sú múka, voda, droždie a soľ. U nás sa v pekárskej výrobe používa ražná a pšeničná múka. Obsahuje 72 až 75 % sacharidov, 9 až 12 % bielkovín, približne 1 % tukov, 13 až 15 % vody, 0,5 až 1 % minerálnych látok. V malom množstve obsahuje i vitamíny. Prísady ako cukor, tuky, maslo, mlieko, vajcia sú pomocné suroviny. V súčasnosti sa používajú aj mnohé ďalšie prísady, ktoré majú zlepšiť senzorické vlastnosti výrobkov, prípadne spomaliť ich starnutie, zlepšiť konzistenciu. Pri výrobe špeciálnych výrobkov, jemného pečiva a cukrárenských výrobkov sa používajú viaceré druhy semien (sezam, slnečnica, mak, ľanové semienka), jadrá (orechy, lieskovce), hrozienka, konzervované a sušené ovocie, kakaové a čokoládové polevy.

Výroba chleba pozostáva v podstate z troch základných technologických úkonov – príprava cesta, kysnutie cesta a pečenie chleba. Každý z týchto úkonov je sprevádzaný ďalšími dôležitými sprievodnými postupmi. Pred samotnou prípravou cesta je potrebné vybrať vhodný typ a druh múky, ktorá je preosiata. *Preosievaním* sa múka zbavuje nežiaducich prímесí, ale sa súčasne aj prevzdušňuje, aby v nej bol dostatočne obsiahnutý kyslík potrebný pri procese kvasenia. Nakoniec sa ešte predhrieva na teplotu 20 až 40 °C.

Pri *zarábaní cesta* sa miesi múka s vodou, droždím, soľou, rascou, prípadne ďalšími prísadami, podľa druhu výrobku. Na výrobu chleba sa používajú ražné kvásky, v ktorých sa

vytvára mikroflóra kvasiniek ich postupným rozmnožovaním, u výrobkov z pšeničnej múky (biele pečivo), sa používa kvasná mikroflóra obsiahnutá v pekárskom droždí. Cesto sa vypracuje v hnetacích strojoch a nechá sa vyzrieť.

Počas *zrenia* začnú v ceste prebiehať viaceré biochemické, mikrobiologické aj mechanické procesy, pri ktorých dochádza k premene bielkovín, sacharidov, tukov, nastáva napučiavanie, solvatácia, peptizácia, dochádza k tvorbe a úniku oxidu uhličitého. Fyzikálne zmeny sa týkajú predovšetkým lepku (zmes bielkovín glutenínu a glyamidu), ktorý po pridaní vody napučiava a pri hnetení cesta sa zvlákňuje. Lepok pri tom mäkne, čím sa cesto stáva formovateľným. To tiež napomáha zadržiavaniu oxidu uhličitého, čím sa v ceste vytvárajú od seba oddelené bublinky. Chemické zmeny spočívajú v postupnom enzymatickom štiepení škrobu na dextríny a maltózu. Takto vzniknuté skvasiteľné cukry premieňajú kvasinky na oxid uhličitý a alkohol. V malom množstve vzniká glycerol, kyselina mliečna, jantárová a rôzne ich estery, ktoré podmieňujú chuťové a aromatické vlastnosti výrobku. Pri zrení je dôležitá teplota, pretože pri vyšších teplotách prebieha prednostne mliečne kvasenie a tvoria sa organické kyseliny, pri nižších teplotách prevláda alkoholové kvasenie a súčasne tvorba oxidu uhličitého, ktorý spôsobuje nakyprenie cesta a jeho pórovitú štruktúru. Zrenie je skončené v momente, keď sa dosiahne optimálna plasticosť cesta.

Zrelé chlebové cesto sa delí a *tvaruje* do okrúhlych alebo podlhovastých bochníkov, ktoré sa vo veľkých pekárňach robia väčšinou strojom, len výnimočne ručne. Bochníky sa ukladajú do múkou posypaného slameného košíka, v ktorom kysnú. Cesto určené na výrobu pečiva sa delí na menšie guľaté tvary – klonky, ktoré sa formujú na žemle, rožky alebo hviezdičky. Aj tieto menšie tvary sa nechávajú vykysnúť.

Počas tvarovania sa cesto zbaví prakticky celého množstva oxidu uhličitého a stráca svoju pórovitosť, preto sa po vytvarovaní necháva ďalej *kysnúť*. Úlohou tohto kysnutia je dokončenie procesov kvasenia, ktoré prebiehali počas zrenia, opätovné nakyprenie cesta a vytvorenie pórovitej štruktúry vytvarovaného výrobku. Pekárske chlebové výrobky kysnú v miestnosti nazývanej kvasiareň pri teplote 26 až 32 °C po dobu 35 až 55 minút.

Záverečnou, z hľadiska kvality rozhodujúcou etapou výroby chleba, je *pečenie*. Optimálne vykysnutý chlieb sa sádza do vyhriatej pece v rozmedzí teplôt 240 až 280 °C. Počas pečenia sa chlieb v peci premiestňuje, pričom sa menia teplotné podmienky jeho pečenia. Ražný chlieb s hmotnosťou 2 kg sa pečie asi jednu hodinu, pšeničný asi 45 minút. Pri najvyššej teplote (chlieb 230 až 280 °C, pečivo 180 až 230 °C) dochádza k tzv. zapekaniu. Po určitom čase sa teplota postupne znižuje a na záver sa chlieb dopeká pri teplote asi 200 °C.

Vplyvom tepla sa tvorí pri pečení chleba kôrka a striedka. Kôrka má byť pružná, ale nepriepustná pre oxid uhličitý. Počas pečenia je vystavená sálavému teplu a vplyvu horúcej vodnej pary, ktorá spôsobí, že rýchlo netvrdne. Škrobové zrná v kôrke sa teplom menia na škrobový maz a lepok koaguluje. V priebehu ďalšieho pečenia karamelizuje a nadobúda hnedú farbu, charakteristickú chuť a vôňu (nastáva tepelný rozklad sacharózy sprevádzaný vznikom hnedo sfarbených anhydridov). Do striedky vnika teplo pomaly, teplota v jej vnútri obvykle nepresiahne 100 °C. Od jej okamžitej teploty závisia enzymatické procesy, ktoré v nej prebiehajú. Na začiatku pečenia sa stáva kvasenie intenzívnejším, vyvíja sa viac oxidu uhličitého, ktorý zvyšovaním teploty zväčšuje svoj objem, takže sa zväčšuje i objem cesta. Zvyšovanie teploty podporuje aj činnosť enzýmov. Pôsobením enzýmov zymázového komplexu (do 55 °C) sa premieňajú monosacharidy na etanol a oxid uhličitý, pôsobením amylázy (do 70 °C) sa škrob štiepi na dextríny a maltózu. Mazovatenie škrobu a koagulácia bielkovín prebiehajú v teplotnom intervale 50 až 70 °C. Škrob na seba viaže časť vody z cesta, ale viaže aj vodu uvoľnenú koaguláciou bielkovín.

Výroba pekárskych výrobkov nekončí ich upečením, pretože nesprávna manipulácia pri *chladnutí* môže výrazne ovplyvniť ich kvalitu. Po vybratí z pece má byť chlieb skladovaný na skladovacích vozíkoch a expedovaný až po troch až štyroch hodinách. Viaceré druhy pekárskych výrobkov sa balia do fólií a nedokonalé vychladnutie by mohlo viesť k zapareniu a rýchlejšiemu znehodnoteniu výrobku. Časť výrobkov sa pred balením a expedíciou krája a v tomto prípade by sa nedokonale vychladnutý výrobok mohol deformovať.

Chlieb po určitom čase stráca pružnosť, stáva sa drobivým a tvrdne. Podstatou starnutia sú premeny škrobového mazu na škrob amylózu, ktorého skrutkovnicová štruktúra makromolekuly obsahuje asi 5 000 jednotiek D-glukózy. Pri tvorbe tejto makromolekuly odovzdáva škrob časť vlhkosti bielkovinám. Uschovávaním chleba v ochranných obaloch neprepúšťajúcich vlhkosť sa teda nespomalí jeho starnutie, iba sa spomalí jeho tvrdnutie spôsobené vysychaním.

Medzi pekárske výrobky, okrem chleba a bežného pečiva, zaraďujeme aj jemné a špeciálne výrobky. Najčastejšie sa na trhu objavuje zmiešaný pšenično-ražný chlieb svetlý alebo tmavý. Bežné pšeničné pečivo poznáme vodové, tukové, mliečne a maslové. Jemné pečivo sa delí na tukové, maslové, trvanlivé a špeciálne. Špeciálne pekárske výrobky sa vyrábajú s rôznymi prísadami, napr. so semienkami (ľanový, slnečnicový chlieb), pivovarským droždím (Bevit), so zemiakovou múčkou (zemiakový chlieb), s cmarom (cmarový chlieb).

V poslednom období sa zo zdravotného hľadiska za jednu z najdôležitejších zložiek potravy považuje vlákna. Jej význam spočíva v predchádzaní viacerým chorobám (zápcha, žlčové kamene, vysoká hladina cholesterolu, nadváha). Cereálna vlákna je súbor nestráviteľných sacharidov a podobných zložiek potravy (celulóza, lignín, gumi, pektíny), ktoré sa nachádzajú vo významných množstvách predovšetkým v celozrnných múkach. Zdrojom vlákniny v týchto múkach sú pšeničné otruby, ako vysokovláknitá prísada sa využívajú aj kukuričné, ovsené, sójové a odtučnené ryžové otruby. Celozrnný chlieb ražný, pšeničný alebo pšenično-ražný sú teda zdrojom vlákniny, ale aj vitamínov a minerálnych látok. Medzi výrobky so zvýšeným obsahom vlákniny zaraďujeme aj šrotový chlieb Gravit, Graham, grahamové rožky a žemle.

Schéma technologického postupu pekárskej výroby:



Výroba cestovín

Medzi trvanlivé cereálne výrobky zaraďujeme predovšetkým cestoviny. Rozdeľujeme ich podľa viacerých kritérií, napr. podľa zloženia na bezvaječné a s obsahom vajec, podľa tvaru na krátke, stredné, dlhé a zvitky, podľa spôsobu tvarovania na lisované a valcované, prípadne podľa sušenia na sušené a nesusené.

Pri výrobe cestovín zohráva dôležitú úlohu výber kvalitnej suroviny, predovšetkým múky, ktorá rozhodujúcim spôsobom ovplyvňuje mechanické vlastnosti a vzhľad cestovín. Najvhodnejšia je *semolina*, t. j. polohrubá múka vyrobená z tvrdej pšenice (*Triticum durum*), ktorá má vysoký obsah bielkovín, žltých a oranžových karoténových farbív a je vysoko sklovitá.

Cesto na výrobu cestovín sa pripravuje z múky a vody, prípadne vajec a ostatných prísad. Jeho príprava je pomerne jednoduchá, pretože je to nekvasené cesto, ktoré sa v ďalšom technologickom postupe upravuje iba lisovaním (valcovaním) a sušením. Celý proces prípravy, miesenia a lisovania cesta sa uskutočňuje v cestovinárskom lise pri tlaku od 8 do 12 MPa. Cesto na výrobu cestovín je tuhé, s výrazne nižším obsahom vody (29 až 32 %) ako bežné pekárske cestá. Čím je obsah vody nižší, tým jednoduchšie je sušenie cestovín.

Vymiesené cesto sa lisuje cez otvory matic, ktoré tvarujú cesto do požadovanej formy, podľa druhu cestoviny. Pod maticou sú umiestnené otáčajúce sa nože, ktoré režu vytvarované cestoviny na normovanú dĺžku.

Najdôležitejšou operáciou z hľadiska kvality a trvanlivosti výrobku je proces sušenia cestovín, ktorý sa uskutočňuje v troch stupňoch. Pri *osúšaní* sa výrobky zbavujú 1 až 2 % vlhkosti, pri *predsušení* sa odstráni 7 až 8 % vlhkosti a pri *sušení* je potrebné odstrániť ešte 6 až 7 % vlhkosti. Konečný obsah vlhkosti je potom 12,5 až 13 %. Celková doba sušenia pri bežne používanej teplote 50 až 55 °C je 6 až 12 hodín. Pre urýchlenie procesu sa využíva vysokoteplotné sušenie pri 70 až 85 °C, kedy sa čas sušenia skracuje na 5 až 10 hodín, podľa rozmerov cestoviny. Vysoké teploty sušenia (100 až 130 °C) skracujú proces sušenia na 2 až 5 hodín a súčasne ničia, resp. zabraňujú rozvoju niektorých mikroorganizmov. V poslednej dobe sa úspešne používa aj mikrovlnové sušenie, ktoré skracuje dobu sušenia z 8 hodín na 90 minút, pričom sa výrazne znižuje aj spotreba energie a prítomnosť baktérií. Správne zabalené a skladované cestoviny majú trvanlivosť 1 až 2 roky.

Výroba trvanlivého pečiva

Cereálne výrobky, ktoré sa od cukrárenských a pekárskych výrobkov odlišujú predovšetkým väčšou trvanlivosťou (2 mesiace a viac) zaraďujeme medzi trvanlivé pečivo a snack výrobky. Tieto výrobky zvyčajne okrem energetickej hodnoty nemajú väčší nutričný význam a slúžia hlavne ako rýchle občerstvenie.

Medzi tieto výrobky zaraďujeme sušienky, oblátky, krekery, perníky, piškóty, praclíky, sucháre, ale aj sypké cereálne zmesi (sušené obilné kaše, obilné vločky, müsli).

Základnou surovinou pri ich výrobe je pšeničná múka alebo zmesi múk s prídavkom ďalších surovín a prísad, napr. vody, tuku, mlieka, soli, sladidiel, vajec, droždia, farbív, ochucovadiel, enzýmových prípravkov a pod.

Škrobárstvo

Škrob je polysacharid, ktorý je možné v konečnom dôsledku odbúrať hydrolýzou až na monosacharid glukózu. Je to dôležitá rezervná látka rastlín, ktorá sa hromadí ako produkt asimilácie v niektorých rastlinných častiach, napr. v semenách, koreňoch alebo hl'uzach.

Podstatou škrobárstva teda nie je samotná syntéza škrobu, ale iba jeho získavanie, resp. izolácia z priemyselných plodín ako sú zemiaky, pšenica, kukurica a niektoré ďalšie.

Technologický postup získavania škrobu z ktorejkoľvek plodiny je v podstate rovnaký, z určitými rozdielmi hlavne v prvých troch častiach a pozostáva z nasledovných operácií:

- prijímanie, uskladnenie a čistenie suroviny,
- úprava suroviny pre následnú izoláciu škrobu,
- vlastná izolácia škrobu – vypieranie,
- rafinácia škrobu – čistenie,
- pedsúšanie, sušenie a konečná úprava suchého škrobu.

Základnou surovinou pre výrobu škrobu u nás sú hľuzy zemiakov. V celosvetovom hospodárstve je najdôležitejšou surovinou na výrobu škrobu kukurica a v menšej miere ďalšie druhy obilnín. Výroba škrobu zo zemiakov je v porovnaní s výrobou z obilnín pomerne jednoduchá, pretože škrobové zrná sa z roztrhaných buniek rozomletých zemiakových hľúz uvoľňujú pomerne ľahko, pri obilninách je potrebné najprv uvoľniť bielkovinu (glutén), ktorá obaľuje škrobové zrná a opatrne ju oddeliť.

Pri izolácii škrobu z buniek zemiakových hľúz sa musia roztrhať najprv bunkové steny, čo sa uskutočňuje v dezintegrátoroch – strúhadlách rôznej konštrukcie. Z rozomletých zemiakov sa uvoľňuje bunková šťava z rozrušených buniek, ktorá sa odstraňuje na odlučovačoch ako tzv. hľuzová voda a používa sa ako cenná surovina na výrobu krmív, prípadne na závlahy alebo hnojenie. Postrúhaná zemiaková masa – trenka postupuje na vlastné vypieranie škrobu v tzv. vypieracej stanici. V extraktoroch – vypieračoch sa trenka kontinuálne prepiera vodou a súčasne sa posúva k okraju, odkiaľ odpadáva vypratá trenka (vláknina) a cez kuželové sitá preteká surové škrobové mlieko. Vylisovaná a usušená vypratá vláknina sa používa na kŕmne účely.

Surové škrobové mlieko je vodná suspenzia škrobu a ďalších látok, ktoré v tomto prípade predstavujú nečistoty. Sú to rozpustné a nerozpustné látky, ako napr. jemná vláknina, ktorá prešla sitami, organické a anorganické látky zo zvyškov hľuzovej vody a drobné mechanické nečistoty, ktoré treba odstrániť. Čistenie – rafinácia surového škrobového mlieka sa uskutočňuje v rôznych separátoroch, rafinačných odstredivkách, rafinačných sitách, hydrocyklónoch a ďalších zariadeniach, ktoré využívajú sedimentáciu v gravitačnom alebo odstredivom poli. Po zahustení (pedsušení) na vákuových filtroch dostávame vlhký škrob, ktorý je treba dosušiť prúdiacim horúcim vzduchom s teplotou 140 až 160 °C.

V súčasnosti sa zo škrobu vyrába veľké množstvo rôznych výrobkov, medzi ktoré patria modifikované škroby, technické dextríny, glukózový a škrobový sirup a mnohé ďalšie. Odhaduje sa, že z celkovej produkcie škrobu sa 50 až 70 % použije na výrobu potravín a zvyšok sa uplatní v iných priemyselných odvetviach. V mliekarstve, pekárstve, konzervárstve, ale i pri výrobe cukrovínok sa využívajú predovšetkým modifikované škroby, hydrolyzáty škrobu a substituované škroby. Väčšinou pri výrobe potravín plnia úlohu stabilizátorov, zahusťovadiel alebo ako prísady viažuce vodu. Pri výrobe nápojov, sirupov a džemov sa využívajú ako náhrada sacharózy škrobové glukózovo-fruktózové sirupy, škrobové sirupy a maltodextríny nahrádzajú aj tuky pri výrobe nízkoenergetických potravín.

12.4.2 Technológia mlieka

Mliekarstvo je oblasť potravinárskeho priemyslu, ktorá sa zaoberá úpravou a spracovaním mlieka. Ide predovšetkým o mlieko kravské, hoci priemyselne sa spracováva aj mlieko iných druhov zvierat, napr. kozie, ovčie, byvolie a pod. Na rozdiel od ľudského materského mlieka, ktoré patrí medzi tzv. albumínové mlieka (podľa druhu prevládajúcej bielkoviny), patria spomenuté mlieka medzi tzv. kazeínové. Kravské mlieko obsahuje priemerne 87,3 % vody, 3,9 % tuku, 2,9 % kazeínu, 0,5 % albumínu a globulínu, 4,7 % laktózy, 0,7 % minerálnych látok. Okrem toho obsahuje ešte vitamíny, enzýmy, organické kyseliny a plynné zložky. Z fyzikálneho hľadiska ide o emulziu typu „olej vo vode“.

Nenahradiťnosť mlieka vo výžive človeka od dojčenského veku po celý život súvisí s jeho obsahom bielkovín (hlavne živočíšnych), tukov, sacharidov, ale aj esenciálnych aminokyselín, minerálnych látok a vitamínov. Mlieko predstavuje v našej strave jeden z najdôležitejších zdrojov vápnika a vitamínu B₂.

Podstata technologického spracovania mlieka spočíva v správnom ošetroení a úprave mlieka na priamu konzumáciu alebo na výrobu mliečnych výrobkov. Rozhodujúci vplyv na kvalitu mlieka má poľnohospodárska výroba. Už v tomto štádiu môže kvalitu mlieka ovplyvniť plemeno, výživa a zdravotný stav dojnice, ale predovšetkým dokonalá hygiena a sanitácia pri akejkoľvek manipulácii s mliekom.

Veľký sortiment mliekarských výrobkov možno rozdeliť do niekoľkých skupín:

- tekuté mliekarské výrobky – konzumné mlieko, smotana, jogurt, kefir, kyslé mlieko, acidofilné mlieko,
- maslo a mrazené smotanové výrobky,
- koncentrované a sušené výrobky – sušené a kondenzované mlieko, mliečne krmné zmesi.

Osobitné skupiny mliečnych výrobkov predstavuje dojčenská a detská výživa a syrárstvo.

12.4.2.1 Výroba konzumného mlieka

Spracovanie surového kravského mlieka na konzumné mlieko zahŕňa chladenie, čistenie, tepelné ošetroenie (pasterizácia, sterilizácia), prípadne úpravu tučnosti a homogenizáciu. Ešte v poľnohospodárskom závode sa musí vydojené mlieko schladiť na 2 až 8 °C, aby sa zabránilo rozmnožovaniu mikroorganizmov. Čistením sa v mliekarni odstránia drobné mechanické nečistoty v procese cedenia, filtrácie alebo pomocou moderných odstrediviek, na ktorých sa súčasne oddeľuje aj tuk. Obsah tuku v surovom mlieku je zvyčajne vyšší ako sa požaduje u mlieka konzumného, preto sa obsah tuku v surovine upravuje podľa noriem (egalizuje) na predpísané hodnoty (nízkotučené mlieko najmenej 0,5 %, polotučné 1,5 až 1,8 % a plnotučné najmenej 3,5 % tuku). Potrebný obsah tuku sa dosahuje jeho odoberaním pomocou odstrediviek alebo zmiešaním dvoch šarží mlieka s rôznym obsahom tuku. Základné ošetroenie mlieka sa uskutočňuje v procese pasterizácie, t. j. zahrievaním na teplotu nižšiu ako 100 °C. Zabezpečuje sa tým zdravotná neškodnosť mlieka a zvyšuje sa jeho trvanlivosť. V praxi sa uplatňujú viaceré pasterizačné postupy:

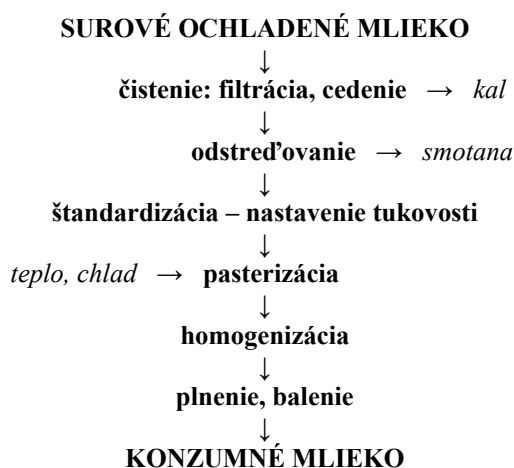
- dlhotrvajúca (nízka) pasterizácia – 63 až 65 °C po dobu 20 až 30 minút, používa sa iba výnimočne a obyčajne v malokapacitnom meradle,

- krátkotrvajúca (šetrná) pasterizácia – 68 až 74 °C po dobu 8 až 40 sekúnd, využíva sa hlavne pri syrárskom mlieku, pretože pri nej nedochádza k žiadnym stratám vitamínov,
- vysoká pasterizácia – 85 °C po dobu 8 až 15 sekúnd sa využíva pri výrobe konzumného mlieka. Tento pomerne vysoký ohrev znamená síce stratu asi 20 % vitamínov, ale zabezpečí usmrtenie 99,9 % choroboplodných zárodkov.

Pri výrobe trvanlivého mlieka sa používa sterilizácia, t. j. ultravysoký ohrev (UHT – Ultra High Temperature) na 135 až 150 °C po dobu 2 až 8 sekúnd.

Homogenizácia predstavuje záverečný proces spracovania konzumného mlieka pred samotným balením a distribúciou do obchodnej siete. Cieľom homogenizácie je zmenšenie priemeru tukových guľôčok pod hodnotu 2 µm, aby nedochádzalo k sedimentácii vrstvy tuku (smotany) na povrch mlieka. Tukové guľôčky, ktorých priemer je 0,5 až 20 µm, sa mechanicky rozbijú pretláčaním cez úzku štrbinu alebo dýzu pod tlakom 17,7 až 19,6 MPa. Homogenizáciou sa teda mení koloidný systém mlieka, čo ovplyvňuje nielen spomalenie tvorby vrstvy smotany, ale aj vytváranie plnšej chuti a väčšej belosti mlieka, zvyšovanie viskozity mlieka, znižovanie rizika oxidácie mliečneho tuku atď.

Schéma technológie spracovania mlieka:



Nad balením mlieka do tradičných sklenených fliaš prevláda dnes balenie do nenávrtných obalov z laminovaného papiera, polyetylénu alebo polypropylénu. Pri týchto druhoch baliaceho materiálu je možné zabezpečiť sterilitu balenia, a teda aj zabrániť rekontaminácii sterilne vyrobených mliečnych produktov. Baliaci materiál sa do mliekarne dopravuje v kotúčoch a pred použitím sa zbaví zárodkov chemicko-termickým postupom, t. j. prepláchne sa peroxidom vodíka (25 až 30 % roztokom) a vysuší horúcim vzduchom (pri 200 °C). Súčasne sa pás baliaceho materiálu sformuje do tvaru hadice, čím sa dosiahne, že vnútro hadice sa už nedostane do kontaktu so vzduchom alebo inými zdrojmi baktérií a nemôže sa kontaminovať.

12.4.2.2 Výroba fermentovaných mliečnych výrobkov

Malú trvanlivosť čerstvého mlieka možno predĺžiť viacerými spôsobmi. K biologickým metódam predlžovania trvanlivosti mlieka patrí jeho spontánne kysnutie. Kysnutie

mlieka spôsobujú mikroorganizmy, ktoré sú schopné prežívať v kyslom prostredí a dokážu využiť laktózu ako zdroj uhlíka. Výroba kyslého mlieka je taká stará, ako získavanie a spracovanie samotného mlieka. Výberom vhodných mikroorganizmov a štandardizáciou ich kultúr sa zabezpečuje výroba typických kyslomliečnych výrobkov. Baktérie používané pri tejto výrobe neohrozujú zdravie človeka, práve naopak, často pôsobia na ľudský organizmus blahodarne.

Kyslé mlieko sa vyrába zaočkovaním smotanovou kultúrou zloženou zo *Streptococcus lactis* a *Streptococcus cremoris*. Mliečna zmes ošetrovaná bežným mliekarským spôsobom a so štandardizovaným obsahom tuku (polotučné kyslé mlieko 2 %, plnotučné kyslé mlieko 3,5 %) sa pasterizuje, ochladí na 20 °C a zaočkuje mikrobiologickou kultúrou. Je výhodné zaočkované mlieko ihneď plniť a nechať ho dozrieť v uzatvorenom spotrebiteľskom obale.

Acidofilné mlieko je kyslomliečny výrobok s obsahom *Lactobacillus acidophilus*, ktorý má vysoko cenené dieteticko-liečebné účinky. Plnotučné acidofilné mlieko obsahuje 3,6 % tuku a jeho titračná kyslosť sa má pohybovať od 87 do 125 mmol·l⁻¹. Podobne aj výrobky s obsahom *Bifidobacterium bifidum*, ktoré je súčasťou normálnej ľudskej mikroflóry a má tiež dieteticko-liečebné účinky, sa v poslednej dobe stali spotrebiteľsky veľmi zaujímavé. Typickým príkladom tejto skupiny výrobkov je *Biokys*.

Kyslomliečny výrobok *kefir* obsahuje 2 alebo 3,5 % tuku a jeho titračná kyslosť je 95 mmol·l⁻¹ (pH = 4,55). Na zaočkovanie sa používajú zmesové kultúry z kmeňov *Lactobacillus lactis*, *Lactobacillus casei*, *Streptococcus lactis* a tiež kvasinky skvasujúce laktózu, t. j. *Candida kefir*, *Kluyveromyces lactis*. Okrem toho sa pridávajú aj baktérie mliečneho kvasenia *Lactobacillus bulgaricus*, baktérie octového kvasenia alebo leukonostoky na tvorbu arómy. Pri výrobe kefirového mlieka sa ošetrované štandardizované mlieko homogenizuje, pasterizuje 20 s pri 95 °C a ochladí na očkovaciu teplotu 20 °C. Napustí sa do zrecích tankov, kde sa naočkuje 3 % kefirovej kultúry a nechá sa zrieť 16 hodín. Keď sa dosiahne požadovaná titračná kyslosť, plní sa do obalov a rýchlo sa ochladzuje na teplotu 10 °C.

Na výrobu *jogurtu* sa používa zahustené mlieko, do ktorého sa pridáva zmes mikrobiologických kultúr *Lactobacillus bulgaricus* a *Streptococcus thermophilus*, ktoré vytvárajú kyselinu mliečnu (viac ako 1 %). Tieto kultúry sa nepripravujú priamo v závode, ale sa nakupujú hlboko zmrazené a lyofilizované. Čistý prírodný jogurt sa už dnes vyrába iba v menšom množstve, na trhu prevládajú obľúbenejšie jogurtové výrobky, predovšetkým ovocný jogurt.

12.4.2.3 Výroba nefermentovaných mliečnych výrobkov

Smotana sa získava súčasne so spracovaním mlieka, t. j. pri jeho odstredovaní. Do obchodnej siete sa dodáva vo viacerých druhoch, podľa obsahu tuku. Sladká smotana určená na priamu konzumáciu obsahuje 10 až 18 % tuku, je pasterizovaná, na predĺženie trvanlivosti je možné použiť aj UHT ohrev. Smotana do kávy obsahuje 10 % tuku a je ošetrovaná sterilizáciou v obale, resp. UHT ohrevom, vzhľadom na to, že sa požaduje jej dlhá trvanlivosť. Šľahačková smotana má obsah tuku 30 až 40 % a v prípade výroby trvanlivého výrobku sa ošetruje UHT ohrevom a homogenizáciou. Šľahačková smotana sa musí vyznačovať dobrou šľahateľnosťou a stabilitou peny, čo do značnej miery závisí od obsahu tuku, ale aj fosfolipidov a bielkovín, ktoré uľahčujú tvorbu peny. Preto sa do smotany pridáva práškový emar (fosfolipidy) a srvátka (bielkoviny). Kyslá pochúťková smotana sa vyrába pomocou prídavku kyseliny mliečnej (750 mmol·l⁻¹) a obsahuje 12 až 16 % tuku.

Maslo je energeticky bohatá zložka ľudskej výživy s vysokým obsahom fyziologicky účinných a biologicky potrebných látok. Pod pojmom maslo sa rozumie výrobok, ktorý obsahuje minimálne 80 % mliečneho tuku. Obsah vody nemá prekročiť viac ako 16 % a obsah netukov (laktóza, bielkoviny, minerálne látky) sa pohybuje okolo 2 %. Maslo je bohatým zdrojom karoténov, ale aj lipofilných vitamínov (vitamínov rozpustných v tukoch) A, E, K a D, obsahuje nenasýtené mastné kyseliny (linolová, linolénová, arachidónová), ale aj pomerne vysoký obsah cholesterolu (240 mg v 100 g). Surovinou na výrobu masla je kyslá smotana s obsahom tuku 30 až 45 %. Smotana sa po odstredení, pasterizácii, odplynení a ochladení podrobí najskôr fyzikálnemu (zmena viskozity), potom biologicko-chemickému dozrievaniu (zmena pH). Kyslá smotana na výrobu masla sa vyrába pomocou kultúry vybraných mliečnych baktérií, ktoré produkujú kyselinu mliečnu a aromatické látky. Tradičným spôsobom výroby masla je jeho stĺkanie (mútenie) v zmaselňovači – v horizontálnom stĺkacom valci. Pri stĺkaní masla sa tukové kvapôčky nachádzajúce sa v smotane zhlukujú do hrudiek. Zo smotany sa oddelí maslo, teda z emulzie tuku vo vode vzniká emulzia typu „voda v oleji“ a oddelí sa cmar, ktorý je vedľajším produktom výroby masla. Dôležitým parametrom výroby je optimálna teplota, ktorá je v zime 10 a v lete 13 °C. To znamená, že stĺkací valec treba chlaďť, čím sa zvyšuje viskozita smotany. Takto pripravené maslo sa balí do obalov, ktoré nesmú prepúšťať vodu, plyny, tuk ani ultrafialové žiarenie. Najvhodnejšia je preto hliníková fólia alebo tégly z plastu. Dnes sa vyrába aj nízkoenergetické maslo, t. j. maslo so zníženým obsahom tuku (od 41 do 61 %). V anglosaských a škandinávskych krajinách sa s obľubou konzumuje aj solené maslo, ktoré obsahuje 1 až 2,5 % NaCl. Zvýšený obsah soli výrazne zvyšuje aj mikrobiologickú trvanlivosť výrobku. Výrobky, v ktorých je časť mliečneho tuku nahradená rastlinným tukom alebo olejom (slnečnicovým, sójovým, podzemnicovým) sa nazývajú emulgované tuky. Takéto „maslo“ je ľahšie roztierateľné aj lacnejšie.

Cmar, vedľajší produkt výroby masla, predstavuje z hľadiska výživy významnú surovinu s dôležitými dietetickými a funkčnými vlastnosťami. Dietetický význam cmaru spočíva vo zvýšenom obsahu fosfolipidov, lipoproteínov, voľných mastných kyselín a ďalších zložiek, ktoré majú pôvod v mlieku. Hlavne zvýšený obsah esenciálnych mastných kyselín robí z cmaru významnú surovinu na výrobu zakysaných mliečnych výrobkov, niektorých druhov syrov, šľahaného a konzumného cmaru. Cmar, či už v čerstvom stave alebo sušený, má výborné emulgačné a stabilizačné účinky, pre ktoré sa využíva v rôznych výrobných potravinárskeho priemyslu, napr. pri výrobe mrazených smotanových krémov, mliečnych pien, ale aj v pekárstve a pri výrobe sušených mliečnych kŕmnych zmesí.

Mrazené smotanové krémy sú zmrzliny, ktoré sa získavajú našľahaním a zmrazením zmesi mliečneho tuku zo smotany alebo masla, mliečnej beztukovej sušiny, cukru, chuťových a aromatických látok, emulgátorov a stabilizátorov. Základná zmes sa najprv pasterizuje, homogenizuje a chladí. Potom sa nechá zrieť po dobu 4 až 20 hodín, čo závisí od druhu použitého stabilizátora. Zmes sa zmrazuje v špeciálnych výrobníkoch, odkiaľ vychádza pri teplote –7 °C. V obaloch sa stužuje pri –18 °C. Výrobky s držadlom (nanuky) sa zmrazujú vo formách chladených soľankou na –40 °C a prípadne namáčajú do polevovej čokolády zohriatej na 40 °C.

Koncentrované (zahustené) mliečne výrobky sa vyznačujú vyššou sušinou a zaradiujeme k nim dva hlavné výrobky – sladené a nesladené zahustené (kondenzované) mlieko. Tieto výrobky sa vyznačujú veľkou trvanlivosťou, čo umožňuje vytváranie rezervy v období zvýšenej produkcie mlieka a použitie v období nedostatočnej produkcie. Zahusťovanie na požadovaný obsah sušiny sa uskutočňuje v odparkách a v poslednej dobe sa ustupuje od plechových obalov, ktoré sa nahrádzajú plastovými téglymi alebo kartónom.

Nesladené zahustené mlieko sa vyrába v dvoch druhoch – s obsahom sušiny 26 % a tuku 8 % a s obsahom sušiny 31 % a tuku 9,1 %. Zahusťovanie sa robí vo vákuových odparkách a produkt sa plní do plechoviek, ktoré sa po uzavretí sterilizujú 15 minút v autokláve pri teplote 120 °C. *Sladené zahustené mlieko* obsahuje 42,5 % sacharózy a nemusí sa sterilizovať, keďže vysoká koncentrácia cukru nie je vhodným prostredím pre rozmnožovanie mikroorganizmov.

Sušené mliečne výrobky predstavujú širokú bázu výrobkov od mlieka rôznej tukovosti, cez sušenú smotanu, srvátku, cmar, sušené mliečne kávové a ovocné nápoje, sušené maslo, syry, rôzne aditíva na báze mlieka pre pekárske účely, až po mliečne zmesi pre výkrm teliat. Technologické spracovanie týchto výrobkov vyžaduje kvalitné mlieko, vyčistené a pasterizované, s upravenou tukovosťou a tepelne ošetrované pri teplote 105 až 110 °C. Pri týchto teplotách sa zabezpečí inaktivácia lipolytických enzýmov (enzýmov rozkladajúcich lipidy), a tým sa zvýši trvanlivosť výrobku. Pred samotným sušením sa mlieko zahusťuje v odparkách a nakoniec sa zahustené mlieko suší rozprašovaním (atomizáciou) cez rozprašovacie dýzy alebo cez rozprašovacie odstredivkové kotúče v sušiacich komorách.

Zo sušených mliečnych výrobkov má špecifické postavenie *dojčenská a detská výživa*. Základnými výrobkami v tejto oblasti sú sušené plnotučné mlieko, mliečne kaše, dietetické výrobky a pod. Sušené *adaptované mlieko* je kravské mlieko s prídavkom laktózy a čiastočným nahradením mliečneho tuku rastlinným olejom (čím sa dodajú nenasýtené mastné kyseliny), so zníženým obsahom celkových bielkovín a minerálnych látok, obohatené vitamínmi a železom. Výsledný výrobok sa homogenizuje a tepelne ošetrí UHT ohrevom z dôvodu výnimočných hygienických požiadaviek. Účelom adaptácie (humanizácie) je dosiahnutie takého zloženia kravského mlieka, aby sa čo najviac podobalo humánnemu materskému mlieku. Pre liečebnú dojčenskú výživu sa vyrábajú polotučné sušené mlieka, ktoré sa používajú pri hnačkových ochoreniach a pri ochoreniach, pri ktorých je potrebné obmedziť obsah tuku v strave detí.

12.4.2.4 Výroba syrov

Syry predstavujú tradičný výrobok, ktorý človek vyrába už celé storočia. Je to vlastne bielkovinový koncentrát mlieka, ktorý získame odstránením tekutiny (srvátky). Pôsobením enzýmov alebo zmenou pH (okyslením) sa sušina mlieka, t. j. predovšetkým bielkoviny (kazeín) a mliečny tuk, skoaguluje, a tým sa oddelí od vody. Srvátkou sa odstráni aj podstatná časť mliečneho cukru, vo vode rozpustné vitamíny a minerálne látky a tiež rozpustné srvátkové bielkoviny. Pri spracovaní mlieka na syry sa teda koncentrujú nutrične najcennejšie zložky mlieka v syre a súčasne sa značne zvýši trvanlivosť výrobku. Technológia výroby rôznych druhov syrov je však proces zložitý, zahŕňajúci celý rad krokov, procesov a biochemických reakcií a premien.

Základné delenie syrov je na *prírodné* a *topené syry*. Prírodné syry sa ďalej delia na *sladké* (sem patria všetky čerstvé, mäkké, tvrdé, plesňové syry) a *kyslé* (sem patrí tvaroh, olomoucké tvarôžky a rôzne termizované výrobky). Samostatnú skupinu tvoria topené (tavené) syry, ktorých hlavnou výhodou je, že umožňujú spracovanie syrov, ktoré sú chuťovo bezchybné, ale vzhľadom nevyhovujú danému typu. Ďalšou výhodou je, že vďaka tepelnému ošetrovaniu sa vyznačujú zvýšenou trvanlivosťou.

Základnou surovinou pri výrobe syrov je kvalitné kravské mlieko, ale používa sa aj kozie a ovčie mlieko na výrobu kozieho a ovčieho syra. Požiadavky na kvalitu mlieka pri tejto výrobe sú značné, vzhľadom na to, že chemické zloženie mlieka má rozhodujúci vplyv na zloženie syra a výťažnosť výroby. Pomer obsahu tuku a kazeínu v mlieku rozhoduje o obsahu

tuku v sušine syra, prítomnosť vápenatých iónov je nevyhnutná pre dobrú enzýmovú zrážateľnosť (syrenie) mlieka a pod.

Výroba sladkých syrov

Naše technologické postupy povoľujú použitie iba pasterizovaného mlieka, čím sa zabezpečuje zdravotná neškodnosť suroviny. Nasleduje baktofugácia, čo je proces, pri ktorom sa odstredivou silou odstraňujú spórotvorné baktérie. Mlieko sa následne štandardizuje a homogenizuje. Štandardizáciou sa zabezpečuje stály pomer tuku a bielkovín, aby sa dosiahol požadovaný obsah tuku v sušine konečného výrobku, homogenizácia sa používa pri výrobe niektorých čerstvých syrov. Do syrárskeho mlieka sa môžu ešte pridávať rôzne aditíva, podľa druhu konečného výrobku. Podmienkou správnej tvorby ôk (napr. u ementálu) je prídavok termofilných baktérii (*Lactobacillus lactis*, *Lactobacillus helveticus*, *Streptococcus thermophilus*), pri výrobe plesňových syrov zohrávajú dôležitú úlohu plesne (*Penicillium roqueforti*, *Penicillium camamberti*, *Penicillium candidum*), na zlepšenie farby niektorých syrov sa pridáva syrárska farba *anato* (extrakt z rastliny *Bixa orellana*) alebo karotén, na ochutenie sa používajú rôzne druhy korenia, zeleniny, bylín a orechov.

Základným procesom pri výrobe syrov je zrážanie syroviny. Môže sa uskutočniť pomocou zníženia hodnoty pH kyselinou mliečnou, ktorá vzniká priamo v mlieku z laktózy v dôsledku činnosti mliečnych baktérií, alebo prídavkom kyseliny octovej, citrónovej prípadne chlorovodíkovej. V tomto prípade hovoríme o tzv. *kyslom zrážaní*. Druhý spôsob zrážania sa uskutočňuje pomocou prídavku *syridla*, čo je enzýmový extrakt získaný z ťelacích žalúdkov. Aktívnou zložkou syridla je enzým chymozín. V tomto prípade ide o fyzikálno-chemický proces, pri ktorom dochádza k premene rozpustného kazeinátu vápenatého na nerozpustný parakazeinát vápenatý. Opísanými postupmi získavame zrazeninu (syrovinu), tuhú gélovitú hmotu, ktorá sa oddelí od srvátky a ďalej upravuje krájaním, drobením na zrno, prípadne dohrievaním a dosušaním, ktoré slúžia na dokonalejšie odstránenie zvyškov srvátky. Syrovina sa potom formuje alebo lisuje, solí a nakoniec sa prenáša do zrecích pivníc. Okrem nezrejúcich syrov, ktoré sa konzumujú v čerstvom stave, všetky ostatné druhy prechádzajú procesom zrenia. V procese zrenia dochádza k mikrobiologickým a enzymatickým zmenám, pri ktorých syr získava typický vzhľad, konzistenciu, chuť, vôňu a zloženie. Mäkké syry zrejú krátko (1 až 2 týždne), tvrdé dlhšie (5 až 6 mesiacov). Taliansky syr Parmezán zreje 1 až 2 roky. Konečná úprava hotových výrobkov spočíva v správnom zabalení a uskladnení pri teplote 4 až 6 °C.

Špecifické pravidlá platia pre balenie tvrdých syrov. Okrem spotrebiteľského obalu sa pri balení syrov uplatňuje aj priamy obal a prepravný obal.

Pod *priamym obalom* rozumieme materiál pokrývajúci celý povrch jedného syra alebo jedného výrezu syra, do ktorého sa syr zabalí hneď po výrobe alebo pred expedíciou do obchodnej siete. Ide o materiály, ktoré chránia syr pred vonkajšími vplyvmi, sú zdravotne neškodné a neovplyvňujú senzorické vlastnosti zabaleného syra. Najčastejšie používané materiály na priamy obal sú:

- plastické fólie a náterové hmoty,
- syrárske vosky a parafíny,
- celofán,
- pergamen a jeho náhrada,
- sulfátový baliaci papier.

Prepravný obal slúži na prepravu jedného alebo viacerých kusov syrov nezabalených alebo zabalených v priamom obale. Hmotnosť takéhoto obalu je maximálne 15 kg.

Spotrebiteľský obal poskytuje zákazníkovi predajca priamo v predajni a ide najčastejšie o polyetylénovú fóliu alebo náhradu pergamenu.

Schéma technologického postupu výroby sladkých syrov:



Výroba kyslých syrov

Kyslé syry sa získavajú zrážaním mlieka okysleného baktériami mliečneho kvasenia alebo priamo kyselinami. Týmto spôsobom sa získavajú tvarohy, ktoré sa buď priamo konzumujú, alebo sú určené na ďalšie spracovanie.

Tvarohy určené na konzumáciu sa miešajú s prísadami ako je kuchynská soľ, zrecie soli (uhličitan vápenatý, hydrogenuhličitan sodný), korenie. Nechajú sa jeden deň zrieť, jemne sa rozomelú a balia. Tvarohy určené ako surovina alebo medziprodukt na ďalšie spracovanie sa využívajú pri výrobe termizovaných výrobkov.

Tvarôžkárske tvarohy sa získava z pasterizovaného mlieka zakvaseného pomocou 1 až 2 % smotanového zákvasu po 24 hodinovom zrení pri teplote 22 až 28 °C. Po dosiahnutí primeranej kyslosti srvátky sa zrazenina zohreje na 35 až 42 °C, premieša, lisuje a melie. Vychladí sa a uskladní pri teplote 10 °C. V tejto podobe slúži ako surovina pre výrobu Olomouckých tvarôžkov. Jeden až dva týždne skladovaný tvaroh upravený prídavkom 3 až 4,5 % kuchynskej soli sa pomelie na valcových mlynoch a pomocou automatických formovacích zariadení sa z neho tvarujú tvarôžky – „koláčiky“ o priemere 45 až 55 mm s výškou 8 až 12 mm. Tvarôžky sa sušia pri teplote 25 až 40 °C a po osušení zrejú pri teplote 18 až 22 °C po dobu 4 až 8 dní.

Teplné ošetrovanie, tzv. termizácia tvarohu, je šetrné zohriatie tvarohu cez stenu pasterizátora, po ktorom nasleduje okamžité aseptické chladenie a balenie výrobku. Aby sa zabránilo dehydratačným zmenám v termizovanom tvarohu, pridávajú sa prírodné stabilizátory ako škrob, agar, želatína, pektín, múčky zo svätéhojanskeho chleba, karagén, rastlinné gúmy a pod. Asepticky zabalený termizovaný výrobok nepodlieha kysnutiu a jeho trvanlivosť je niekoľko týždňov.

Výroba topených syrov

Topené syry sú výrobky získavané pomocou tepla, topiacich solí, prípadne iných mliečnych výrobkov alebo poživatín. Význam výroby topených syrov spočíva vo viacerých faktoroch:

- zhodnotenie syrov, ktoré sú chuťovo bezchybné, ale vzhľadom nezodpovedajú danému druhu,
- zvýšenie trvanlivosti tepelným opracovaním,
- miešaním rôznych druhov syrov sa získavajú chuťové a konzistenčné obmeny výrobkov,
- ľahká obmena tvaru výrobku a obalu bez zmien v technologickom postupe výroby,
- možnosť prídavku rôznych poživatín (zelenina, mäso, ovocie, ryby, víno, šľavy), a tým dosiahnutie veľkého počtu rôznych chuťových variantov a kombinácií,
- možnosť obohatenia výrobku netradičnými rastlinnými a živočíšnymi bielkovinami (srvátka, cmar, tvaroh, sušené mlieko, droždie, vajcia), a tým zvýšenia ich výživovej hodnoty.

Výroba topených syrov pozostáva z nasledovných základných operácií: príprava suroviny, topenie, balenie a chladenie.

Základnými surovinami sú syry a topiace soli. Pôvodne sa pre prax využívali syry, ktoré svojim zložením a chuťou síce zodpovedali svojmu druhu, ale vzhľadovo boli menej hodnotné. V súčasnosti je však spotrebiteľská požiadavka na tento druh výrobkov taká veľká, že topiarne si nechávajú vyrábať syry špeciálne na tento účel v zmluvných syrárňach. Topiace soli sú soli kyseliny mliečnej, citrónovej, trihydrogenfosforečnej, tetrahydrogendifosforečnej a polyfosforečných kyselín, ktoré sa používajú v zmesiach v množstve do 4 %. Spôsobujú napučiavanie a emulgovanie bielkovín, čím sa zabraňuje vzájomnému oddeľovaniu bielkovín, vody a tuku po ochladení výrobku.

Príprava suroviny spočíva v rezaní na rezačke a v dôkladnom pomletí a premiešaní syrovej suroviny. Najlepšie zmesi sa získavajú premiešaním prírodných syrov s rôznym stupňom zrelosti, pretože vtedy nadobúda syrová surovina najlepšie topiace vlastnosti.

Najdôležitejšou fázou výrobného postupu je topenie, pri ktorom rozhoduje správna teplota, časový priebeh ohrevu a spôsob a rýchlosť miešania. Topenie sa uskutočňuje v duplikátore, v ktorom sa syrová kaša zohrieva parou. Teplota topenia sa pohybuje od 90 °C (plátky) po 130 °C (roztierateľné druhy). Miešanie s frekvenciou 60 až 150 otáčok za minútu trvá približne 5 minút, pokým sa hmota nestane homogénnou. Nadbytočná voda sa odstráni pomocou zníženého tlaku. Dĺžka pôsobenia teploty ovplyvňuje farbu a arómu – čím kratšie pôsobí teplo, tým viac sa zachováva svetlá farba a pôvodná aróma. Koreniny a iné prísady sa pridávajú hneď po topení, ale premiešanie trvá iba krátko (1 až 2 minúty), pretože niektoré prísady sú tepelne citlivé.

Homogenizácia a chladenie sú záverečné operácie, cieľom ktorých je spevnenie štruktúry a stuhnutie syrovej hmoty. Plátkové syry sa vyrábajú naliatím hmoty na chladený valec alebo pás a po primeranom stuhnutí sa hmota krája na pásy a plátky. Roztierateľné druhy sa formujú do požadovaného tvaru a balia najčastejšie do obojstranne impregnovanej hliníkovej fólie alebo sa plnia do rôzne tvarovaných plastových misiek a téglikov.

Kazeín a kazeináty majú v súčasnej potravinárskej výrobe široké uplatnenie pri výrobe bielkovinami obohateného pečiva, cestovín, nápojov, pri výrobe bielkovinových koncentrátov, na stabilizáciu mäsových výrobkov a omáčok, pri príprave šľahaných hmôt a mrazených pokrmov. Kazeín je hlavnou zložkou mliečnych bielkovín. Z celkového obsahu mliečnych bielkovín (3,5 %) tvorí kazeín až 2,8 % a zvyšok predstavujú srvátkové bielkoviny.

Podľa spôsobu zrážania rozlišujeme kyslý a sladký kazeín. Pri výrobe kyslého kazeínu sa na zrážanie odstredeného mlieka používa kyselina. Hrubozrnná zrazenina kazeínu sa oddelí od srvátky mechanicky, odstredí sa a vysuší vo fluidnej sušiarňi pri 100 °C. Usušený kazeín sa ešte pomelie a rozdelí na frakcie podľa veľkosti. Sladký kazeín sa získava zrážaním mlieka syridlom. Získaná syrovina sa drobí a zohrieva na 65 °C. Postup ďalšieho spracovania je podobný ako u kyslého kazeínu. Kazeináty sa vyrábajú spracovaním kazeínu so sodnými, draselnými alebo vápenatými zlúčeninami kyseliny uhličitej alebo citrónovej. Na rozdiel od kazeínu sú kazeináty rozpustné vo vode, čo umožňuje ich použitie pri výrobe potravín obohatených bielkovinami.

Srvátka vznikajúca pri výrobe syrov a tvarohu ako vedľajší produkt bola v minulosti považovaná za viac-menej odpad, ktorý sa používal ako potravinu iba v čase núdze. Vzhľadom na to, že srvátka obsahuje ešte asi polovicu sušiny pôvodného mlieka, je v dnešnej potravinárskej výrobe považovaná za významnú surovinu, ktorá výrazne zlepšuje ekonomiku spracovania a výroby syrov. Srvátka sa najčastejšie využíva ako tekuté, zahustené alebo sušené krmivo. Pre ľudskú výživu sa môže čiastočne použiť pri výrobe nápojov, pečiva, cukroviniek alebo syrov. Neupravená srvátka sa používa aj ako fermentačné médium na výrobu etanolu, kyseliny mliečnej alebo biomasy. Významné sú aj produkty, ktoré sa získajú úpravou srvátky napr. demineralizáciou. Demineralizovaná srvátka je súčasťou dojčenskej výživy, používa sa pri výrobe diétnych potravín, ďalej v pekárstve, cukrárenstve a mäsovej výrobe. Najcennejšou zložkou srvátky sú jej bielkoviny, ktoré sa získavajú ultrafiltráciou a používajú sa pri výrobe dojčenskej výživy a výživy pre športovcov. V sušine srvátky sa nachádza 4 až 5 % laktózy, ktorá sa zo srvátky získava ako produkt s vysokou čistotou vhodný do dojčenskej výživy, ako tabletovací prostriedok pre farmáciu, zložka fermentačných médií napr. pri výrobe antibiotík, v cukrárenskej výrobe a pod.

12.4.3 Technológia mäsa

Mäso predstavuje jednu zo základných zložiek výživy z dôvodu vysokého obsahu nutrične hodnotných bielkovín, ale aj tukov s obsahom nasýtených mastných kyselín, vitamínov (predovšetkým skupiny B) a niektorých minerálnych látok (horčík, vápnik, draslík, železo, zinok), ktoré plnia špecifické funkcie v metabolizme ľudského organizmu.

Pod pojem mäso zahrňujeme všetky časti živočíšnych tiel, vrátane rýb a bezstavovcov, ktoré sú vhodné pre ľudskú výživu v upravenej forme alebo v čerstvom stave. Na základe takto chápaného pojmu patria k mäsu aj živočíšne tuky, krv, vnútornosti, koža a mäsové výrobky. V užšom slova zmysle pod mäsom rozumieme samotnú svalovinu (svalové tkanivo) spolu s prerasteným tukom, cievami, väzivom a inými súčasťami.

12.4.3.1 Technológia jatočných zvierat

Technológia jatočných zvierat zahŕňa priemyselné spracovanie hovädzieho dobytku, ošípaných, oviec, kôz a koní. U nás sa v najväčšej miere spracováva hovädzí dobytok a ošípané, ostatné druhy jatočných zvierat predstavujú z hľadiska spracovania iba malé percento. Z hovädzieho dobytku sa na jatočnú výrobu dodávajú výkrmové býky s hmotnosťou do 600 kg, kravy a jalovice. Jatočné ošípané určené na spracovanie sú na základe spotrebiteľských požiadaviek a požiadaviek racionálnej výživy najvhodnejšie so živou hmotnosťou do 110 kg.

Zvieratá sa privádzajú do spracovateľského závodu na motorových vozidlách, pričom môžu byť vystavené rôznym stresovým situáciám. Mäso stresovaných zvierat je po porážke odlišné od mäsa pokojných zvierat, a preto sa zvyčajne zvieratá v závode ustajňujú na niekoľko hodín, aby sa upokojili. Pri bravčovom mäse sa takéto pozmenené mäso označuje ako PSE (pale, soft, exudativ – bledé, mäkké, vodnaté) alebo DFD (dark, firm, dry – tmavé, tuhé, suché).

Prvou výrobnou fázou jatočného opracovania zvierat je *usmrtenie – porážka* s následnou úpravou tiel jatočných zvierat k ďalšiemu spracovaniu. Súčasťou tejto fázy spracovania je, okrem dôkladnej veterinárnej prehliadky každého jednotlivého kusa zvieratá, aj chladiarenské uskladnenie, počas ktorého dochádza k potrebným posmrtným zmenám v mäse. Tieto posmrtné zmeny, nazývané *zrenie* mäsa, vznikajú v dôsledku zmeny metabolismu svalového tkaniva. V svalovom tkanive prebiehajú naďalej biochemické procesy, ale vznikajúce produkty látkovej premeny už nemôžu byť odvádzané prerušeným krvným obehom, a tak sa hromadia až do vyčerpania všetkých látok poskytujúcich energiu. V procese zrenia tak dochádza ku zmenám vlastností mäsa, ktoré sa prejavia napr. väčšou schopnosťou viazať vodu, a teda zvýraznením šťavnatosti a krehkosti. Zníženie hodnoty pH mäsa obmedzuje rast a činnosť mikroorganizmov, a tým zvyšuje jeho trvanlivosť. Počas zrenia bielkoviny prítomné v mäse napučievajú, stávajú sa stráviteľnejšími. Celý proces zrenia, ktorý trvá 3 – 4 dni, vedie k tomu, že mäso stráca charakteristický zápach, nadobúda typickú mäsovú vôňu a je vhodné na spracovanie na výrobky alebo kuchynskú úpravu.

Pri porážke sa súčasne získavajú aj vedľajšie produkty (napr. tuk, krv, vnútornosti, koža, rohovina, kosti), ktoré majú významné využitie. *Tuky* získané ako vedľajší produkt spracovania mäsa majú uplatnenie buď priamo v mäsovej výrobe alebo slúžia ako surovina pre tukový priemysel. *Krv* sa používa na potravinárske účely, na výrobu krmív alebo na technické účely. *Vnútornosti* považujeme za požívateľné časti tiel jatočných zvierat, ktoré však nerátame k mäsu a vzhľadom na ich nižšiu trvanlivosť sa čo najskôr spracovávajú na výrobky alebo distribuujú do maloobchodnej siete. Významnou surovinou pre farmaceutický priemysel sú *žľazy a výlučky* jatočných zvierat (hypofýza, pankreas, miecha, nadobličky, žľ. atď.), ktorý ich využíva pri výrobe liekov a enzymatických prípravkov. Črevá a ďalšie časti tráviacich ciest (od žalúdka až po konečník) sa po príslušnom opracovaní a zakonzervovaní (solením alebo sušením) používajú pri výrobe hlavne varených a pečených mäsových výrobkov. Kože sú základnou surovinou pre kožiarsky priemysel, ale využívajú sa aj priamo pri výrobe mäsových výrobkov (bravčové kože). *Kosti* sa v mäsovom priemysle delia na výsekové, predávané v obchodnej sieti a používané na výrobu bielkovinových vývarov a technické, používané pri rôznych iných výrobách. Z kostí sa získava kostný tuk, používaný v kozmetickom priemysle, používajú sa pri výrobe želatíny, kŕmnych múčok, hnojív. *Rohovina* sa využíva pri výrobe bielkovinových hydrolyzátov (produkty čiastočnej alebo úplnej hydrolýzy bielkovín, ktoré majú využitie v lekárstve, kde sa môžu použiť pri bielkovinovej podvýžive a potravinárstve ako koreniace prípravky na zlepšenie chuti, prípadne obohatenie pokrmov), kŕmnych zmesí prípadne rezbárskych výrobkov. Štetiny a vlasy zvierat sa môžu využiť napr. v kefarstve, aj keď v dnešnej dobe s rozvojom výroby plastov stratili čiastočne pri tejto výrobe na význame.

V ďalšej fáze mäso postupuje na *rozcibku*. Pod pojmom rozčibka rozumieme delenie hovädzích štvrtí, resp. bravčových polovičiek na menšie kusy a ich súčasnú úpravu, t. j. vykostonie, odblanenie, odstránenie šliach a chrupaviek, prípadne tuku a pod. V tomto výrobnom procese sa mäso opracováva tromi spôsobmi, podľa toho, na aký účel je určené. *Výsekové* mäso je rozdelené na jednotlivé anatomické časti, pretože je určené do bežnej obchodnej siete. Menej podrobne je rozdelené mäso *výrobné*, určené na spracovanie na

mäsové výrobky. Mäso *pre mraziarne*, určené na dlhodobé skladovanie, sa často ponecháva vo forme štvrtí, resp. polovičiek.

História mäsovej výroby je veľmi stará, aj keď v jej počiatkoch išlo iba o solenie mäsa, prípadne jeho drobenie a miešanie s bylinami. V dnešnej dobe predstavuje najpočetnejšiu skupinu výrobkov (spolu s cukrovinkami) v rámci potravinárskeho priemyslu.

Mäsová výroba, t. j. spracovanie mäsa na rôzne druhy výrobkov varených, údených, solených, pečených, sterilizovaných a pod., je v súčasnosti najrozsiahlejšou a najzložitejšou výrobou zahŕňajúcou veľký počet výrobných operácií a postupov. Výsledkom sú najrozličnejšie druhy salám, klobás, údených mias a iných mäsových výrobkov.

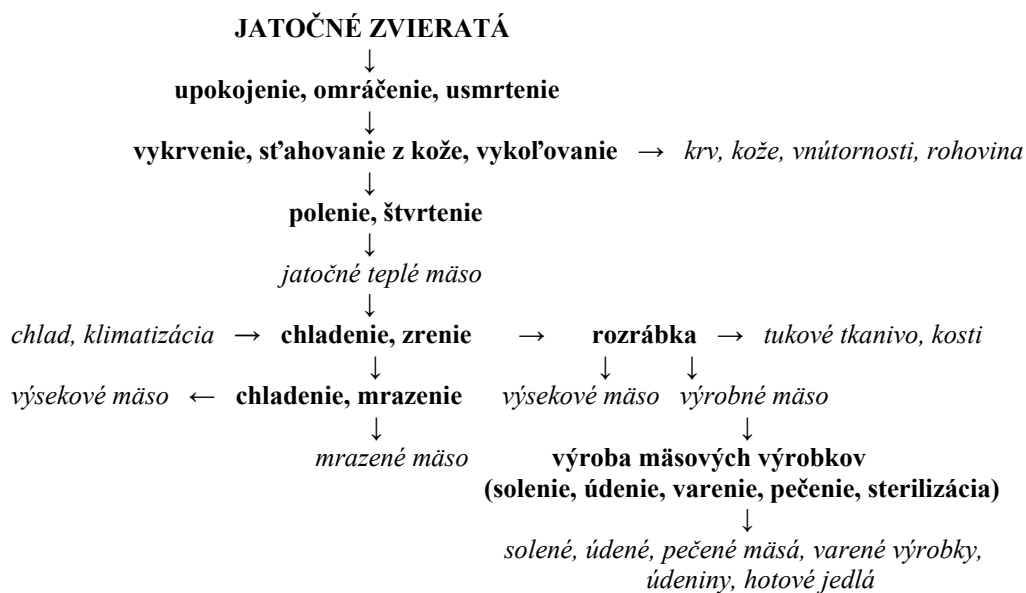
Podľa druhu rozdelujeme mäsové výrobky do nasledujúcich základných skupín:

- drobné mäsové výrobky,
- mäkké salámy,
- trvanlivé mäsové výrobky,
- špeciálne mäsové výrobky,
- varené mäsové výrobky,
- pečené mäsové výrobky,
- surové a varené údené mäsa,
- mäsové polotovary,
- konzervy a polokonzervy.

Podľa spôsobu výroby rozdelujeme mäsové výrobky na:

- tepelne opracované,
- tepelne neopracované (určené na priamu spotrebu bez ďalšej úpravy alebo s úpravou),
- trvanlivé tepelne opracované,
- fermentované trvanlivé salámy (trvanlivé, tepelne neopracované).

Schéma technologického spracovania mäsa:



Suroviny mäsovej výroby

Okrem mäsa, tuku a drobov jatočných zvierat sa k základným surovinám priradujú mnohé pomocné a prídavné látky – voda, soľ, soliace zmesi, koreniny, vajcia, olej, mlieko, mliečne a sójové bielkoviny, múka, škrob, krupica, krúpy, zápražka, zelenina, vývary z mäsa a kostí, krv a iné.

Pre mäsovú výrobu má rozhodujúci význam správne vyzretie mäsa, t. j. schopnosť viazať a udržať vodu. Hlavnou zložkou je hovädzie výrobné mäso alebo aj viac druhov jemne rozomletého surového mäsa, ktoré tvorí tzv. *spojku* (prát), ktorá môže byť aj korenená. *Vložka* je na hrubo rozsekané predsolené čerstvé bravčové mäso bez kože, tuku, šliach a tuhej svaloviny.

Pri výrobe spojky aj vložky sa musí mäso pomlieť na rezačke, pričom nesmie dochádzať k prehrievaniu suroviny. Preto je surovina podchladená alebo zmrazená do teploty -5°C . Po nakrájaní sa spojka ďalej zjemňuje v kutroch. Kuter je rozomieľacie zariadenie s otočnou misou, v ktorej sa otáča hriadeľ s nožmi. Keďže sa pri kutrovaní surovina zohrieva, pridáva sa do hmoty šupinový ľad.

Solenie a nakladanie

Solenie mäsa bolo známe už v staroveku. Pridávanie kuchynskej soli spolu s dusitanom alebo dusičnanom sodným slúži na zvýšenie trvanlivosti a zlepšenie farby mäsových výrobkov. Soliť sa môžu mäsa všetkých jatočných zvierat, dokonca aj rýb. Soľ, okrem konzervačných účinkov, dodáva mäsu slanú chuť a ovplyvňuje súdržnosť výrobku. Množstvo soli pri nasolňovaní je obmedzené (maximálne 3 %).

Soliť sa môže kryštalicou soľou alebo nálevmi (8 až 24 % roztok), ktoré sa pripravujú približne 30-minútovým povarením soliacej zmesi s vodou a následným ochladením na 6°C . Podľa spôsobu delíme solenie na:

- solenie na sucho – získavame solené mäso,
- kombinované solenie – naložené mäso,
- solenie nálevom – voľne naložené mäso,
- solenie po krvných cestách a do svaloviny – nastriekané mäso.

Mäso solené na sucho sa solí soliacou zmesou ručne alebo v špeciálnych miešačkách. Väčšie kusy mäsa sa presolia pomalšie. Hovädzie mäso s hmotnosťou asi 1 kg sa solí 7 dní, bravčové sa presolí asi o tretinu rýchlejšie a vložky za 24 až 48 hodín.

Kombinované solenie sa využíva pri solení bravčového mäsa s kosťou. Mäso sa najprv nasolí na sucho, uloží do kadí a po 3 až 6 dňoch sa zaleje nálevom. Získame naložené mäso, ktoré sa používa ako polotovar na výrobu surových údených mias.

Malé kúsky mäsa, nožičky, kolienka, rebierka, kože, bravčové hlavy, jazyky a pod. sa solia nálevom s obsahom soli do 15 % po dobu niekoľkých dní.

Stehno, pliecko, krkovička a hovädzí jazyk sa solia po krvných cestách a do svaloviny. Tento spôsob využíva duté ihly, cez ktoré sa nálev (14 až 22 %) vstrekuje pod tlakom 0,25 MPa do krvných ciest alebo svaloviny. Nastreknuté mäso sa ešte vloží na niekoľko dní do nálevu.

Miešanie

Miešanie je zložitý proces rozomieľania a premiešavania väčších kusov mäsa s vodou, soľou, koreninami a prísadami na hotový výrobok. Klasický spôsob miešania spočíva v postupnom pridávaní jednotlivých surovín do kutra, pričom sa najprv dávkuje hovädzie

mäso viažuce vodu a soľ, potom sa pridáva voda a nakoniec tučná surovina. Hlavnou výhodou klasického spôsobu miešania je maximálne využitie individuálnych vlastností jednotlivých primiešavaných komponentov, ale na druhej strane je tento postup pomerne prácny a zdĺhavý. Preto sa využíva aj modernejší technologický postup, rýchlejší a jednoduchší, pri ktorom sa všetky potrebné suroviny a prísady najprv zmiešajú a až potom sa naraz rozomieľajú v kontinuálnom zariadení. Tento spôsob však vyžaduje vyrovnanú kvalitu všetkých pridaných surovín a prísad. Nedokonalé miešanie spôsobené nedostatočným chladením alebo tupými nožmi rezačky vedie k chybám, ktoré sa prejavia oddeľovaním tuku alebo vody vo výrobku, prípadne nevýraznou a nepravidelnou mozaikou.

Narážanie

Narážanie je plnenie výrobku do predpísaného obalu alebo formy. Najčastejšie používané obaly sú sušené bravčové, hovädzie alebo baranie črevá, hovädzie denníky, konečnice, pažeráky, mechúry, kutizínové (glejovkové) črevá vyrobené chemicky alebo mechanicky z kože, papierové, celofánové a plastové črevá.

Zamiešaná zmes sa naráža do obalu na narážačke, jednotlivé kusy sa oddeľujú previazaním špagátom alebo hliníkovou sponou. Pri narážaní je potrebné zvoliť správny stupeň narazenia, aby nevznikali v jednotlivých výrobkoch vzduchové dutiny, alebo naopak, aby nebol obal príliš preplnený, čo by mohlo pri varení spôsobiť jeho prasknutie. Niektoré výrobky je nutné plniť iba ručne, napr. tlačenkou.

Varenie

Pri tepelnom opracovaní mäsa prebieha viacero významných procesov. V prvom rade sa mení charakter bielkovín v mäse, dochádza k ich denaturácii, čím sa stávajú ľahšie stráviteľnými. V dôsledku inaktivácie mikroorganizmov účinkom vysokej teploty sa zvyšuje trvanlivosť výrobkov. Pôsobením tepla sa znižuje obsah vody vo výrobku a suší sa jeho povrch, čo sa priaznivo prejaví na konzistencii a vzhľade. Na dosiahnutie požadovaných účinkov tepelného opracovania mäsových výrobkov je potrebné, aby v jadre výrobku pôsobila po dobu 10 minút teplota 70 °C.

Na tepelné opracovanie mäsových výrobkov sa používa:

- varenie vo vode, v pare alebo vo vlhkom vzduchu,
- odporový, mikrovlnový alebo infraohrev.

Údenie

Údením sa zvyšuje trvanlivosť mäsových výrobkov a dosahujú sa ním typické organoleptické vlastnosti, t. j. vôňa, chuť a sfarbenie. *Tradičný spôsob* údenia využíva nedokonalé spaľovanie dreva, pri ktorom vznikajú plynné (dym) a kvapalné produkty s obsahom viac ako 500 rôznych zlúčenín. Okrem technologicky významných látok (fenoly, aldehydy, ketóny, karboxylové kyseliny) sa však v dyme nachádzajú aj zdravíu škodlivé látky, napr. benzo(a)pyrén, ktorý patrí medzi polycyklické uhľovodíky podporujúce vznik rakoviny.

Rozoznávame viacero spôsobov tradičného údenia:

- údenie studeným dymom s teplotou približne 20 °C,
- údenie teplým dymom s teplotou asi 60 °C,
- údenie horúcim dymom s teplotou 80 až 90 °C.

Proces údenia sa uskutočňuje v skriňových (komorových) alebo tunelových udiarňach. Tunelové udiarne umožňujú plynulé (kontinuálne) tepelné opracovanie.

Elektrostatické údenie patrí k modernejším spôsobom údenia, pri ktorom sa čiastočky dymu prechodom okolo elektródy ionizujú, získavajú elektrický náboj. Výrobok, ktorý predstavuje opačne nabitú elektródu, tieto čiastočky intenzívne priťahuje. Tento spôsob údenia je výhodný z hľadiska hygienicko-zdravotného, ale aj z dôvodu krátkeho trvania operácie (5 až 10 minút) a tiež z hľadiska praktického, pretože týmto spôsobom sa znižuje znečistenie udiarní dechtovými látkami.

Mokrú údenie je spôsob výroby, pri ktorom sa priamo do výrobku primiešajú určité prísady, ktoré dodajú výrobku charakteristickú vôňu po údení.

Údenie parným dymom využíva pôsobenie prehriatej pary na zlisované piliny, ktoré sa pritom pyrolyticky rozkladajú. Pri tomto procese sa získava veľmi účinný dym, ktorý má navyše minimálny obsah polycyklických uhlíkovodíkov, takže je zabezpečené aj zdravotné hľadisko výroby.

Údenie drobných mäsových výrobkov sa uskutočňuje v troch fázach:

- osychanie pri minimálnom zadymení a teplote 70 až 80 °C,
- aromatizácia, pri ktorej sa výrobky zadymujú,
- doťahovanie (dováranie) vlhkou parou pri teplote 85 až 90 °C.

Na záver sa výrobok osprchuje.

Mrazenie mäsa

Zmrazovanie mäsa sa v celospoločenskom kontexte využíva na vyrovnanie nerovnomerného prísunu a odbytu mäsa a na zabezpečovanie štátnych hmotných rezerv. Z technologického hľadiska je tu však rad ďalších výhod, ktoré tento spôsob spracovania mäsa poskytuje. V prvom rade ide o veľmi vhodný spôsob konzervovania, pri ktorom sa zachováva čerstvosť a výživné hodnoty mäsa. Zmrazovaním sa zamedzuje rastu a rozmnožovaniu mikroorganizmov, správne zmrazené mäso má po opätovnom rozmrazení dobrý vzhľad, je mäkké a rýchlo dozrieva. Dôležitou požiadavkou je použitie správneho spôsobu zmrazovania, aby sa v mäse tvorili iba drobné kryštáliky ľadu, ktoré nenarušia svalovinu. Rozhodujúcim činiteľom pri správnom vedení zmrazovania je rýchlosť procesu. Podľa rýchlosti rozoznávame zmrazovanie:

- pomalé – mäso zmrzne za hodinu do hĺbky 0,1 až 1 cm pri teplote vzduchu $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- stredné – mäso zmrzne za hodinu do hĺbky od 1 do 5 cm pri teplote vzduchu $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- rýchle – mäso zmrzne za hodinu do hĺbky 5 až 20 cm pri teplote vzduchu $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zmrazovanie sa uskutočňuje v prúde vzduchu, v kvapalnom prostredí alebo kontaktom.

Zmrazovanie v kvapalnom prostredí využíva roztok soľanky, pri mäse sa však používa iba obmedzene, pretože dochádza k zmenám jeho vzhľadu a chuti.

Kontaktné zmrazovanie pomocou platňových zmrazovačov sa využíva na zmrazovanie vykosteného mäsa v normalizovanom balení.

Najrozšírenejší a u nás najpoužívanější spôsob zmrazovania je zmrazovanie v prúde chladeného vzduchu. Uskutočňuje sa v zmrazovacích tuneloch s vynútenou cirkuláciou vzduchu. Cirkulácia vzduchu je zabezpečená ventilátormi, rýchlosť vzduchu je 6 až $8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a teplota vzduchu približne $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Optimálne podmienky uskladnenia zmrazeného mäsa sú

pri teplote od -18 do -25 °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 90 až 95 % maximálne 18 mesiacov.

Problémom zostáva otázka, či pred spracovaním je vhodnejšie mäso rozmraziť alebo ho ponechať zmrazené. Otázna je tiež rýchlosť rozmrazovania. V súčasnosti sa využíva rozmrazovanie voľne na vzduchu alebo vo vode, v soľných roztokoch, v oxide uhličitom a tiež v inertnom plyne.

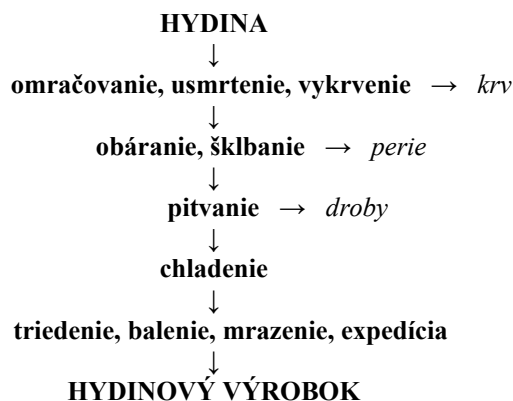
12.4.3.2 Hydinárska technológia

Hydinársky priemysel spracováva okrem hrabavej hydiny aj hydinu vodnú a v rámci hospodárstva nadobúda neustále väčší význam. Biologická hodnota hydínového mäsa, hlavne u mladej hydiny, je ešte vyššia ako u mäsa veľkých jatočných zvierat a spolu s rozširovaním poznatkov z oblasti zdravej výživy rastie spotreba a význam hydínového mäsa v jedálničku bežných spotrebiteľov.

Medzi technologickým postupom spracovania hrabavej a vodnej hydiny existujú mierne rozdiely, súvisiace predovšetkým s rôznou kvalitou peria (prítomnosť tukových vrstiev na perí a páperie u vodnej hydiny), zásadné postupy a operácie sú však podobné a konečné spracovanie a úprava totožné. Z hrabavej hydiny sa u nás spracovávajú v najväčšej miere kurčatá, sliepky, morky a menej perličky. Z vodnej hydiny hlavne husi a kačice.

Proces spracovania hydiny začína omračovaním, pokračuje usmrtením a dokonalým vykrvením, pričom krv sa hygienicky zachytáva, pretože je určená na ďalšie potravinárske spracovanie. Nasleduje fáza obarenia a šklbania. Musí sa uskutočniť čo najrýchlejšie po usmrtení, pretože posmrtné zmeny sa prejavujú aj ťažším odstraňovaním peria. Šklbanie peria sa uskutočňuje mechanickým spôsobom pomocou tzv. šklbačov a dočistenie od zvyškov peria sa robí ručne alebo opaľovaním horákmi. Umytá hydina sa presúva na pitvanie, kde sa odstraňujú vnútornosti a telo sa upravuje na kuchynské spracovanie. Aj keď technologický postup pitvania je tiež čiastočne mechanizovaný, je potrebné aj ručné opracovanie, aby bolo zabezpečené racionálne využitie vedľajších produktov a odpadov. Ďalšou výrobnou fázou je chladenie. Jeho význam spočíva predovšetkým v obmedzení rozvoja mikroorganizmov a v usmernení biochemických procesov v tkanivách požadovaným smerom. Chladenie sa môže uskutočňovať vzduchom, vodou alebo sa používajú kombinované metódy. Na záver nasleduje konečná úprava pre trh, t. j. roztriedenie podľa kvality, označenie, zabalenie a prípadne následné zmrazenie.

Schéma technologického spracovania hydiny:



Spracovanie vodnej hydiny je hlavne v počiatočných fázach mierne komplikovanejšie. Komplikácie súvisia s tukovou vrstvou na perí, hrubšou vrstvou peria a prítomnosťou páperia.

Pokým pri hrabavej hydine je čas obárania iba 30 až 70 sekúnd, pri obárani kačíc je potrebné nechať pôsobiť obáracu vodu s teplotou 60 °C až 4 minúty. Po mechanickom alebo ručnom šklbaní je potrebné aj dočistenie, t. j. odstránenie nevyvinutého peria, ktoré je krátke a hlboko uložené v koži. Dočisťovanie sa robí tzv. voskovaním, pri ktorom sa hydina hneď po ošklbaní ponára do roztopenej voskovej zmesi. Stvrdnutá vosková hmota spolu so zvyškami peria sa odstraňuje mechanicky alebo ručne.

Najvýznamnejšími vedľajšími produktmi hydinárskej výroby sú perie a vajcia. *Perie* sa spracováva na finálne výrobky – lôžkové perie – v špecializovaných závodoch na spracovanie peria. Perie vodnej hydiny sa tu triedi na páperie, polopáperie, nedriapané perie a krídlvky a aj perie hrabavej hydiny je už dnes upravené tak, že je ho možné využívať ako lôžkové.

Pri výrobe lôžkového peria je prvou operáciou odprašovanie, pri ktorom sa odstránia hrubšie nečistoty a úlomky peria. Prach, zvyšky tuku, vosku a ostatné prilepené nečistoty sa odstraňujú praním detergentmi. Nasleduje bielenie optickými bielidlami alebo chemickými bieliacimi látkami. Po odstredení sa perie suší, chladí a triedi. Do obalov (žochov) sa plní pomocou tlaku alebo podtlaku.

Vajcia predstavujú dôležitú zložku potravy a súčasne významnú surovinu v potravinárskej výrobe. Sú bohatým zdrojom živín, obsahujú plnohodnotné bielkoviny, tuky, vitamíny a minerálne látky. Nežiaducou zložkou vajec, ktorá predstavuje rizikový faktor pri ochorení kardiovaskulárneho systému, je cholesterol, ktorý tvorí podstatnú časť obsahu vaječných lipidov. Obsah cholesterolu v žĺtku jednotlivých druhov hydiny je rôzny, najviac ho obsahujú vajcia vodnej hydiny (kačice) a morčacie vajcia. Obsah cholesterolu v slepačích vajciach sa pohybuje v pomerne širokom rozpätí a v závislosti od rôznych faktorov, napr. od veku nosnice (vo vajciach mladých nosníc je ho viac), kolíše počas znáškového cyklu u tej istej nosnice, vo vajciach z veľkochovov býva obsah nižší, pretože tieto nosnice majú regulovaný príjem tukov a pod. Znižovanie jeho obsahu sa robí napr. úpravou krmiva pre nosnice alebo chovom špeciálne šľachtených druhov hydiny. Cholesterol sa dá z vaječných hmôt, čo sú už vlastne vaječné výrobky, účinne odstraňovať chemickými reakciami. Napr. zo sušeného žĺtka možno extrakciou oxidom uhličitým odstrániť až 98 % cholesterolu.

Čerstvo znesené vajcia sú takmer sterilné a aby sa zachovala kvalita ich vnútorného obsahu, musí sa zabrániť akejkoľvek kontaminácii, t. j. znečistené vajcia sa musia očistiť. Čistenie sa robí za sucha alebo umývaním. Pri suchom čistení sa nečistoty odstraňujú mechanicky pomocou brúsneho papiera, kefami, abrazívnymi práškami a pod. Na umývanie sa používajú umývacie roztoky s rôznou teplotou, prípadne sa povrch vajec oplachuje dezinfekčnými prostriedkami. Čistenie však porušuje kutikulu (proteínový povlak na vonkajšom povrchu škrupiny), a tým sa znižuje trvanlivosť a skladovateľnosť vajec.

Nasleduje triedenie vajec do troch základných skupín:

- vajcia škrupinové čerstvé na priamy predaj,
- vajcia určené na skladovanie alebo konzervovanie,
- vajcia určené na výrobu tekutých, zmrazených alebo sušených vajcových hmôt.

Sezónnosť produkcie vajec sa rieši vytváraním rezerv v chladiarňach. Starší spôsob uskladnenia aj v domácnostiach spočíval v konzervácii vo vápennom roztoku.

Chladienie vajec sa uskutočňuje prúdiacim vzduchom pri teplote –0,5 až –1,5 °C a relatívnej vlhkosti 80 až 85 %. Vzhľadom na to, že vajcia ľahko prijímajú z okolia rôzne

pachy a súčasne sa z nich uvoľňuje voda a CO₂, ošetrujú sa postriekaním alebo namočením do minerálneho medicínálneho oleja. Olejovanie teda napomáha udržať kvalitu vajec počas chladenia a po vyskladnení.

U nás sa vyrábajú tri skupiny výrobkov z vajec:

- vajcové hmoty,
- majonézy a majonézové výrobky,
- homogenizované práškové vajcové zmesi.

Pod pojmom *vajcová zmes (melanž)* rozumieme dokonale rozmiešanú a zhomogenizovanú zmes bielkov a žĺtkov v prirodzenom pomere ako v slepačom vajci. *Vajcová hmota* je tvorená bielkami, žĺtkami, vajcovou zmesou a prísadami. Podľa spôsobu ďalšieho spracovania sa vajcová hmota rozdeľuje na tri skupiny výrobkov:

- tekuté vajcové hmoty,
- mrazené vajcové hmoty,
- sušené vajcové hmoty.

Technologické operácie, ktoré predchádzajú samotnú výrobu vajcových výrobkov, sú vytĺkanie, filtrácia a homogenizácia. Vytĺkaním sa oddeľuje obsah vajec od škrupiny. Ručné vytĺkanie je dnes nahradené automaticky pracujúcimi strojmi. Pri vytĺkaní sa do vajcového obsahu môžu dostať úlomky škrupín, a preto nasleduje filtrácia cez kovové sitá alebo sa môže použiť aj odstredovanie, pri ktorom sa mechanické nečistoty odstránia ešte účinnejšie. Nasleduje dôkladné premiešanie a homogenizácia poloproduktu. Na náš trh sa môže dodávať iba pasterizovaná vajcová hmota, aby sa znížil počet živých baktérií a zvýšila trvanlivosť výrobku. Pasterizovaná vajcová hmota sa hneď schladí a ďalej sa konzervuje mrazením alebo sušením.

Sušená vajcová hmota sa používa na výrobu početnej skupiny sušených výrobkov, tzv. kompozícií (zmrzliny, palacinky, krémy, cukrárenské výrobky, pečivo, závary, vložky a iné). Vyrábajú sa aj dehydratované vajcové nápoje, ktoré sa však na našom trhu zatiaľ objavujú iba zriedkavo.

Majonézy, majonézové krémy a nátierky sú emulzie z vajcových žĺtkov, jedlého oleja, octu a ďalších prísad (cukor, soľ, kyselina mliečna a citrónová, horčica). Majonézové krémy majú nižší obsah oleja ako majonéza a obsahujú spevňovaciu zložku, napr. škrob alebo želatínu.

12.4.3.3 Iné mäsiarske technológie

Do tejto skupiny potravinárskych výrobkov môžeme zaradiť spracovanie zveriny a rýb. Mäso zo zveriny sa upravuje na výsekové, ktoré sa predáva v špecializovaných predajniach alebo sa spracúva do konzerv. Aj keď stav jelenej, diviačej a srnčej zveriny v našich lesoch je dostatočný a ročne sa spracuje do 1000 t mäsa, predstavuje táto technológia u nás iba doplnkovú oblasť potravinárskej výroby. Podobne je to aj s chovom a spracovaním sladkovodných rýb. Ryby sa na trh dodávajú v čerstvom stave, zmrazené, údené, solené, konzervované alebo marinované.

12.4.4 Technológia tukov a olejov

Z nutričného hľadiska patria tuky a oleje medzi významné zdroje energie, esenciálnych mastných kyselín, fosfolipidov, lipofilných vitamínov a ďalších biologicky aktívnych látok. Okrem nutričného významu sa tuky a oleje uplatňujú ako významná chemická surovina používaná pri výrobe paliva, detergentov, mydla, sviečok a kozmetiky.

Základné suroviny, z ktorých sa tuky a oleje získavajú, môžu byť rastlinného alebo živočíšneho pôvodu. V rastlinách sú zásobnými látkami v semenách a plodoch, u živočíchov sú uložené pod kožou a v brušnej dutine, kde okrem zásobnej funkcie plnia i funkciu ochrannú. Tuhé (mazľavé) tuky sú glyceridy vyšších nasýtených mastných kyselín (napr. palmitovej, stearovej), tekuté – oleje sú glyceridy vyšších nenasýtených mastných kyselín (olejovej, linolovej, linolénovej a ďalších). Obidva typy sa zaraďujú medzi jednoduché lipidy. Rastlinné tuky sú tekuté, tuky zo suchozemských živočíchov sú tuhé, z morských živočíchov sú obvykle tekuté.

Suroviny rastlinného pôvodu – olejniný nadobúdajú neustále väčší význam v modernom tukovom priemysle predovšetkým preto, že obsah zo zdravotného hľadiska nežiaduceho cholesterolu je v nich takmer nulový. Olejniný, ktoré sa používajú pri výrobe jedlých olejov najčastejšie, sú slnečnica, repka olejná, podzemnica olejná, olivovník, sója, palma olejná, palma kokosová, bavlník, sezam indický, kukuričné klíčky, ale aj hroznové semená, ľan, kakaovník, horčica, ricín atď.

Medzi suroviny živočíšneho pôvodu zaraďujeme predovšetkým tukové tkanivo niektorých zvierat (sádlo ošípaných, hovädzi loj), ale aj mlieko (mliečny tuk cicavcov), morské ryby (rybacia pečeň). Na technické účely sa využíva kostný tuk, odpadové živočíšne tuky, v menšej miere hydínové a konské sádlo.

12.4.4.1 Výroba surového oleja a jeho rafinácia

Pred vlastným získavaním oleja je potrebné rastlinné plody, resp. semená čistiť, sušiť, niekedy odšupkovať a správne skladovať. Po úprave suroviny nasleduje získavanie oleja, a to buď lisovaním alebo extrakciou. *Lisovaním* sa rozumie mechanické vytlačenie oleja z olejnatého materiálu, teda oddelenie oleja z rastlinných tkanív účinkom tlaku. *Extrakcia* je proces, pri ktorom sa olej z rastlinných tkanív rozpustí v organickom rozpúšťadle (najčastejšie v hexáne) a následne sa rozpúšťadlo zo získaného roztoku odparí. Niektorí výrobcovia oba tieto postupy kombinujú. Hlavnou podmienkou, ktorá určuje voľbu jedného alebo druhého procesu, je olejnatosť suroviny. Olejniný s obsahom oleja nižším ako 25 – 30 % sa nelisujú, ale extrahujú.

Pred lisovaním sa olejniný drví a melú na valcových stolicích, ďalej sa klimatizujú, t. j. zohrievajú pri určitej vlhkosti určitý čas, aby došlo k rozrušeniu bunkových stien, a tým k uvoľneniu oleja z buniek. Klimatizovaná surovina sa privádza do kontinuálnych závitových lisov, kde sa z nej zvýšeným tlakom vylisuje olej do cedidlového koša. Takto získaný surový olej sa zvyčajne ešte zbavuje prípadných nečistôt a zvyškov výliskov na vibračných sitách, v usadzovacích nádržiach alebo filtráciou na kalolisoch.

Proces extrakcie možno rozdeliť do štyroch fáz. Najprv sa musí surovina mechanicky upraviť, podobne ako pred lisovaním, potom nasleduje samotná extrakcia, v ďalšej fáze sa oddeľuje olej od rozpúšťadla a na záver sa spracujú extrahované zvyšky. Úprava suroviny spočíva v jej pomletí, rozdrvení a klimatizácii, prípadne predlisovaní. Extrakcia sa uskutoč-

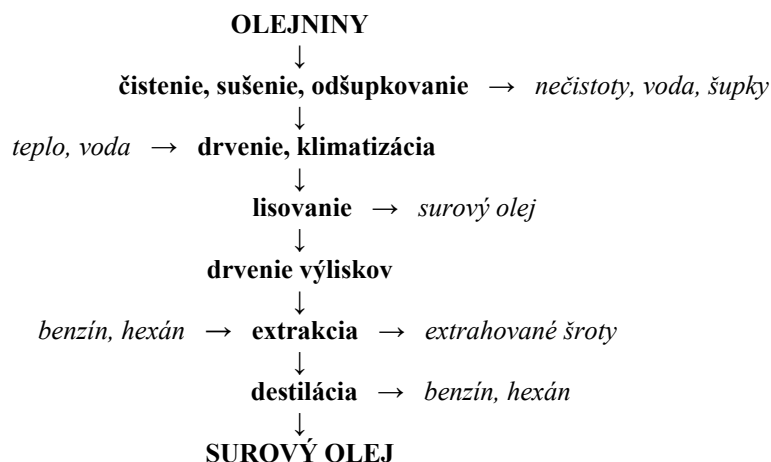
ňuje v extraktoroch, ktoré môžu byť konštrukčne rôzne riešené, napr. kontinuálne, polokontinuálne, ponorné, skrúpacie a pod. Vyextrahovaný olej sa zbaví rozpúšťadla odparením v kontinuálnych odparkách. Rastlinné zvyšky zbavené oleja sa nazývajú šrot, ktorý sa ešte suší, melie, chladí a používa sa ako krmivo alebo na výrobu bielkovinových koncentrátov (sójový šrot).

Najstarší a najpoužívanější spôsob získavania tukov zo živočíšnych surovín je *vytápanie*. Môže sa uskutočňovať suchým alebo mokrým spôsobom. Pri suchom spôsobe sa tuk vytápa v uzatvorenom duplikátorovom kotle horúcou parou nepriamo. Pri mokrom spôsobe sa horúca para alebo voda mieša priamo s tukovým tkanivom. Zabezpečí sa tým vyšší výťažok aj lepšia kvalita tuku, nehrozí totiž prehriatie materiálu (prepálenie tuku). Tuk sa napokon oddelí od vody v odstredivke. Pri oboch spôsoboch vytápania sa zvyšok po vytopení, t. j. oškvarky, oddelí od tuku napr. na rotačnom site a vylisuje sa v závitovkovom lise, aby sa zbavil zvyškov tuku.

Aj olej a tuk morských cicavcov a rýb sa získava vytápaním v autoklávoch. Kostný tuk sa získava z rozomletých kostí pomocou ultrazvuku, vytápaním horúcou vodou alebo pôsobením tlakovej pary.

Okrem vytápania sa môže využiť na získanie živočíšneho tuku aj extrakcia. Zvyčajne sa tento postup používa pri získavaní tuku z kostí alebo oškvarkov, pričom kosti zbavené tuku sa použijú na výrobu kostnej múčky a získaný tuk sa používa na technické účely.

Schéma technológie získavania tukov a olejov:



Tuk získaný niektorým z uvedených technologických postupov je tzv. surový olej, ktorý sa ďalej spracováva rafináciou. *Rafinácia* je proces, ktorého cieľom je odstrániť zo surových tukov a olejov zvyšky vody, mechanické nečistoty a ďalšie nežiaduce látky rozpustné v tukoch a olejoch. Rafinácia zahŕňa viacero operácií, ktorých výsledkom je rafinovaný stolový olej. Prvým stupňom rafinácie je *hydratácia* (odslizovanie). V tomto stupni sa zo surového oleja odstráni predovšetkým fosfolipidy a voda, ktoré prechádzajú do tzv. hydratačného kalu. Druhý stupeň rafinácie je *neutralizácia* (odkyslenie), pri ktorom sa odstraňujú voľné masťné kyseliny. Na neutralizáciu sa používajú alkalické roztoky napr. NaOH, Na₂CO₃, alebo je možné odstrániť tieto kyseliny zo surových olejov esterifikáciou glycerolom, prípadne extrakciou selektívnymi rozpúšťadlami. Po neutralizácii nasleduje proces *bielenia*. Počas bielenia sa odstraňuje nežiaduce zafarbenie. Na odstránenie prítomných farbív sa používajú rôzne adsorbenty, najčastejšie aktívne uhlie alebo bieliace hlinky (bentonity). Posledným stupňom rafinácie je *dezodorizácia*, ktorou sa zabezpečuje odstra-

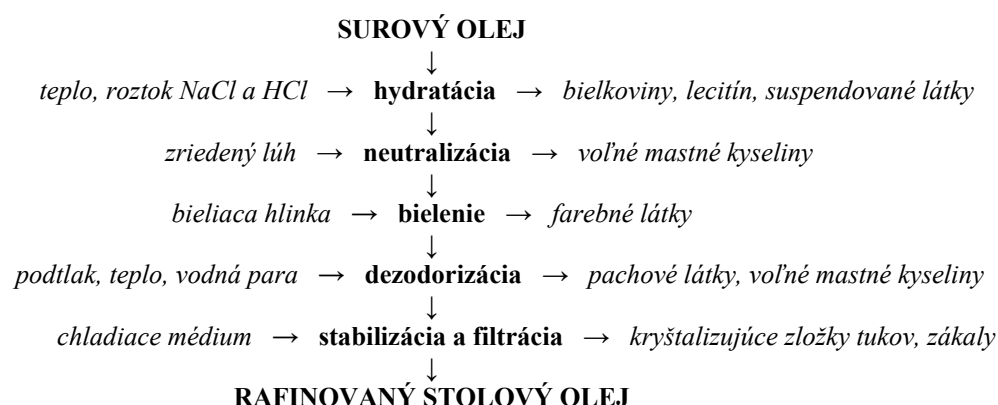
nenie nežiaducich pachov, vôní a chutí. V tomto technologickom stupni sa nežiaduce prchavé látky odstraňujú destiláciou vodnou parou pri teplote 190 až 240 °C a pri zvýšenom tlaku.

Špecifickú skupinu výrobkov predstavujú rastlinné oleje používané na výrobu šalátov, majonéz a v konzervárskom priemysle. Tieto oleje musia byť číre aj pri zníženej teplote (slnečnicový olej vytvára zákal už pri ochladení na teplotu 5 °C). Príčinou tvorby zákalov v olejoch je zvýšený obsah nasýtených triacylglycerolov a v slnečnicovom oleji aj prítomnosť voskov. Zákal sa odstraňuje tzv. winterizáciou. Ide o termicko-mechanickú operáciu, pri ktorej dochádza ku kryštalizácii a separácii tuhých podielov oleja pri riadených teplotných podmienkach. V diskontinuálne pracujúcom zariadení sa najprv olej rýchlo schladí z 30 na 15 °C. Prechádza do kryštalizátora, kde sa za súčasného mierneho miešania ďalej chladí až na 7 °C počas jedného dňa. Nakoniec sa olej prefiltruje.

Takto získaný stolový rafinovaný olej sa môže obohatiť prídavkom napr. vitamínov na zvýšenie nutričnej hodnoty a potom sa plní do veľko- alebo malospotrebitel'ských obalov, v ktorých sa distribuuje do obchodnej siete.

Okrem základného výrobku – stolového oleja je tukový priemysel producentom ďalších rôznorodých potravinárskych aj nepotravinárskych výrobkov.

Schéma technológie čistenia a úpravy surového oleja – rafinácia:



12.4.4.2 Stužovanie tukov

Stužovanie je proces, pri ktorom dochádza k nasycovaniu dvojitéch väzieb nenasýtených mastných kyselín rastlinných olejov alebo živočíšnych tukov. Z hľadiska chemického ide o proces katalytickej hydrogenácie, t. j. adície vodíka na nenasýtené dvojité väzby voľných alebo viazaných mastných kyselín, pričom vznikajú nasýtené zlúčeniny. Postup tejto hydrogenácie je opísaný v kapitole 9.4.10 venovanej hydrogenácii organických zlúčenín. Zavedenie hydrogenácie do priemyselnej výroby podnietilo rozvoj výroby margarínov, pokrmových tukov, mydiel, stearínu a mastných kyselín.

12.4.4.3 Výroba margarínov

Významnými potravinárskymi výrobkami tukového priemyslu sú emulgované a pokrmové tuky. *Emulgované tuky* (margaríny) sú emulzie vody v oleji. Cieľom výroby je príprava tuku, ktorý sa svojimi vlastnosťami podobá maslu. Upravený rafinovaný rastlinný olej a stužený tuk – tuková násada sa zmieša s vodou (môže sa použiť aj mlieko, srvátka alebo smotana) a emulguje v zariadení nazývanom votátor (zoškrabovací chladič chladený amoniakom).

kom). Vo votátore sa suroviny mechanicky premiešavajú (hnetú) a súčasne chladia, pričom vzniká margarínová emulzia. Na dosiahnutie maslovožltého sfarbenia sa používajú prírodné alebo syntetické farbivá rozpustné v tukoch. Pred konečným balením sa môžu margaríny fortifikovať prídavkom vitamínov, prípadne sa solia alebo ochucujú rôznymi bylinkami. *Pokrmové tuky* na rozdiel od margarínov neobsahujú vodu, a preto sa nazývajú bezvodé, alebo stopercentné pokrmové tuky. Sortiment týchto výrobkov na našom trhu je pomerne bohatý a môže sa rozdeliť do dvoch skupín:

- margaríny a pokrmové tuky určené pre malospotrebiteľov,
- margaríny a pokrmové tuky určené pre priemyslové spracovanie.

Stolové margaríny sú určené pre kuchynské použitie a nebývajú fortifikované vitamínmi. Rôzne nátierkové, t. j. lahôdkové margaríny sú dobre roztierateľné hneď po vytiahnutí z chladničky. Margaríny určené na priemyslové spracovanie sa dodávajú do výroby v 5 kg blokoch a sú určené hlavne pre pekársku a cukrárenskú výrobu. Pekársky a cukrárenský margarín neobsahuje stužený loj, je šľahateľný. Ťažný margarín s vyšším podielom hovädzieho loja sa používa pri výrobe lístkového cesta.

Z pokrmových tukov má v našej spotrebiteľskej sieti najväčší odbyt pokrmový tuk s obchodným názvom Cera. Na vyprážanie a pečenie sa používajú tzv. šľahané pokrmové tuky s obsahom asi 15 % vzduchu, prípadne dusíka vo forme drobných bubliniek (Ceres soft). V pekárskej výrobe sa používa tzv. tekutý pekársky tuk, čo je vlastne suspenzia tuhých tukov v rastlinnom oleji. Niektoré druhy pokrmových tukov sa používajú ako čiastočná alebo úplná náhrada drahého kakaového masla v čokoládovníckom a cukrovinkárskom priemysle. Tieto tuky musia byť tvrdé a musia sa topiť iba v úzkom teplotnom intervale pri teplote približne 35 °C. V cukrovinkárskej výrobe sa používajú aj pokrmové tuky vyrobené z palmového a kokosového oleja. Do práškových zmesí sa pridávajú práškové stužené tuky.

Okrem margarínov a pokrmových tukov patrí k sortimentu tukových výrobkov početná skupina emulgátorov určených pre potravinárske účely (napr. lecitín zo sójového oleja).

12.4.4.4 Výroba mastných kyselín

Mastné kyseliny tvoria súčasť tukov, v ktorých sú esterovou väzbou viazané na glycerol. Získavajú sa štiepením tukov, t. j. chemickou reakciou triacylglycerolov s vodou, pričom vznikajú mastné kyseliny a glycerol. Hlavné suroviny na výrobu mastných kyselín sú:

- technické živočíšne tuky,
- rastlinné oleje,
- rafinačné mastné kyseliny,
- odpadové a lapačové tuky, tuky z usadenín a pod.

Technické živočíšne tuky majú svoj pôvod v mäsovej výrobe, získavajú sa pri spracovaní kostí, v garbiarstve, z veterinárnych asanačných ústavov, zo zberných surovín a pod.

Z rastlinných olejov sa na výrobu mastných kyselín používajú surové rastlinné oleje, napr. sójový, slnečnicový, ľanový, kokosový, repkový a iné.

Rafinačné mastné kyseliny sa získavajú pri alkalickej rafinácii rastlinných olejov minerálnou kyselinou.

Odpadové a lapačové tuky, prípadne tuky z usadenín alebo iné tukové odpady z rôznych potravinárskych výrob obsahujú zvyčajne vyšší obsah vody a tiež mechanické

nečistoty a zvyšky netukových látok. Preto sa pred samotným procesom štiepenia zvyčajne rafinujú kyslou rafináciou s kyselinou sírovou.

Štiepenie tukov sa najčastejšie uskutočňuje kontaktným spôsobom. Ide o štiepenie v troch technologických stupňoch pri troch rozdielnych teplotách a tlakoch za použitia ZnO ako katalyzátora. Iný spôsob štiepenia tukov je enzýmové štiepenie, ktoré sa uskutočňuje pomocou lipolytických enzýmov pri teplote 35 °C a pH = 5.

Mačné kyseliny sú východiskovou surovinou pri výrobe mydiel a viacerých derivátov dôležitých z hľadiska priemyselného využitia.

12.4.4.5 Výroba detergentov

Pod pojmom detergent rozumieme prípravok (spotrebný produkt), ktorý má pracie, čistiacie, odmasťovacie, umývacie a podobné účinky. Detergent obsahuje:

- aktívnu zložku (povrchovoaktívnu látku, tenzid),
- doplnujúce zložky (pomocné látky, prísady, plnivá).

Hlavnou zložkou detergentov sú aktívne látky, t. j. tenzidy, ktoré sa vyrábajú z *prírodných* (mačné kyseliny triacylglycerolov, prírodné tuky, oleje, vosky a mačné alkoholy), *petrochemických* (alkány, alkény, vyššie lineárne alifatické alkoholy, mačné kyseliny) a *nepetrochemických surovín* (estery vyšších mačných kyselín, nižšie alifatické alkoholy, dusikaté deriváty a vyššie alifatické amíny). Úlohou tenzidov je znižovanie voľnej povrchovej energie (povrchového napätia) na fázovom rozhraní v sústave, a tým zabezpečenie detergentných vlastností (schopnosť odstraňovať nečistoty) detergenta.

Doplnujúce zložky – prísady, pôsobia ako opticky zjasňovacie prostriedky, regulátory penivosti, inhibítory korózie, antistatické a mikrobiocídne látky, farbivá, parfémové látky, enzýmy a ich úlohou je zvýšiť úžitkovú hodnotu detergenta.

Podľa konzistencie rozlišujeme detergenty tuhé (práškové) a kvapalné.

Technologický postup pri výrobe práškových detergentov pozostáva z nasledovných operácií:

- príprava násady,
- rozprašovanie (atomizácia) násady,
- sušenie rozprašenej násady horúcim vzduchom,
- oddelenie prášku od vzduchu a jeho doprava do zásobníkov,
- balenie produktu.

Násada sa pripravuje zmiešaním tenzidov a prísad s vodou. Niektoré z prísad môžu byť aj tekuté alebo pastovité, preto treba násadu dobre zhomogenizovať. Zhomogenizovaná násada prechádza cez samočistiace filtre do rozprašovacieho zariadenia – striekacej veže. V striekacej veži sa násada atomizuje, najčastejšie tlakom pomocou vysokotlakového čerpadla a rozstrekuje dýzami. Prívod sušiaceho média (horúci vzduch 300 až 350 °C) vzhľadom na rozprašovanú násadu môže byť súprudový alebo protiprúdový. Vysušený produkt vychádza z veže a dopravuje sa pneumatically do zásobníka.

Výroba kvapalných detergentov je technologicky jednoduchšia. Celý proces je kontinuálny, čo zvyšuje jeho efektívnosť a umožňuje uplatnenie automatizácie. Surovinu – tenzidy a prísady – sa uskladňujú v zásobných nádržiach, dávkovacími čerpadlami sa jednotlivé zložky dávkujú v predpísaných množstvách do miešacieho zariadenia a po dokonale

premiešani sa prečerpávajú do zásobníkov hotového výrobku. Výrobok sa môže ešte prefiltrovať a potom sa plní do obalov.

Najstarším známym detergentom je mydlo. Z hľadiska chemického sú mydlá soli vyšších mastných kyselín, ktoré majú typické povrchovoaktívne účinky vo vodnom (polárnom) aj nevodnom (nepolárnom) prostredí (organické rozpúšťadlo).

Priemyselne významná je výroba alkalických mydiel, predovšetkým toaletných, procesom zmydelňovania a následného mechanického spracovania s prísadami. Základnou surovinou pri výrobe mydiel sú prírodné oleje a tuky alebo z nich získané mastné kyseliny. Okrem toho sa pri výrobe toaletných, resp. špeciálnych mydiel používajú aj ďalšie zložky – prísady, ktoré zvyšujú úžitkovú a senzorickú hodnotu výrobkov.

Zmydelňovanie predstavuje základnú technologickú operáciu pri výrobe mydiel. Ide vlastne o chemickú reakciu mastných kyselín alebo ich esterových derivátov s alkalickými hydroxidmi alebo uhličitanmi, výsledkom ktorej je vznik alkalických solí vyšších mastných kyselín – mydla. Postup alkalickej hydrolýzy je opísaný v kapitole 9.4.10 venovanej hydrolýze organických zlúčenín.

Mydlová hmota sa ďalej spracuje nasledovným technologickým postupom:

- sušenie mydlového základu,
- miešanie a homogenizácia s prísadami,
- mechanické spracovanie a konečná úprava výrobku.

Vyrobený mydlový základ (mydlová hmota) obsahuje 62 až 63 % mastných kyselín. Sušením sa dosahuje zvýšenie ich obsahu na 72 % (polotoaletné mydlá) až 80 % (toaletné mydlá). Miešanie sušeného mydlového základu s prísadami sa uskutočňuje v miešacích kotloch a nasledujúca homogenizácia na závitnicových lisoch, tzv. pelotézach. Homogénna plastická mydlová hmota sa mechanicky tvaruje do nekonečnej tyče, ktorá sa na rezacích zariadeniach krája na požadovanú veľkosť, v kondicionéroch chladí na povrchu, aby ju bolo možné formovať na raziacich lisoch na požadovaný tvar a hmotnosť. Vyrobené kusy sa balia a kartónujú.

12.4.4.6 Výroba sviečok

Surovinami na výrobu sviečok sú parafín a cerezín, ku ktorým sa môže pridať včelí alebo aj iný vosk. Súčasťou sviečok je špeciálne upravený bavlnený knôt, ktorý pri horení nasáva roztopený vosk a horí bez zvyšku. Podľa tvaru, veľkosti a použitia poznáme sviečky konzumné, kostolné, vianočné, obetné, dekoračné, luxusné, tortové, adventné, náhrobné svetlá a pod.

Technologický postup výroby sviečok je tvorený troma základnými operáciami:

- príprava zmesi,
- tvarovanie,
- konečná úprava výrobku.

Roztopená zmes sa leje do foriem požadovaného tvaru na lejacom stroji. Stredom formy prechádza knôt natočený na cievke. Na spodnej strane formy je tzv. pistón – nadstavec v tvare špičky, ktorým sa stuhnutá sviečka vytlačí z formy. Okrem liatia sa môžu sviečky vyrábať aj ťahaním. Knôt sa odvíja z bubna a prechádza roztopenou sviečkovou hmotou, ďalej prechádza cez kaliber a navíja sa na ďalší bubon. Tento postup sa viacnásobne opakuje, až sa získa vrstevnatá sviečka. Ťahané sviečky sa krájajú na požadovanú dĺžku a upravujú na špičkovacom stroji. Sviečky sa pri konečnej úprave farbía, lakujú, zdobia a pod.

12.4.4.7 Kozmetická výroba

História výroby a použitia kozmetických výrobkov siaha ďaleko pred náš letopočet. Zachované pamiatky nás presviedčajú o tom, že už starí Egypťania poznali výrobu a použitie dekoratívnej aj úžitkovej kozmetiky. Sortiment súčasnej kozmetickej výroby je veľmi rozmanitý a početný. V zásade ho môžeme rozdeliť do nasledovných skupín:

- prípravky emulzného charakteru (mlieka, krémy),
- vodno-etanolové roztoky (čistiace a kolínske vody, vlasové vody, parfumy, dezodoranty),
- dekoratívna kozmetika (rúže, líčidlá, masky),
- práškové a pastové výrobky (púdre, zásypy, zubné pasty).

Medzi základné suroviny kozmetického priemyslu patria prírodné alebo syntetické vonné látky (silice), ktoré sa nachádzajú prakticky v každom kozmetickom výrobku. Sú to látky typu alifatických, terpénových a aromatických uhlíkovodíkov a alkoholov, ketónov a aldehydov, éterov, esterov a karboxylových kyselín. Na farbenie sa používajú anorganické a organické pigmenty. Základné suroviny tukového charakteru sú prírodné tuky a oleje, nasýtené mastné kyseliny, lanolín, včelí vosk, parafínový olej a vosk a ďalšie látky. Najčastejšie používané konzervačné látky sú deriváty kyseliny p-hydroxybenzoovej.

Výrobky emulzného charakteru (mastné, polomastné, suché krémy, mlieka, niektoré prípravky do kúpeľa) slúžia na ochranu pokožky proti poveternostným vplyvom, čistenie pokožky, korekciu činnosti mazových žliaz, na ochranu pred UV žiarením a niektoré majú aj liečivé dermatologické účinky. Podstatou výroby tohto typu výrobkov je príprava emulzie z tukovej násady a vody a jej následná úprava parfumovaním, prifarbovaním, homogenizáciou a pilírovaním (viacnásobné pretláčanie pomedzi proti sebe sa točiacie valce).

Bohatú skupinu kozmetických výrobkov tvoria vodno-etanolové roztoky vonných látok, t. j. kolínske vody, parfumy, pleťové vody, toniká, vody po holení, osviežujúce vody, ústne a vlasové vody, dezodoračné prípravky. Rozdiel medzi parfumom a kolínskou vodou spočíva v obsahu vonných látok. Ako kolínske vody označujeme výrobky s obsahom do 5 hmot. % vonných látok v 50 až 70 obj. % vodného roztoku etanolu, parfum je výrobok s obsahom 10 až 25 hmot. % vonných látok v koncentrovanom etanole. V prvej fáze výroby týchto výrobkov sa pripraví vonná kompozícia, t. j. zmes vonných látok, ktorá určuje konečný charakter vône. Táto operácia sa robí v špecializovanom závode alebo výrobní a hotové kompozície sa dodávajú do kozmetických závodov, kde sa ďalej spracovávajú na výrobok. Tu sa upraví koncentrácia etanolu, výrobok sa nechá určitú dobu zrieť a po ochladení na $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vyzrážajú sa nerozpustné zložky silíc – vosky, terpény) sa prefiltruje a plní do obalov. Podobný technologický postup sa uplatňuje aj pri výrobe ostatných kvapalných kozmetických výrobkov (pleťové, vlasové, ústne, osviežujúce vody, toniká a dezodorandy), s tým rozdielom, že tieto výrobky zrejú podstatne kratší čas (7 až 30 dní).

Podstatnú časť dekoratívnej kozmetiky predstavuje výroba líčidiel, ktoré sa používajú na úpravu tváre, mihalníc, obočia, úst a nechťov. Patria sem výrobky typu make-up, očné tiene, pleťové púdre, laky na nechty, odlakovače atď. Sú to prípravky vyrábané na báze jednoduchých lipidov a homolipidov s prídavkom farbív, voskov, vazelíny a ďalších zložiek.

Základná hmota rúžov je roztopená tuková surovina (včelí vosk, hydrogenované triacylglyceroly, cerezín, ricínový olej, cetylalkohol, stearylalkohol), do ktorej sa rozmiesia farebné zložky. Hmota sa parfumuje a homogenizuje a po ustátí nalieva do foriem.

Základom práškových púdrov sú látky ako mastenec, MgO , TiO_2 , ZnO , stearan horečnatý, ďalej pigmenty (oxidy titánu, železa, chrómu) a parfumy. Všetky musia byť

dokonale zhomogenizované. Zásypy namiesto parfumu a pigmentov obsahujú dezinfekčné látky, napr. kyselinu boritú.

Súčasťou zubných pást sú abrazívne (brúsne) látky, napr. kaolín, CaHPO_4 , MgCO_3 , CaCO_3 , MgO , SiO_2 . Do roztoku zahusťovadla (karboxymetylcelulóza, hydroxyetylcelulóza) sa zamieša 40 až 60 % brúsneho prášku, roztok sladidla, farby, kompozícia a tenzid. Zmes sa dokonale zhomogenizuje v evakuovanom miešacom zariadení.

12.5 Technológia výroby pochutín a spracovania suchých plodov

Pochutiny predstavujú významnú zložku ľudskej stravy, nielen pre zvyčajne výraznú chuť, vôňu, prípadne farbu, ale často aj významné fyziologické účinky. Väčšina pochutín nemá veľký nutričný význam, ale často majú rôzne fyziologické účinky na ľudský organizmus, napr. mnohé pôsobia povzbudivo na nervovú sústavu alebo sekréciu určitých látok v organizme, prípadne majú antioxidačné alebo konzervačné účinky. Najbežnejšie spracovávané pochutiny sú káva a jej náhrady (kávoviny), čaj, koreniny, arómy a esencie. Medzi najčastejšie technologicky upravované suché plody patria oriešky a arašidy.

12.5.1 Káva a kávoviny

Kávovník je tropická rastlina (strom alebo ker) rodu *Coffea*. Hlavné pestovateľské oblasti kávy sú tropické krajiny Ameriky, Afriky, Ázie a Oceánie. Plody kávovníka sa podobajú čerešňiam bielej, žltej, červenej až fialovej farby. Obsahujú jedno až dve semená – kávové zrná. Surová káva obsahuje 0,9 až 2,6 % kofeínu, 8 až 17 % tuku a asi 30 % rôznych látok rozpustných vo vode.

Zo zrelých plodov sa kávové zrná získavajú dvoma postupmi. Pri *suchom* spôsobe sa celé plody sušia na slnku v tenkých vrstvách na betónových plochách 5 až 15 dní. Zo suchých plodov sa medzi valcami vyluskajú kávové zrná, ktoré sa zbavia nečistoty preosiatím. Zrná sa potom triedia podľa veľkosti a kvality. *Mokrý* spôsob je založený na rozdrvení dužiny plodu a následnom prepraní. Zvyšky dužiny prilipnutej na zrnách sa odstraňujú krátkou fermentáciou (1 až 2 dni) a opätovným prepraním. Nakoniec sa semená usušia. Takto upravené kávové zrná sa nazývajú *zelená káva*, ktorá sa upravuje pražením spravidla až na mieste spotreby.

Praženie je proces, ktorý výrazne môže ovplyvniť kvalitu kávy. Zelená káva sa praží v pražičoch pri teplote okolo 200 °C po dobu približne 10 až 20 minút. Počas praženia nastáva odparovanie vody a súčasne prebiehajú mnohé chemické reakcie, pri ktorých sa tvorí charakteristická farba, vôňa a chuť. Po upražení sa káva rýchlo schladzuje na sitách alebo vzduchom chladených bubnoch. Balia sa buď celé alebo mleté zrná, väčšinou vákuovo, aby sa uchovala čo najdlhšie aróma kávy. Hlavné dôvody pre konzumáciu kávy spočívajú v jej sensorických vlastnostiach a v dôsledku obsahu kofeínu v povzbudivom účinku na nervový systém človeka.

Veľkú obľubu u spotrebiteľov získala instantná (rozpustná) káva. Vyrába sa z vodného extraktu mletej kávy odstránením vody napr. sušením za zníženého tlaku alebo vymrazovaním (lyofilizáciou) a ďalšími úpravami – granulovaním.

Určitá skupina konzumentov uprednostňuje kávu so zníženým obsahom kofeínu (maximálny obsah 0,2 %), resp. bezkofeínovú kávu (maximálny obsah 0,08 %). Kofeín sa odstraňuje zo zelenej kávy extrakciou niektorými organickými rozpúšťadlami (metylénchlorid, trichlóetylén, petroléter). Takto upravená zelená káva sa potom praží ako normálna káva, pričom si zachováva všetky senzorické vlastnosti praženej kávy.

Kávoviny sú výrobky, ktoré slúžia ako náhrada alebo prísada do kávy, ale na rozdiel od pravej kávy neobsahujú kofeín. Vyrábajú sa pražením rôznych častí rastlín bohatých na polysacharidy. Najčastejšie používanými surovinami na výroby kávovín sú obilniny (raž, jačmeň), strukoviny (sója, hrach, fazuľa), ale aj koreň čakanky, cukrová repa, gaštany, žalude, zemiaky, topinambury, orechy, ovocné jadrá a pod. Praženie suroviny sa uskutočňuje pri teplote okolo 200 °C a hotový produkt sa melie alebo inak upravuje podľa požiadaviek trhu. Vyrábajú sa aj kávovinové extrakty.

12.5.2 Čaj

Čajovník je subtropický ker rodu *Camellia*, ktorého listy, púčiky a výhonky sa spracovávajú na pochutinu čaj. Tieto rastlinné časti čajovníka obsahujú hlavne vodu, triesloviny, sacharidy, vláknu, rôzne pigmenty, vitamíny, karotény, kofeín a iné látky. Zelený čaj má významný obsah antioxidantov, ktoré sa v poslednej dobe považujú za dôležité látky uplatňujúce sa pri prevencii chorôb srdca, ciev a nádorových ochorení. Najväčšími producentmi čaju sú krajiny Ázie, Afriky a južnej Ameriky.

Podľa spôsobu spracovania delíme čaje nasledovne:

- fermentovaný čaj – čierny,
- nefermentovaný čaj – zelený,
- polofermentovaný čaj – žltozelený (žltý).

Pri výrobe čierneho čaju sa pozbierané čajové lístky nechávajú zavädnúť po dobu 12 až 16 hodín v prúde vzduchu, pričom sa stočia do rúrky. Týmto stáčaním sa čiastočne poruší bunková štruktúra, uvoľňuje sa bunková šťava, ktorá reaguje so vzdušným kyslíkom a dochádza k fermentácii. Fermentácia prebieha pri teplote okolo 20 °C niekoľko hodín a počas nej dochádza k tvorbe charakteristických senzorických vlastností. Najdôležitejším momentom výroby je vystihnúť správneho okamžiku na prerušenie fermentácie (zohriatie na 90 °C) a začatie sušenia. Pred balením sa čaj roztriedi do skupín – čajové listy, čaje zlomkové, čajová drvina, čajový prach.

Zelený čaj sa nefermentuje. Listy sa iba naparia pri teplote 85 až 90 °C a potom sa sušia, triedia a balia. Polofermentovaný žltozelený čaj sa čiastočne fermentuje a suší sa v tieni.

Pomocou rôznych silíc a extraktov sa pripravujú aj čaje aromatizované alebo čaje ochutené inými rastlinami. V obchodnej sieti sa stretávame aj s čajom instantným a čajovými extraktmi.

Paraguayský čaj – maté, sa pripravuje z cezminových listov. Cezmína je rastlina, ktorá dosahuje veľkosť stromu, ale pri výrobe maté sa používajú krovité kultúry. Zbierajú sa celé konáre kríka, ktoré sa nechajú zavädnúť nad priamym ohňom v železných perforovaných bubnoch. Potom sa sušia na lieskach, opäť nad otvoreným ohňom, pokým nie sú listy krehké a dajú sa zraziť z konárov. Nakoniec sa listy drvina na veľkosť 3 až 5 mm. Zvláštnosťou tejto

výroby je, že si listy zachovávajú zelenú farbu, preto pri výrobe hnedého maté, sa musí drvina ešte pražiť v priamo vyhrievaných bubnoch.

12.5.3 Koreniny

Koreniny sú pochutiny rastlinného pôvodu, t. j. listy, kvety, kôra, hľuzy, plody, semená a vňate, ktoré po určitej úprave môžu výrazne ovplyvniť chuť, vôňu a farbu potravín. Chemické zloženie korenín je veľmi rozmanité. Obsahujú bielkoviny, lipidy, sacharidy, minerálne látky, vitamíny, alkaloidy, silice, triesloviny, organické kyseliny a mnohé ďalšie látky. Koreniny sa pridávajú do potravín nielen pre zlepšenie senzorických vlastností, ale často podporujú chuť do jedla a vylučovanie tráviacich štiav, zrýchľujú vylučovanie odpadových látok v organizme, niektoré druhy pôsobia mierne antisepticky. Mnohé sa používajú pre svoje antioxidantné a konzervačné účinky. Majú významné postavenie v ľudovom liečiteľstve.

Koreniny môžeme klasifikovať podľa rôznych hľadísk. Podľa pôvodu ich delíme na domáce a dovážané (tropické, subtropické), podľa zloženia na jednodruhové a zmesi, podľa technologickej úpravy na celé, mleté, drvené. Existujú aj iné spôsoby klasifikácie, napr. podľa použitej rastlinnej časti (list, kvet, koreň, kôra) alebo fyziologického účinku (prospešné, dráždivé).

V krajine pôvodu sa korenie zvyčajne spracuje fermentovaním a sušením a konečné úpravy, napr. mletie a balenie, sa uskutočňuje v krajine spotreby. Cieľom fermentácie je vznik charakteristických senzorických vlastností. Sušenie predlžujúce trvanlivosť sa uskutočňuje buď v sušiarňach alebo voľne vzduchom v tenkej vrstve. Pri tomto spôsobe sušenia môže nastať zmena sfarbenia a dochádza aj k stratám aromatických látok. V súčasnosti sa využíva aj veľmi efektívne sušenie sublimáciou (lyofilizácia). Tento spôsob spočíva v šokovom zmrazení na teplotu -50°C a sušení za zníženého tlaku (asi 60 Pa). Korenie si potom zachováva pôvodnú farbu a vôňu. Niektoré druhy korenia sa pred zabalením drví a melú. Do obchodnej siete sa potom dodávajú vo vhodných obaloch, ktoré zabraňujú stratám aromatických látok, buď ako jednodruhové (paprika, korenie, rasca), zmesi korenín (na prípravu konkrétnych druhov potravín – gulášové korenie, na ryby, grilovacie) alebo koreniace prípravky (okrem rôznych druhov korenín obsahujú aj iné prídavné látky – zeleninu, huby, soľ).

Koreninová paprika

Koreninová paprika je dužinatý plod, pôvodom z Južnej a Severnej Ameriky. Nositeľom štipľavej chuti papriky je červené farbivo kapsaicín, okrem neho obsahuje paprika vitamín C, éterické oleje, cukry, pektín a minerálne látky.

Koreninová paprika sa získava usušením a pomletím zrelých plodov. Jej kvalita je daná kvalitou suroviny, t. j. pomerom dužiny, semien a žíl. Rozlišuje sa viacero druhov koreninovej papriky – štipľavá, neštipľavá, lahôdková, sladká, polosladká, ružová a ostrá paprika.

Výroba horčice

Stolová horčica je ochucovadlo vyrobené z mletého horčičného semena, octu a ďalších korenín. Biele a čierne horčičné semeno sa drví na valcových stoliciach na horčičnú múku, ktorá sa mieša s 5 % octom a ostatnými koreninami niekoľko hodín. Počas miešania sa tvoria

látky, ktoré sa účinkom enzýmov menia a vytvárajú charakteristickú vôňu a chuť horčice. Hneď po vyrobení obsahuje stolová horčica alylizotiokyanát, kvôli ktorému je prakticky nepožiteľná. Preto sa musí nechať dozrieť (6 týždňov až 5 mesiacov), aby obsah tejto látky klesol na minimum.

12.5.4 Arómy a esencie

Arómy a esencie patria medzi aditíva, teda látky, ktoré sa používajú na zlepšenie senzorických vlastností potravín. Arómy a esencie obsahujú chemické látky, ktoré pôsobia na čuchové a chuťové receptory človeka a vyvolávajú pocit vône a chuti. Obyčajne ich delíme na:

- prírodné aromatické látky rastlinného alebo živočíšneho pôvodu,
- aromatické látky identické s prírodnými, ktoré sú vyrobené synteticky, ale po chemickej stránke sú totožné s látkami prírodnými,
- umelé aromatické látky, ktoré sa vyrábajú synteticky a svojím chemickým zložením sa od prírodných látok líšia.

Základné technologické postupy používané pri výrobe aróm a esencií sú destilácia, extrakcia a lisovanie.

12.5.5 Spracovanie tabaku

Tabak sú sušené listy jednoročnej byliny *Nicotiana tabacum*, používané na výrobu komerčného tabaku. Na výrobu nikotínu sa používa odroda *Nicotiana rustica*. Obe odrody sa pestujú vo všetkých tropických oblastiach a v krajinách mierneho pásma. Tabak sa klasifikuje podľa spôsobu sušenia:

- sušený umelo teplým vzduchom (viržínsky tabak) – obsahuje 15 až 25 % sacharidov, stredný obsah nikotínu a je žltej až mahagónovej farby, používa sa na výrobu cigariet,
- prirodzene sušený tabak (burleyový) má nízky obsah sacharidov, stredný až vysoký obsah nikotínu, je svetlo- až tmavohnedý a používa sa na výrobu cigariet, cigár aj fajkového tabaku,
- tabak sušený na ohni má nízky obsah sacharidov a vysoký obsah nikotínu, je tmavý a používa sa na výrobu cigariet a fajkového tabaku,
- orientálne typy tabaku sú sušené na slnku, majú nízky obsah cukrov aj nikotínu a používajú sa na výrobu cigariet.

Prirodzene sušené a orientálne tabaky sa nielen sušia, ale aj fermentujú. Tieto druhy tabaku sa ukladajú na veľké hromady, v ktorých v dôsledku obsahu vlhkosti stúpne teplota a prebehnú určité chemické reakcie v listoch. Keď sa dosiahne požadovaná teplota, hromady sa rozoberú, obrátia a proces sa opakuje. Po fermentácii sa tabak suší a balí do drevených sudov alebo kartónových debien a nechá sa zrieť. Počas tohto procesu je veľmi citlivý na napadnutie škodcami, preto vyžaduje dôkladnú starostlivosť, prípadne použitie insekticídov na ošetrenie skladovacieho priestoru.

Pri výrobe cigariet a fajkového tabaku sa zvyčajne používajú tabakové zmesi, pričom sa mieša tabak z rôznych pestovateľských oblastí a z rôznych polôh plantáže. Tým sa získavajú chuťové charakteristiky požadované konzumentmi. Okrem toho sa môžu, hlavne pri

fajkovom tabaku, pridávať rôzne aditíva na vytvorenie špecifických fajčiarskych vlastností, chutí a vôní.

Cigara má tri zložky – cigarový krycí list, cigarový obal a cigarovú vložku. Každá z týchto zložiek ovplyvňuje výsledné fajčiarske vlastnosti a charakteristiky. Najdrahšie značky cigár sa dodnes vyrábajú ručne aj keď existuje aj možnosť strojovej výroby.

Značné množstvo tabaku sa konzumuje ako žuvací alebo šňupací tabak. Tieto druhy sa vyrábajú z tabaku sušeného na ohni, sú zvyčajne silnejšie fermentované a aromatizované.

Najdôležitejšou zložkou tabakových listov je alkaloid nikotín $C_{10}H_{14}N_2$. Nikotín dodáva tabaku chuť a arómu a má stimulačný účinok na centrálnu nervovú sústavu. Má lokálne dráždivé účinky a je to vysokotoxický jed. Nikotín a tabakové výluhy sa preto používajú ako insekticídne prípravky. Nikotín sa získava extrakciou organickým rozpúšťadlom po destilácii vodnou parou. Používa sa riedený vodou a je to jeden z najúčinnějších rastlinných kontaktných jedov na muchy, vošky, húsenice a roztoče.

12.5.6 Suché škrupinové plody

Do tejto skupiny pochutín zaradujeme širokú paletu rôznych druhov orieškov, orechov, jadier. Technologické spracovanie suchých škrupinových plodov spočíva v sušení, odstránení škrupiny alebo šupky, prípadne v pražení a nakoniec v balení. Vzhľadom na to, že tieto produkty obsahujú veľa olejov, ktoré po čase oxidujú a mnohé druhy orieškov ľahko plesnivujú, správne balenie a uskladnenie vyžaduje zvýšenú pozornosť. Preto sa používa obalový materiál neprepúšťajúci kyslík (hliníkové a vrstvené polyamidové fólie), a vákuové balenie alebo balenie v inertnej atmosfére.

12.6 Konzervovanie potravín

12.6.1 Konzervovanie potravín rastlinného pôvodu

12.6.1.1 Konzervárenské suroviny

Základnými rastlinnými konzervárenskými surovinami sú zelenina a ovocie. Tieto suroviny zvyčajne rýchlo podliehajú skaze, preto si vyžadujú aj rýchle spracovanie (od 24 hodín do niekoľko dní), pričom má byť podľa možnosti čo najviac zachovaná ich nutričná hodnota a organoleptické vlastnosti.

K technologicky významným druhom ovocia zaradujeme:

- jadrové ovocie (jablká, hrušky),
- kôstkové ovocie (broskyne, slivky, čerešne, marhule),
- bobuľové ovocie (jahody, ríbezle, hrozno, brusnice).

Zelenina sa na základe botanických znakov delí do dvoch skupín:

- vegetatívna – listová, cibuľová, hlúbová a koreňová,
- plodová – bobuľová a struková.

Listová zelenina (hlávkový šalát, čakanka) nie je z hľadiska priemyselného spracovania veľmi významná, keďže z tejto skupiny sa vo väčšej miere spracováva iba špenát. Cibuľová zelenina (cibuľa, cesnak, pór) sa používajú hlavne pri výrobe hotových jedál a čiastočne sa spracúva ako nakladaná v sladkokyslom náleve. Hľúbová (kapusta, kel, karfiol) a koreňová zelenina (mrkva, petržlen, zeler, cvikla, chren) predstavujú bohaté skupiny rastlín, ktoré sú technologicky veľmi významné. Spracúvajú sa do hotových jedál, ale aj v slanom alebo sladkokyslom náleve.

Najzaujímavejšie skupiny zeleniny, z hľadiska konzervárenského spracovania, predstavujú bobuľová (rajčiaky, paprika, uhorky, baklažány, tekvica) a struková zelenina (hrach, fazuľa). Hlavný podiel výroby predstavuje spracovanie rajčiakov na šľavu a pretlak, papriky (kápie), ktorá sa sterilizuje v oleji alebo mrazí, prípadne sa používa ako korenina a tiež uhoriek, ktoré sa sterilizujú v kyslom alebo sladkokyslom náleve. Zo strukovej zeleniny sa najčastejšie spracováva hrach a fazuľka.

12.6.1.2 Prípravné operácie

Prípravné operácie používané v konzervárenstve zahŕňajú úkony ako je pranie, triedenie, čistenie, lúpanie, odkôstkovanie a odstopkovanie, ďalej rezanie, krájanie, lisovanie alebo filtrácia, príprava nálevov, umývanie obalov a pod.

Všetky tieto operácie sa zaraďujú do technologického postupu podľa potreby, v rôznom poradí a počte, v závislosti od konzervovanej suroviny a s ohľadom na optimalizáciu pracovného procesu.

Triedenie

Triedenie suroviny je operácia, ktorá v mnohých prípadoch významne ovplyvňuje kvalitu výsledného výrobku. Rastlinné suroviny sa triedia podľa viacerých kritérií, napr. podľa farby, tvaru, zrelosti, veľkosti, čerstvosti, zdravosti.

Triedenie podľa veľkosti má význam pri zaraďovaní výrobku do kvalitatívnych skupín, triedenie podľa zrelosti a veľkosti plodov často rozhoduje o druhu následne použitej operácie (napr. chemické alebo parné lúpanie, blanšírovanie, sterilizácia).

Uskutočňuje sa ručne alebo mechanicky, pričom ručné triedenie má aj v dnešnej dobe, kedy sú k dispozícii mechanické triedičky rôznej konštrukcie, svoj nezastupiteľný význam. Ručné triedenia na tzv. inšpekčných pásach umožňuje odstránenie poškodených a nahnitých plodov, čo znamená zníženie rizika kontaminácie suroviny pred samotným konzervovaním. Na mechanické triedenie sa využívajú pásové, vibračné, bubnové a valčekové triedičky.

Pranie

Pranie slúži nielen na odstránenie mechanických nečistôt (hlina, piesok, kamienky), ale dôležité je aj odstraňovanie tzv. epifytnej mikroflóry, t. j. mikroorganizmov z povrchu plodov ovocia a zeleniny. Okrem toho na povrchu plodov sa môžu vyskytovať aj zvyšky postrekových látok, ktorých odstránenie si niekedy vyžaduje aj prídavok povrchovo aktívnych látok.

Podľa veľkosti znečistenia suroviny rozdeľujeme pranie na viacero stupňov:

- predmáčanie,
- hrubé pranie,
- vlastné pranie,
- sprchovanie čistou vodou.

Technologické zariadenia určené na pranie surovín v konzervárstve – práčky, môžu byť rôznej konštrukcie. Poznáme práčky:

- predmáčacie,
- podávacie,
- vzduchové,
- bubnové,
- dýzové,
- kefové,
- špeciálne.

Odstopkovanie a odkôstkovanie

Napriek existencii mechanických zariadení odstopkovačiek (dvojica valčekov otáčajúcich sa proti sebe) a odkôstkovacích nožov je pri tejto operácii ešte stále rozhodujúca ručná práca, pretože napr. odstopkovanie jahôd alebo odkôstkovanie broskýň s prirastenou dužinou by pri mechanickej práci znamenalo poškodenie a straty suroviny.

Lúpanie

Pri odstraňovaní povrchovej vrstvy plodov – lúpaní, sa využíva mechanické čistenie, lúpanie vodnou parou, vysokou teplotou, soľným roztokom alebo lúhom.

Mechanické lúpanie sa uskutočňuje na bubnových alebo valčekových karborundových brúskach alebo sa používajú orezávacie zariadenia s prítlačnými nožmi rôznej konštrukcie. Orezávanie môže byť spojené aj s odstraňovaním jadrinca (jablká, hrušky).

Chemické lúpanie, využívané pri väčšine druhov ovocia a zeleniny, používa namáčacie roztoky NaOH (1 až 20 %), do ktorých sa surovina ponára na 1 až 10 minút, podľa teploty roztoku (50 až 100 °C). Uvoľnená šupka sa odstraňuje v sprchovacích alebo kefových práčkach.

Termické lúpanie využíva pôsobenie vysokých teplôt počas krátkeho času (12 až 16 s). Šupka sa môže odstrániť aj vysokým tlakom vody alebo pary.

Rezanie, krájanie

Technologické zariadenia na rezanie a krájanie, tzv. krájačky, slúžia na úpravu tvaru a veľkosti suroviny pred spracovaním na hotový výrobok. Proces rezania a krájania má svoje opodstatnenie z viacerých dôvodov:

- kvôli prestupu tepla surovinou,
- kvôli optimalizácii difúzných procesov vo výrobku,
- kvôli extrakcii šťavy,
- kvôli tepelným operáciám ako je sušenie, sterilizácia a pod.

Väčšina rezačiek je konštruovaná ako valce, ktoré majú na osi pripevnené pružné plechy – nože, ktoré pri otáčaní valca odrezávajú zo suroviny rovnako veľké odrezky (kocky, hranoly, vlnovky a pod.). Existujú aj konštrukčné riešenia, ktoré umožňujú ozdobné krájanie ovocia alebo zeleniny.

Blanširovanie

Táto operácia patrí medzi hlavné výrobné operácie, ale pri nezabalenom ovocí a zelenine slúži aj ako operácia prípravná, ktorá predlžuje skladovateľnosť čerstvej suroviny.

Uskutočňuje sa jej zahriatím vodou alebo parou na teplotu minimálne 60 °C. Týmto postupom sa zabezpečí:

- odplynenie tkaniva,
- inaktivácia enzýmov,
- zníženie počtu mikróorganizmov,
- zmena textúry,
- odstránia sa nežiaduce chuťové látky a arómy.

Zaradenie tejto operácie do technologického postupu vyžaduje dôkladné posúdenie procesu výroby, pretože blanširovanie zabezpečuje iba dočasnú trvanlivosť suroviny a na druhej strane sa pri ňom zvyšuje riziko druhej kontaminácie a v dôsledku zvýšenia dostupnosti živín môžu niektoré nežiaduce mikrobiologické procesy prebiehať rýchlejšie.

Moderné blanšéry sa konštruujú ako kontinuálne pracujúce kapsové alebo valcové zariadenia, ktoré využívajú horúci vzduch alebo vysokofrekvenčný (mikrovlnový) ohrev.

Pasírovanie

Pasírovanie sa využíva pri výrobe ovocných a zeleninových pretlakov, drení, detskej výživy alebo tekutého ovocia. Pasírky obsahujú sitá s rôznou veľkosťou otvorov, cez ktoré sa mechanicky pretiera očistená a upravená (napr. varom) surovina.

Lisovanie

Lisovaním, t. j. pôsobením vonkajšieho tlaku na spracovávanú surovinu, sa získavajú najmä kvapaliny (šťavy), ktoré sa potom zvyčajne odfiltrujú od výliskov. Na lisovanie sa používajú kontinuálne a diskontinuálne lisy hydraulické, vretenové alebo závitovkové.

12.6.1.3 Konzervačné postupy pri konzervovaní potravín rastlinného pôvodu

Najčastejšie využívané konzervačné metódy sú sterilizácia, zahusťovanie, sušenie, chladenie, mrazenie a fermentácia. Existujú aj iné spôsoby (údenie, solenie), ktoré sa však využívajú v menšej miere, alebo len v špecifických prípadoch a pri menších objemoch výrobkov.

Sterilizácia

Tento spôsob konzervovania je založený na pôsobení zvýšenej teploty, ktoré má zabezpečiť inaktiváciu mikróorganizmov v určitom časovom intervale. Kvasinky, plesne a vegetatívne formy baktérií odumierajú už pri teplote 65 až 80 °C, bakteriálne endospóry sú však tepelne veľmi stabilné, na ich zničenie tieto teploty nepostačujú. Proces sterilizácie je závislý nielen od druhu prítomných mikróorganizmov, ale aj od ich množstva. Čím viac mikróorganizmov je prítomných v určitom objeme sterilizovanej suroviny, tým dlhší čas je potrebné zvýšenou teplotou pôsobiť, aby sa zabezpečila ich devitalizácia. Vzťah medzi teplotou a dĺžkou smrtiaceho času je nepriamy, t. j. čím vyššia je teplota, tým je potrebný kratší čas na usmrtenie mikróorganizmov. Sterilizácia sa teda môže uskutočňovať pri rôznych teplotách, musí sa však primerane meniť čas procesu. Absolútna sterilita výrobku nie je vždy nevyhnutná, pretože môže znamenať poškodenie potravinu. Zvyčajne postačuje sterilizácia do takej úrovne, aby bolo zabezpečené usmrtenie mikróorganizmov, aj keď ich endospóry prežili, ale v danom prostredí (kyslosť prostredia) nie sú schopné vyklíčiť.

Zahusťovanie a sušenie

Ide o procesy nepriamej inaktivácie mikroorganizmov, pri ktorých sa z potravy odstraňuje voľná voda, ktorá je nevyhnutnou podmienkou ich života. V dôsledku straty vody alebo zvyšovania osmotického tlaku v kvapalnom podiele potravy sa životné podmienky mikroorganizmov zhoršujú, spomaľuje sa až zastavuje ich rast a rozmnožovanie. Tieto účinky sa dosahujú odparovaním, prípadne vymrazovaním (odstránenie vody) alebo prídavkom osmoticky aktívnych látok (cukor, soľ). Pri zahusťovaní ide najčastejšie o koncentrovanie kvapalných a polokvapalných materiálov buď pri normálnom atmosferickom tlaku v otvorených kotloch, alebo pri zníženom tlaku vo vákuových odparkách.

Dehydratácia – konzervovanie sušením – je spôsob, pri ktorom sa z potravy odstraňuje voda do takej miery, kým sa potrava nezmení na suchý alebo polosuchý materiál. Získavame tak pevný, polopevný až práškový produkt.

Chladenie a mrazenie

Použitie zníženej teploty pri konzervovaní má za následok zníženie rýchlosti biochemických reakcií mikroorganizmov, t. j. dostatočne ochladená potrava nie je vhodným prostredím pre ich rast a rozmnožovanie. Na druhej strane to však neznamená, že budú všetky mikroorganizmy úplne inaktivované, resp. usmrtené.

Zníženie teploty tiež ovplyvňuje enzymatické procesy, pričom toto ovplyvňovanie môže byť kladné alebo záporné. Znížená teplota znamená jednak spomalenie niektorých nežiaducich enzymatických procesov, na druhej strane vymrazovaním určitého podielu voľnej vody vo forme ľadu sa vo zvyšku voľnej vody koncentrujú rozpustené zložky sušiny. Zvyšovanie koncentrácie má za následok vyrovňovanie spomaľujúceho efektu pôsobenia zníženej teploty, resp. môže nastať aj urýchlenie priebehu niektorých reakcií.

K zastaveniu rastu a rozmnožovania mikroorganizmov v potravinách účinkom zníženej teploty dochádza v prípade poklesu teploty na hodnoty -5 až -10 °C, pri plesniach je to až -12 °C. Enzymový systém sa výraznejšie spomaľuje pri teplotách -18 až -30 °C.

Nízka teplota teda nemôže zabezpečiť spoľahlivý sterilizačný účinok, chladením však možno predĺžiť trvanlivosť potravín. V konzervárstve sa preto chladenie využíva predovšetkým na predĺženie skladovateľnosti suroviny pred samotným spracovateľským procesom.

Konzervovanie mrazením je pomerne nákladný spôsob výroby, ktorý vyžaduje stálu pozornosť počas celej konzervácie a je náročný aj z hľadiska spotreby energie. Tento spôsob konzervácie však umožňuje zachovanie výživných látok potravín a ich konzumáciu počas celého roka.

Fermentácia

Konzervovanie rastlinných potravín biologickými zásahmi (cenoanabióza) zaradujeme k fermentačným výrobným operáciám. V praxi sa najčastejšie využíva mliečne a etanolové kvasenie.

Mliečne kvasenie je zabezpečované činnosťou mliečnych baktérií, ktoré za vhodných podmienok skvasujú roztoky s nízkou koncentráciou cukru a produkujú kyselinu mliečnu. Prítomnosť kyseliny mliečnej chráni produkt pred mikroorganizmami neznášajúcimi kyslé prostredie. Okrem kyseliny mliečnej môžu vznikať ďalšie viac alebo menej žiaduce látky, ktoré proces konzervácie skvalitňujú alebo znehodnocujú. Rozlišujeme:

- čisté (typické, homofermentatívne) mliečne kvasenie, ktoré spôsobujú baktérie rodu *Lactobacillus*,

- zmiešané (heterofermentatívne) mliečne kvasenie, pri ktorom okrem kyseliny mliečnej vzniká oxid uhličitý, kyselina octová a etanol; okrem rodu *Lactobacillus* sa tu uplatňujú aj mikroorganizmy rodu *Leuconostoc* a *Enterobacter*,
- nečisté mliečne kvasenie, pri ktorom vzniká kyselina octová, vodík, oxid uhličitý a ďalšie často nepríjemne zapáchajúce látky, ktorých pôvodcami sú mikroorganizmy rodu *Escherichia* a *Enterobacter*.

Za určitých podmienok môžu kvasinky v roztokoch cukru produkovať etanol. Zvyšujúca sa koncentrácia etanolu spomaľuje životné funkcie prítomných mikroorganizmov, ale aj vlastných kvasiniek. Pomerne vysokým koncentráciám etanolu (13 %) odolávajú kvasinky z rodu *Saccharomyces* Hansen, ktoré sa používajú aj na prekvasenie koncentrovanejších cukorných roztokov.

Ostatné konzervačné postupy

Z ostatných konzervačných postupov častejšie využívaných v potravinárskej praxi je potrebné spomenúť chemoanabiózu, t. j. konzervovanie chemickou úpravou prostredia. Tento spôsob je založený na prídavku určitého množstva chemickej látky (kyselina mravčia, benzoová, sorbová, SO_2), ktorá zabráni činnosti mikroorganizmov v potravine.

Okrem chemoanabiózy sa využíva aj sterilizácia odporovým a vysokofrekvenčným ohrevom. Účinky tohto spôsobu konzervovania sú podobné ako pri sterilizácii zvýšenou teplotou. V menšom rozsahu sa využíva aj rádiokonzervácia, t. j. konzervácia ionizujúcim žiarením a konzervácia ultrazvukom. Potraviny je možné konzervovať aj odoberaním kyslíka a úpravou skladovacej teploty. Konzervovanie v prostredí CO_2 sa využíva predovšetkým pri výrobe ovocných štiav, pretože oxid uhličitý pri teplote do 15°C a koncentrácii 1,5 % zabráňuje oxidačným zmenám a rozkladnej činnosti mikroorganizmov.

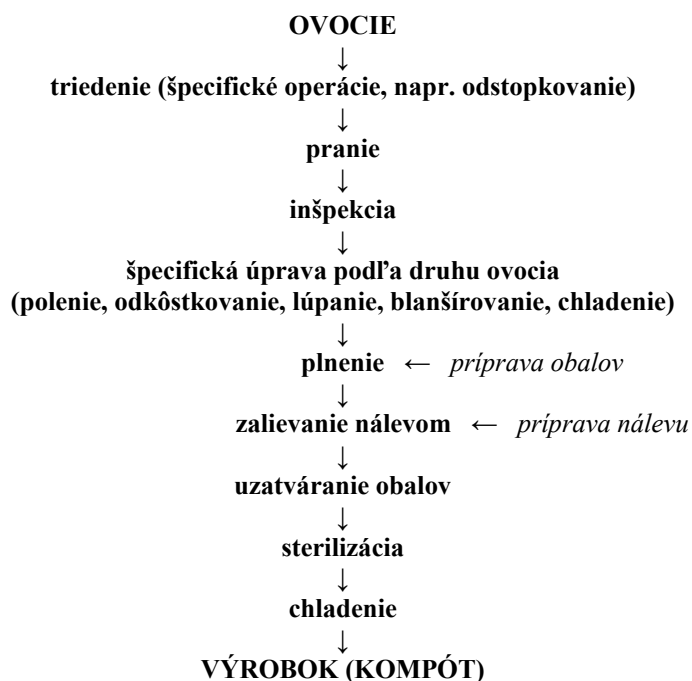
12.6.1.4 Výroba konzervovaných potravín rastlinného pôvodu

Sterilizácia ovocia a zeleniny

Pri spracovaní ovocia a zeleniny sa ako základná konzervačná technika využíva termosterilizácia. Ovocné výrobky – kompóty – sa vyrábajú z celého alebo upraveného ovocia v cukrovom náleve. Uzatvárajú sa do sklenených alebo kovových obalov a konzervujú tepelnou sterilizáciou. Dĺžka tepelného pôsobenia sa upravuje tak, aby sa popri zabezpečení primeranej trvanlivosti zachovala čo najprirodzenejšia chuť, vôňa a farba ovocia. Sterilizácia sa uskutočňuje v kontinuálnych zariadeniach – pasterizátoroch pri teplote maximálne 100°C po dobu určenú pre daný druh ovocia. Výrobok sa po sterilizácii rýchlo ochladí pod 35°C . Všeobecný postup sterilizácie ovocia sa skladá z počiatočného triedenia podľa veľkosti a poškodenia plodov, nasledujú špecifické operácie podľa druhu ovocia, napr. v prípade čerešní alebo višní je treba ovocie odstopkovať, pri marhuliach sa táto operácia nemusí zaradiť do výrobného procesu. Nasledujúca operácia je pranie a inšpekcia, pri ktorých sa ovocie zbaví mechanických nečistôt a vizuálne sa skontroluje. Po tejto operácii nasledujú buď špecifické úkony potrebné pre určitý druh ovocia (marhule a broskyne je potrebné rozpoliť a vykôstkovať, prípadne zbaviť šupky; iné druhy ovocia, napr. jadrové sa blanšujú a chladia) alebo sa priamo prechádza k plneniu ovocia do vyčistených obalov. Nasleduje príprava nálevu a jeho naliatie na ovocie. Po uzatvorení obalov nasleduje sterilizácia, pričom teplota a dĺžka sterilizácie je rôzna podľa druhu ovocia. Rýchle ochladenie predstavuje poslednú operáciu výroby kompótu.

Postup pri výrobe sterilizovanej zeleniny je v zásade podobný ako pri výrobe kompótov. Špecifické výrobné operácie sú tu však trochu odlišné, napríklad odšpičkovanie fazuľky, odjadrincovanie papriky, lúpanie rajčiakov, čistenie koreňovej zeleniny škrabkami a pod. Nálev na zeleninu môže byť slaný, kyslý alebo sladkokyslý, a preto aj sterilizačná teplota môže byť vyššia ako 100 °C. Výrobky môžu byť tvorené jedným druhom zeleniny alebo viacerými druhmi – vtedy hovoríme o miešanej zelenine alebo šalátoch.

Schéma technologického postupu výroby kompótov:



Výrobky fermentované mliečnym kvasením

Základný sortiment týchto výrobkov predstavuje kvasená kapusta a v menšej miere iná nakladaná zelenina (uhorky). Technologický postup výroby zahŕňa čistenie, rezanie, nakladanie a samotné kvasenie. Dôležitou súčasťou nakladania je utláčanie suroviny, t. j. vypudenie vzduchu, aby sa zabezpečil anaeróbny proces kvasenia. Počas kvasenia vzniká kyselina mliečna, ktorá už pri koncentrácii 0,5 % zabráňuje činnosti nežiaducich mikroorganizmov. Pri prílišnom nahromadení kyseliny mliečnej (1 až 2 %) však dochádza aj k obmedzeniu činnosti mliečnych baktérií a proces fermentácie sa spomaľuje, a preto je potrebné ovládať jednotlivé stupne fermentačného procesu a regulovať ich najmä teplotou alebo čiastočným okysľovaním prídavkom kyseliny mliečnej.

Ovocné šťavy a sirupy

Do tejto skupiny výrobkov patria ovocné šťavy, mušty a sirupy. Ovocné šťavy sa získavajú lisovaním a odstránením rozdrvenej sušiny ovocia. Môžu byť sytené oxidom uhličitým. Konzervujú sa tepelnou sterilizáciou. Podľa spôsobu výroby ich rozdeľujeme do nasledovných skupín:

- prírodné ovocné šťavy sterilizované bez úpravy chuti,
- prírodné ovocné šťavy upravené cukrom a minimálne riedené vodou,
- zmesi ovocných štiav upravené cukrom a minimálne riedené vodou.

Ovocné mušty sú nekvasené ovocné šťavy bez dužiny alebo s určitým obsahom ovocnej dužiny konzervované tepelnou sterilizáciou.

Sirupy sú základom pre výrobu nealkoholických nápojov, predstavujú teda polotovary, ktorý je potrebné riediť na hotový výrobok, limonádu. Pripravujú sa za studena alebo varením a majú vysoký obsah cukru (50 až 63 %), ktorý zabezpečuje ich dlhodobú trvanlivosť.

Výroba džemov, marmelád a rôsolov

Džemy, marmelády a rôsoly patria do skupiny výrobkov, ktoré nazývame nátierky. Ide o výrobky, ktoré sú konzervované vysokým obsahom cukru, t. j. presladzovaním. Činnosť a rast mikroorganizmov sú podmienené určitou vlhkosťou prostredia. Presládzaním, t. j. presýtením prostredia cukrom prechádza voda polopriepustnou blanou do prostredia s vyšším osmotickým tlakom, dochádza k plazmolýze a zastaveniu činnosti až usmrteniu mikroorganizmov. Pre vytvorenie dostatočnej stability výrobku je potrebný obsah cukru asi 65 %. Aj keď konzervačný účinok vysokého osmotického tlaku je pri takejto koncentrácii cukru dostatočný, používa sa väčšinou aj krátka pasterizácia výrobkov na inaktiváciu vegetatívnych foriem mikroorganizmov, hlavne plesní a kvasiniek.

Džem sa vyrába z celého alebo krájaného ovocia. Podstatou výrobného postupu je varenie ovocia s cukrom a pektínom, prípadne s ďalšími prísadami (kyselina citrónová, potravinárska farba, škrobový sirup) a následné zahusťovanie na rôsolovitú konzistenciu. Po dostatočnom zahusťení a varení sa džem plní hneď alebo po čiastočnom ochladení do obalov. Keďže výrobok je dostatočne presladený, je zabezpečená aj jeho dlhodobá trvanlivosť. Napriek tomu sa v stále väčšej miere uplatňuje pri výrobe džemov aj konzervovanie teplom.

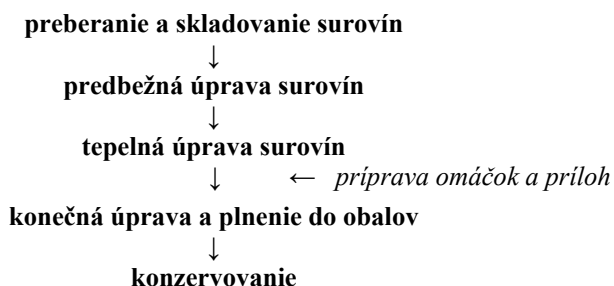
Marmelády, – výrobky z rozdrveného a pasírovaného ovocia – sa vyrábajú podobným postupom ako džemy a s tými istými pomocnými látkami a prísadami.

Ovocné rôsoly sa vyrábajú z čírych prírodných štiav. Šťava sa varí s cukrom, pektínom a kyselinou a za horúca sa plní do pohárov, v ktorých sa potom konzervuje termosterilizáciou.

12.6.2 Výroba hotových jedál

Pri výrobe hotových jedál sa z konzervárenských postupov v najväčšej miere uplatňuje sterilizácia, mrazenie a dehydratácia. Bežné konzervárenské operácie sú v prípade výroby hotových jedál, najmä s obsahom mäsa, doplnené o varenie, pečenie, dusenie a vyprážanie. Cieľom týchto operácií je nielen predĺžovanie trvanlivosti suroviny, ale aj dosiahnutie určitých organoleptických vlastností, napr. typickej vône, farby, chuti, prípadne konzistencie. Získaný výpek alebo vývar sa používa na prípravu príloh a omáčok. Sortiment hotových jedál tvoria mäsové konzervy, dvoj- a viaczložkové konzervy a dehydratované potraviny.

Schéma priemyselnej výroby hotových jedál:



12.6.2.1 Výroba mäsových konzerv

Do tejto skupiny výrobkov zaraďujeme mäso vo vlastnej šťave (hovädzie aj bravčové) a paštéty.

Základnou surovinou pri výrobe mäsových konzerv je surové mäso, ktoré sa ochucuje soľou a korením. Okrem toho sa do mäsových konzerv pridávajú ďalšie prísady, ako napr. mliečna a sójová bielkovina, sušený vaječný bielok a zmesi látok, ktorými sa upravuje chuť, farba, konzistencia, prípadne schopnosť mäsa viazať vodu a tuk.

Veľmi dôležitým faktorom pri výrobe mäsových konzerv je farba mäsa. Tento faktor výrazne ovplyvňuje spotrebiteľský záujem a často rozhoduje o predajnosti výrobku. Červená farba mäsa súvisí s prítomnosťou červeného farbiva myoglobínu vo svaľe. Teplota nad 70 až 80 °C spôsobuje denaturáciu a hydrolýzu červeného myoglobínu na hnedý hem, resp. hematín. Pri tepelnej úprave prechádza teda červené sfarbenie mäsa na hnedočervené až sivohnedé, čo znamená nežiaducu senzorickú zmenu. Tento nedostatok sa v praxi kompenzuje prídavkom alkalických dusitanov a dusičnanov, ktoré sa redukujú na oxid dusný a ten nadviazaním sa na hem umožní vznik červeného nitrozomyoglobínu. Nitrozomyoglobín sa pri vyšších teplotách mení na stály červeno sfarbený nitrozochromogén, ktorý dáva mäsovým výrobkom typickú červenoružovú farbu.

Základnou požiadavkou pri výbere surovín na výrobu mäsových konzerv je ich biologická a hygienická kvalita, predovšetkým čo najnižšie mikrobiologické znečistenie. Táto požiadavka rozhodujúcou mierou ovplyvňuje kvalitu a spoľahlivosť sterilizačného procesu.

Mäsové konzervy sa vyrábajú na technologických linkách, ktoré sú zostavené z jednotlivých zariadení a operácií zoradených podľa charakteru výsledného výrobku.

Mäso vo vlastnej šťave

Výrobný sortiment v tejto skupine výrobkov zahŕňa hovädzie mäso vo vlastnej šťave, bravčové mäso vo vlastnej šťave, zaraďujeme sem aj hovädzí a bravčový guláš a luncheon meat.

Základnou surovinou pri výrobe týchto výrobkov je čerstvé vykostené hovädzie alebo bravčové mäso, ďalej hovädzie blany alebo bravčové kože, soľ, mleté korenie, prípadne ďalšie koreniny a suroviny, podľa druhu výrobku.

Pri výrobe mäsa vo vlastnej šťave sa surovina nareže na rezačke, pridajú sa varené a narezané bravčové kože a spolu s prísadami a korením sa dokonale premiešajú v miešačke. Hotová zmes – dielo sa plní do plechových obalov, uzatvorí a sterilizuje pri 120 °C.

Gulášové konzervy obsahujú okrem soli a čierneho korenia aj múku, mletú papriku, bravčovú masť, smaženú cibuľku a vývar z kostí. Pred plnením do obalov sa tepelne upravujú dusením.

Výroba konzervy Luncheon meat vyžaduje prípravu jemne rozomletého diela z bravčového a hovädzieho mäsa s prídavkom predpísaných množstiev hladkej múky, korenia čierneho aj nového, muškátového orecha a koriandra. Do jemne zomletej spojky sa potom vmieša druhá časť mäsa, ktoré bolo nakrájané na rezačke s priemerom otvorov 5 až 10 mm. Spojka zmiešaná nahrubo so zrneným mäsom sa plní do obalov vákuovou plničkou.

Dvojzložkové a viaczložkové konzervy

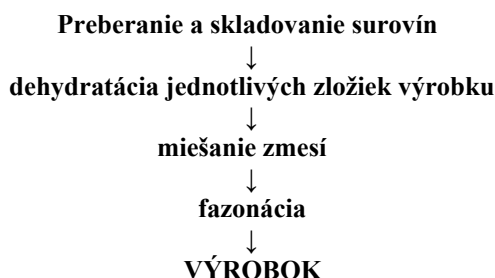
Výroba dvoj- a viaczložkových konzerv je špecifická vzhľadom na to, že výsledná kvalita výrobku úzko súvisí s kvalitou jednotlivých surovín, ktoré výrobok tvoria. Okrem toho výsledná kvalita takýchto výrobkov závisí aj od surovinovej skladby, pretože jednotlivé zložky sa počas sterilizácie môžu navzájom ovplyvňovať. Chemické a fyzikálno-chemické zmeny prebiehajúce pri tejto výrobe sú v porovnaní s jednozložkovými konzervami oveľa početnejšie a rôznorodejšie.

Počas jednotlivých operácií sa musí zohľadniť jednak konzistencia surovín (napr. sušená zelenina a strukoviny sa musia vopred nechať napučať) a pri predbežnej tepelnej úprave sa musí brať do úvahy tepelný efekt konzervovania, t. j. termosterilizácia alebo zmrazovanie. Znamená to, že sa jednotlivé suroviny pred plnením do obalov tepelne upravujú iba do určitého stupňa (na rozdiel od bežnej kuchynskej praxe sú jednotlivé zložky budúceho výrobku pred vložením do obalu asi o 1/4 tuhšie) a konečná konzistencia sa dosiahne až vlastným konzervovaním.

12.6.2.2 Výroba dehydratovaných potravín

Dnes už veľmi bohatý sortiment týchto výrobkov vyžaduje, okrem výberu a kvality vhodných surovín, správneho skladovania a vhodného technologického zariadenia, dosiahnutie potrebného stupňa dehydratácie. Stupeň dehydratácie (aktivita vody) má zabezpečiť potrebné zníženie chemických a biochemických zmien počas skladovania tak, aby sa dosiahla trvanlivosť dehydratovaných výrobkov 3 až 6 mesiacov. Výroba týchto výrobkov preto vyžaduje venovanie veľkej pozornosti hygiene a sanitácii. Dehydratácia, t. j. odstraňovanie vody z jednotlivých zložiek hotového výrobku sa musí uskutočniť tak, aby sa zabezpečilo ich dokonalé vysušenie, ale súčasne aj schopnosť rehydratácie a čo najvyššia výživná hodnota.

Schéma technologického postupu výroby dehydratovaných potravín:



Miešanie výrobku sa uskutočňuje na základe predpísanej receptúry, pričom sa môžu vyrábať výrobky sypké alebo pastovité. Pri fazonácii, t. j. balení výrobku sa potom berie do úvahy nielen účel a cieľ balenia, ale samozrejme aj konzistencia výrobku. Pri výrobe

dehydratovaných výrobkov je potrebné venovať špeciálnej výraznej pozornosti, vzhľadom na to, že tieto výrobky je treba chrániť pred vlhkosťou, kyslíkom, svetlom, ale aj prenikaním cudzích pachov a pred tepelným a mechanickým poškodením.

13 Správna hygienická a výrobná prax

Termín „Správna hygienická a výrobná prax“ zahŕňa všetky hygienické a výrobné podmienky, ktoré vedú k výrobe kvalitnej a zdravotne neškodnej potraviny. Tak ako je pre kvalitný potravinársky výrobok nevyhnutné dodržiavať správne technologické postupy, tak je dôležité z hľadiska zdravotnej neškodnosti dodržiavať aj určité hygienické postupy a podmienky. Podnik, ktorý má spracovanú dokumentáciu pre správnu výrobnú prax (GMP – Good Manufacture Practice) a správnu hygienickú prax (GHP – Good Hygiene Practice) a vypracovaný kontrolný systém na dodržiavanie princípov správnej hygienickej a výrobnéj praxe, nemá problém s výrobou kvalitných a zdravotne bezpečných potravinárskych výrobkov.

Základnými dokumentmi *správnej výrobnéj praxe* sú technicko-hospodárske normy (THN), technologické postupy (TP) a technické normy (TN). Všetky tieto dokumenty sú súčasťou výrobnéj dokumentácie a presne opisujú množstvo a druh jednotlivých surovín a prídavných látok, spôsob ich spracovania, ale aj druh a množstvo použitých obalov, spotrebu energie pri výrobe a straty, ktoré počas technologického postupu nastanú.

Dokumentácia *správnej hygienickej praxe* vychádza zo zásad preventívneho ochranného systému HACCP (viď kap. 13.2).

13.1 Hodnotenie a zabezpečovanie kvality surovín a potravín

Kvalita výrobkov sa v poslednom období stáva pre spotrebiteľov jednou zo základných požiadaviek a rozhodujúcich faktorov pri kúpe potravinárskeho výrobku. Preto je pre výrobcov nevyhnutné zabezpečovať jej kontrolu počas celého výrobného procesu, t. j. od príjmu a skladovania suroviny, cez jej spracovanie na výrobok, až po kontrolu kvality konečného výrobku opúšťajúceho závod. Mnohí výrobcovia, v snahe zabezpečiť vysokú kvalitatívnu úroveň svojich výrobkov a udržať si obchodný kredit na trhu, sa do určitej miery snažia dohliadnuť na udržanie kvality svojich výrobkov priamo v obchodnej sieti prostredníctvom spolupráce s predajcami. Kvalita a trvanlivosť potravinárskych výrobkov totiž závisí vo veľkej miere aj od správnej manipulácie a skladovania u predajcu.

Kontrolu kvality v potravinárskom priemysle môžeme rozdeliť do troch kategórií:

- vstupná kontrola – kontrola surovín pomocných materiálov a obalov,
- medzioperačná kontrola – kontrola výrobného procesu, t. j. kontrola správnosti priebehu jednotlivých technologických operácií a postupov,
- výstupná kontrola – kontrola hotových výrobkov.

Všetky spomenuté druhy kontroly sa zvyčajne uskutočňujú priamo v potravinárskom podniku na jednotlivých pracoviskách a vo vlastnom prevádzkovom laboratóriu. Kontrola výrobného procesu je zameraná na dodržiavanie požadovaných časových, teplotných, tlakových a ďalších technologických parametrov. Úlohou pracovníkov prevádzkových laboratórií je v čo najkratšom čase poskytnúť aspoň orientačné údaje o kvalite suroviny, polotovarov a hotových výrobkov, aby sa v prípade potreby mohol uskutočniť okamžitý zásah do technológie výroby.

Na posúdenie kvality surovín a potravín sa využívajú *subjektívne* a *objektívne* metódy hodnotenia.

Medzi subjektívne metódy zaraďujeme *senzorické (zmyslové)* hodnotenie kvality. Táto metóda je založená na zmyslovom posudzovaní takých vlastností potraviny ako je chuť, vôňa, farba, konzistencia a pod. Senzorické hodnotenie si vyžaduje skúseného pracovníka – hodnotiteľa, ktorý je schopný poskytnúť často komplexnejšie hodnotenie než aké sa získa pri chemickom rozbere.

Objektívne metódy hodnotenia kvality sú založené na *chemických, fyzikálno-chemických a mikrobiologických analýzach* uskutočňovaných pomocou laboratórneho a prístrojového vybavenia. Chemickým a fyzikálno-chemickým vyšetrením sa zisťujú fyzikálne veličiny a obsahy jednotlivých zložiek (vody, sušiny, popola, tukov, bielkovín, cukrov a pod.) v skúmanej vzorke. Mikrobiologické vyšetrenie poskytuje informáciu o obsahu žiaducich a nežiaducich mikroorganizmov v skúmaných vzorkách.

13.2 Systém kritických kontrolných bodov – HACCP

Výroba zdravotne neškodných potravín je nevyhnutne spojená s prevenciou, t. j. s predchádzaním zdravotného rizika pri spracovaní a výrobe potravín. Túto problematiku komplexne rieši preventívny ochranný systém *HACCP* (Hazard Analysis and Critical Control Points) – systém *analýzy rizík pomocou kritických kontrolných bodov*. Úlohou systému je identifikovať, vyhodnocovať a predchádzať nebezpečenstvu ohrozujúcemu zdravie človeka potravínou a určovať postupy, ktorými možno predísť vzniku nebezpečenstva a ohrozenia zdravia. Systém HACCP je súčasťou Codexu Alimentarius (Potravinársky kódex s celoeurópskou platnosťou) a je povinný vo výrobe potravín v krajinách EU od roku 1995.

Na rozdiel od klasického spôsobu kontroly hotových výrobkov, pri ktorom sa už iba konštatuje bezpečnosť, resp. rizikovosť vyrobenej potraviny, tento systém preventívne analyzuje všetky možné kritické body počas celého procesu príjmu surovín, ich spracovania, až po distribúciu výrobku do obchodnej siete, v ktorých môže vzniknúť nebezpečenstvo zdravotného znehodnotenia a určuje spôsob kontroly a prevencie v týchto kritických bodoch výroby. Podstatou preventívneho systému HACCP je teda:

- uskutočniť analýzu nebezpečenstva,
- stanoviť kritické body, v ktorých môže nebezpečenstvo vzniknúť,
- stanoviť kritické limity v jednotlivých bodoch a systém ich sledovania,
- určiť nápravné opatrenia a spôsob kontroly v jednotlivých kritických bodoch,
- zaviesť overovanie celého kontrolného systému s príslušnou dokumentáciou.

Zavedením systému HACCP a jeho dôsledným uplatňovaním sa získa komplexný systém kontroly nad procesom výroby, manipuláciou, surovinami, prostredím a pracovníkmi, ktorý pôsobí preventívne, takže ohrozeniu zdravia z potraviny priamo predchádza.

Princípy systému HACCP sa zavádzajú v troch etapách. V prvej etape sa uskutoční analýza nebezpečenstva na základe opisu jednotlivých výrobkov, surovín, ale aj výrobných postupov. Podrobná analýza vedie k odhaleniu kritických miest (rizikových bodov), v ktorých najčastejšie a najľahšie môže vzniknúť zdravotné riziko. Po odhalení rizikových bodov je potrebné stanoviť limitné hodnoty a medze súvisiace s daným rizikom, ktoré nesmú byť prekročené, a teda musia byť pod neustálou kontrolou. Súčasne sa sformulujú nápravné

opatrenia a overovacie postupy pre prípad prekročenia limitnej hodnoty v danom rizikovom bode výroby. Výsledkom prvej etapy je vypracovanie dokumentácie (smernice, príručky), ktorá opisuje konkrétne podmienky a systém kritických bodov v danej prevádzke. V nasledujúcej etape sa teoretické poznatky a postupy z predchádzajúcej analýzy zavedú postupne do praxe. Najprv je potrebné zaškoliť pracovníkov, vysvetliť im princíp systému a postupne zaviesť merania limitných hodnôt v jednotlivých kritických bodoch a samozrejme, viesť potrebnú dokumentáciu o týchto meraniach. Počas tejto etapy sa ešte uskutočňujú úpravy a systém sa optimalizuje. Obsahom tretej etapy uplatňovania systému HACCP je jeho pravidelné overovanie a aktualizácia, t. j. rozširovanie na nové výrobky, technológie a nových pracovníkov.

Systém je potrebné chápať ako filozofiu prístupu a nástroj na zaistenie zdravotnej bezchybnosti potravín, ktorý akceptujú a uplatňujú všetci pracovníci v danej výrobe. Dokumentácia k systému je iba pomôckou na jeho udržanie v praxi.

13.3 Systém riadenia kvality vo výrobe potravín

Systém kvality vo výrobe potravín sa v medzinárodnom meradle opiera o normy riadenia kvality označované ako *ISO 9000* (ISO – International Organization for Standardization – Medzinárodná organizácia pre štandardizáciu). Vznik ISO noriem bol vyvolaný potrebou vytvorenia určitých štandardov, na základe ktorých by vznikli porovnateľné podmienky pre rôznych dodávateľov potravinárskych výrobkov, aby sa tým uľahčil voľný pohyb tovarov a zvýšila dôvera medzi dodávateľmi a odberateľmi. Tieto normy presne definujú požiadavky a postupy, ktoré musí výrobca splniť, aby získal certifikát, t. j. potvrdenie o tom, že jeho podnik skutočne spĺňa požiadavky daných noriem. Certifikát udeľujú nezávislé certifikačné spoločnosti na základe auditu a súčasne tieto spoločnosti vykonávajú aj trvalý dozor nad dodržiavaním zásad ISO noriem v danom podniku. Majú tiež právomoc odobrať certifikát, pokiaľ výrobca trvalo nedodržiava stanovené podmienky výroby. Medzinárodné normy ISO 9000 sú formulované všeobecne, t. j. nie sú zamerané špeciálne na potravinársku výrobu, a teda neupresňujú dostatočne všetky požiadavky a podmienky týkajúce sa potravinárskej výroby. Tieto požiadavky však definujú iné systémy technických noriem, ako napr. norma *BRC* (British Retail Consortium – Organizácia britského maloobchodu) alebo austrálska *SQF* (Safe Quality Food). Uvedené systémy sa navzájom podobajú a na rozdiel od ISO noriem presne definujú požiadavky na podmienky výroby, manipulácie a skladovania potravinárskych surovín a výrobkov, ako aj požiadavky na systém riadenia kvality, na dodržiavanie správnej výrobnjej a hygienickej praxe a systému HACCP v potravinárskom podniku.

13.4 Hygiena a sanitácia v potravinárskej výrobe

Výroba zdravotne neškodných potravín vyznačujúcich sa vysokou kvalitou, nutričnou, energetickou a senzorickou hodnotou je nevyhnutne spojená s dodržiavaním prísnych hygienických a sanitačných podmienok. Výrobcovia potravín, ktorí zodpovedajú za ich

zdravotnú neškodnosť a kvalitu, musia teda nielen kontrolovať proces výroby, pracovníkov a technologické zariadenia, ale aj striktné zabezpečovať hygienu výroby, vrátane hygieny technologických zariadení, výrobných priestorov a osobnej hygieny pracovníkov. Dodržiavanie hygienických zásad vo výrobnom podniku vyžaduje vypracovanie hygienického režimu výroby a neustálu kontrolu jeho dodržiavania. Dobře spracovaný režim hygieny výroby, dôsledná kontrola a evidencia tohto režimu vyžaduje zaškolených a uvedomelých pracovníkov, ktorých osobná angažovanosť v procese uplatňovania hygienických predpisov a požiadaviek je na vysokej úrovni.

Bezchybné hygienické podmienky výroby sa zabezpečujú prostredníctvom *sanitácie*. Sanitácia je súbor činností (čistenie, dekontaminácia, dezinfekcia, dezinsekcia, deratizácia, sterilizácia a pod.), ktoré majú zabezpečiť dodržanie hygienických podmienok výroby tak, aby potravinárske výrobky spĺňali najprísnejšie kritériá kladené na ich kvalitu a zdravotnú bezpečnosť. V užšom zmysle slova je sanitácia súbor opatrení, ktoré sú potrebné na zneškodnenie, inaktiváciu alebo odstránenie pôvodcov chorôb a nákaz, resp. zabránenie rozkladu a iných poškodení potravín.

V praxi rozlišujeme sanitáciu preventívnu a represívnu. Úlohou preventívnej sanitácie je predchádzať znečisteniu a kontaminácii od začiatku výroby, t. j. už od suroviny, cez polotovary až po konečný produkt v celom technologickom procese. Represívna sanitácia je samotné umývanie, čistenie a dezinfekcia, ktorá sa musí v určitých pravidelných časových intervaloch uskutočňovať priamo vo výrobných priestoroch a na technologických zariadeniach.

Základnými prvkami komplexnej sanitačnej činnosti sú *čistenie a dezinfekcia*. Čistenie je spôsob odstraňovania nečistôt a zvyškov surovín a pomocných látok z povrchu výrobných zariadení, strojov, pracovného náradia, stien, podláh, ale aj rúk pracovníkov. V procese čistenia ide o odstránenie pevných častíc (fyzikálna čistota), chemických látok (chemická čistota) a mikroorganizmov (mikrobiologická čistota). Samotné čistenie, akokoľvek dôkladné, však nezabezpečí komplexnú dekontamináciu zariadení a priestorov. Až bezprostredne nasledujúca dezinfekcia môže zabezpečiť zneškodnenie zvyšku prežívajúcich mikroorganizmov.

Proces čistenia môžeme klasifikovať z rôznych hľadísk. Podľa spôsobu poznáme:

- čistenie suché (bez použitia vody a vodných roztokov),
- čistenie mokré (používa sa voda, vodou riedené roztoky, prípadne pena).

Podľa stupňa mechanizácie delíme procesy čistenia na:

- čistenie ručné,
- mechanické,
- strojové.

Podľa reakcie čistiacich prostriedkov poznáme čistenie:

- neutrálne (pH 5,5 až 8,5),
- kyslé (pH pod 5,5),
- alkalické (pH nad 8,5).

Podľa teploty použitej čistiacej vody, resp. roztoku delíme čistiace procesy na:

- studené (teplota pod 30 °C),
- teplé (teplota 35 až 60 °C),
- horúce (teplota nad 75 °C).

Jednotlivé spôsoby čistenia sa uplatňujú ako samostatné procesy iba zriedkavo. Najčastejšie sa používajú kombinácie viacerých čistiacich procesov, čím sa dosahuje ich

väčšia efektívnosť. Technologický postup čistenia sa zvyčajne skladá z nasledovných čiastkových operácií:

- mechanické odstraňovanie nečistôt,
- odstraňovanie nečistôt rozpustných vo vode,
- detergencia,
- oplachy,
- likvidácia odpadov.

Základným kritériom, ktoré rozhoduje o použití určitého čistiaceho postupu, je maximálna čistiacia mohutnosť, ale aj časová nenáročnosť a nízke zaťaženie odpadových vôd. Dôležitú úlohu pri výbere čistiaceho procesu zohrávajú aj ekonomické faktory, t. j. náklady na čistiace zariadenia a prostriedky.

Dezinfekcia je fáza, ktorá nasleduje bezprostredne po čistení a ako sa ukázalo v praxi, jej účinnosť je podmienená dôkladnosťou predchádzajúceho čistenia. Čím dôkladnejšie je predchádzajúce čistenie, tým účinnejšia je nasledujúca dezinfekcia. Na dezinfekciu sa používajú buď *chemické prostriedky* (organické a anorganické chemické látky), alebo *fyzikálne prostriedky* (teplota, tlak, žiarenie, sušenie). Dokonalá účinnosť dezinfekcie sa prejaví 100 %-ným usmrtením mikroorganizmov, ktoré je možné overiť v procese kontroly čistenia a dezinfekcie. Okrem vizuálnej kontroly po čistení (subjektívne hodnotenie) sa uskutočňuje kontrola stermi (objektívne hodnotenie), to znamená, že sa odoberú vzorky z očistených povrchov a podrobia sa mikrobiologickému vyšetreniu. Na základe získaných výsledkov sa zhodnotí účinnosť zvolenej technológie čistenia a odhalia sa hygienicky slabé miesta výroby potraviny.

Sanitácia technologických zariadení a výrobného prostredia nie je mysliteľná bez osobnej hygieny pracovníkov, ktorí s potravinárskymi surovinami a výrobkami dochádzajú do styku. Výrobca je zo zákona povinný zabezpečovať podmienky pre osobnú hygienu pracovníkov, od zabezpečenia funkčných hygienických zariadení (toalety, sprchy, šatne, umývadlá) po materiálne prostriedky osobnej hygieny (mydlá, krémy na ruky) a pracovné odevy a pomôcky. Pracovníci, ktorí prichádzajú do kontaktu so surovinami a potravinárskymi výrobkami pri skladovaní, preprave alebo priamo vo výrobe, sú zase povinní dodržiavať všetky zásady osobnej hygieny a všetky hygienické zásady súvisiace s ich pracovnou činnosťou. Pred nástupom do zamestnania si musia potravinárski pracovníci osvojiť základné hygienické minimum, t. j. hygienické predpisy a normy, ktoré súvisia s ich činnosťou v danom odbore alebo na úseku ich pracovnej činnosti. Pracovníci potravinárskych podnikov sú tiež povinní okrem absolvovania vstupnej lekárskej prehliadky, ktorá potvrdí ich zdravotnú spôsobilosť pre prácu v potravinárstve, zúčastňovať sa na preventívnych lekárskech prehliadkach alebo na mimoriadnych lekárskech prehliadkach podľa príkazu zamestnávateľa.

13.5 Legislatíva – potravinový dozor

Aj keď konkurenčný boj v celosvetovom meradle výrazne podnecuje snahu výrobcov starať sa o kvalitu a zdravotnú bezpečnosť potravín v čo najväčšej miere, všetky vyspelé krajiny zabezpečujú ochranu zdravia svojich obyvateľov prostredníctvom príslušnej legislatívy a štátneho dozoru v oblasti výroby potravín.

Zdravotná neškodnosť a kvalita potravín v SR je kontrolovaná a zabezpečovaná prostredníctvom viacerých orgánov štátnej správy, ktoré vykonávajú tzv. potravinový dozor. Potravinový dozor spadá pod pôsobnosť viacerých ministerstiev, napr. pôdohospodárstva, zdravotníctva, vnútra, obrany, Slovenskej poľnohospodárskej a potravinárskej inšpekcie, Štátnej veterinárnej správy, skúšobných a certifikačných orgánov. Tieto orgány kontrolujú dodržiavanie podmienok a opatrení, ktoré vyplývajú právnickým aj fyzickým osobám podnikajúcim v oblasti potravinárstva zo zákona NR SR č.152/95 Z. z. o potravinách, ktorý predstavuje základnú legislatívnu normu potravinárskej výroby u nás. *Potravinový kódex SR* rieši okrem základných všeobecných požiadaviek na hygienu výroby potravín problematiku označovania potravinárskych výrobkov, limitných hodnôt aditív a cudzorodých látok v potravinách a podrobne rozoberá výrobu, skladovanie a manipuláciu jednotlivých potravinárskych komodít. Okrem týchto dvoch základných legislatívnych noriem s hygienou potravín a ich výrobou súvisí celý rad ďalších zákonov, smerníc, vyhlášok a nariadení, vrátane STN a TN, napr. Zákon o veterinárnej starostlivosti, Zákon o ochrane zdravia ľudí, Zákon o ochrane zvierat, Zákon o zdravotnej starostlivosti, Zákon o odpadoch.

V súvislosti so vstupom Slovenska do spoločného obchodného priestoru Európskej únie sme museli zosúladiť naše právne predpisy v oblasti potravinárskej výroby s legislatívou Európskej únie. V tomto zmysle bola u nás v roku 1993 vydaná Smernica rady č. 93/43/EHS o hygiene výroby potravín, ktorá stanovuje všeobecné pravidlá hygieny potravín a spôsob kontroly dodržiavania týchto pravidiel. Smernica ukladá výrobcom za povinnosť zabezpečiť vypracovanie, zavedenie, vykonávanie a kontrolu vhodných bezpečnostných opatrení a výrobu svojich výrobkov podľa zásad správnej hygienickej praxe.

V roku 1962 bol na konferencii Organizácie pre výživu a poľnohospodárstvo (FAO) ustanovený Výbor pre potravinový kódex (Codex Alimentarius Commission – CAC), ktorého úlohou je uvádzať do praxe potravinové štandardy, hygienické zásady, maximálne limity pre rezíduá pesticídov a veterinárnych liečiv v potravinách a ďalšie kódexové dokumenty. Na základe dokumentov vydaných Codexom Alimentarius jednotlivé štáty Európskej únie vytvárajú svoje vlastné predpisy riadiace výrobu potravín, ich distribúciu a medzinárodný predaj.

13.6 Vedľajšie produkty a likvidácia odpadov

Potravinársky priemysel produkuje veľké množstvo vedľajších produktov, ktoré je možné využiť ako suroviny v iných odvetviach nielen potravinárskeho priemyslu. Okrem toho sa v potravinárskej výrobe vyprodukuje aj veľa odpadov, ktoré je potrebné likvidovať čo najekologickejšie.

Vedľajšie produkty ako krv, mäsová a mäso kostná múčka, výlisky z tukového priemyslu, lepok, glutén z výroby škrobu, srvátka, kvasnice, pivovarské mláto sú výdatným zdrojom rastlinných a živočíšnych bielkovín. Cukrovarnícke vedľajšie produkty sa využívajú ako suroviny fermentačného priemyslu (melasa) alebo ako krmivo pre hospodárske zvieratá, prípadne vlákna pre výživu ľudí (vylúhované rezky).

Odpady z potravinárskych výrob sa najčastejšie využívajú pri výrobe priemyselných krmív a kompostu. Aj odpadové vody, ktorých sa v potravinárskom priemysle vyprodukuje obrovské množstvo a z pohľadu ohrozenia životného prostredia, hlavne vodných zdrojov, znamenajú výrazné nebezpečenstvo, je možné okrem prečistenia v čistiarňach odpadových vôd využiť aj ako zdroj biomasy. Takto sa vyrába napr. torula z odpadových vôd po výrobe

kyseliny citrónovej, liehu a droždia alebo corn steep zo škrobárskych kukuričných vôd, ktoré sa pridávajú do živných pôd mikroorganizmov produkujúcich antibiotiká, vitamíny a aminokyseliny.

Z hydínárskeho odpadu – behákov, sa v súčasnosti vyrába potravinárska želatína, výlisky z výroby jablkovej šťavy sa využívajú pri výrobe potravinárskeho pektínu, hydrolýza lepku a gluténu sa uplatňuje pri výrobe polievkového korenia a pod.

13.7 Technologické a odpadové vody potravinárskeho priemyslu

Ako technologická pomocná látka plní voda v potravinárskom priemysle mnoho úloh. Okrem klasického použitia pri čistení a sanitácii výrobných liniek a technológií sa používa na chladenie, plavenie, pranie, namáčanie surovín, na varenie výrobkov (mäsové výrobky), vylúhovanie (cukor z rezkov) a vypieranie (škrob zo zemiakov), konzervovanie, ale aj napájanie kotlov na parný ohrev varných nádob atď.

Odpadové vody sa navzájom líšia chemickým zložením, fyzikálnymi a biologickými vlastnosťami, stupňom znečistenia a ďalšími parametrami v závislosti od technologických procesov použitých v jednotlivých výrobách. V dôsledku vypúšťania odpadových potravinárskych vôd do recipientu môže nastať zmena chemických, fyzikálnych aj biologických vlastností prírodných vôd, a preto sa tejto problematike venuje značná pozornosť zo strany príslušných organizácií a legislatívy.

Odpadové vody potravinárskeho priemyslu patria prevažne do skupiny netoxických a biologicky degradovateľných vôd, ale prítomnosť pomerne vysokého obsahu organických látok robí tieto vody škodlivými pre prírodné vodné toky. Preto sa priemyselné odpadové vody môžu vypúšťať do vodných tokov iba vtedy, keď nepoškodia záujmy iných užívateľov vody. Podľa súčasne platnej legislatívy sa môže do recipientu vypúšťať odpadová voda znečistená len po zákonom stanovenú hodnotu, a preto aj mnohé potravinárske podniky sú povinné zabezpečiť jej prečistenie vo vlastných čistiarňach odpadových vôd.

Podľa pôvodu sa odpadové vody v potravinárskom priemysle delia na:

- odpadové vody vznikajúce pri úprave surovín (umývanie, čistenie surovín),
- plviace odpadové vody (plavenie repy, zemiakov),
- odpadové vody zo spracovania surovín (difúzne vody v cukrovaroch),
- oplachovacie a umývacie vody (čistenie technologických zariadení, obalov),
- chladiace vody.

Najznečistenejšie odpadové vody sú pôvodom z jatočnej výroby, lebo obsahujú látky živočíšneho bielkovinového pôvodu, podobne aj odpadové vody z mliekarskej výroby. Cukrovarnícke odpadové vody sú typické nárazové vody, ktoré súvisia s kampaňovitou výrobou a problematiku je predovšetkým ich množstvo. Plviace vody z cukrovarov alebo škrobární sú veľmi znečistené zemou, kamienkami a inými mechanickými nečistotami, ale problém predstavuje aj obsah cukru, resp. škrobu. Rezkové vody v cukrovaroch a hľuzové vody v škrobárňach obsahujúce množstvo organických aj anorganických látok patria medzi najškodlivejšie potravinárske odpadové vody. V sladovníach sú najviac znečistené vody z prvého máčania jačmeňa, v pivovaroch sú to vody po umývaní kvasných kadí a ležiackych tankov.

Z dôvodu rôznorodosti zloženia vôd sa musia čistiarne potravinárskych odpadových vôd skladať z viacerých technologických častí, kde sa vykonávajú mechanické, fyzikálne, chemické alebo biologické čistiace operácie. V mechanickej časti čistiarne sa odstraňujú hrubé nečistoty pomocou rôznych typov hrablic a sít. Na odstránenie suspendovaných častíc sa najčastejšie využíva sedimentácia (usadzovanie) v sedimentačných nádržiach. Na vyčistenie zakalených vôd sa používa fyzikálnochemický proces koagulácie. Filtrácia je proces, ktorý sa využíva aj na začiatku, ale hlavne na konci čistiaceho procesu pri tzv. dočisťovaní. Na odstraňovanie tuhých častíc sa využíva aj odstredivá sila, t. j. rôzne druhy odstrediviek a hydrocyklónov. Látky, ktorých hustota je nižšia ako hustota vody a zväčša plávajú na jej povrchu (napr. tuky), sa odstraňujú flotáciou pomocou vháňaného vzduchu. Neutralizáciou sa upravuje pH kyslých alebo zásaditých vôd a zrážanie sa uplatňuje pri odstraňovaní ťažkých kovov a niektorých aniónov. Biologické čistenie vôd sa uskutočňuje v aeróbnych alebo anaeróbných podmienkach a uplatňuje sa hlavne pri odpadových vodách s vysokým obsahom bielkovín, tukov a sacharidov.

Literatúra

1. BAFRNEC, M. a kol. *Chemické inžinierstvo I*. Bratislava : Malé centrum, 1999. ISBN 80-967064-3-8.
2. DOJČANSKÝ, J., LONGAUER, J. *Chemické inžinierstvo II*. Bratislava : Malé centrum, 2000. ISBN 80-967064-8-9.
3. DRDÁK, M. a kol. *Základy potravinárskych technológií*, Bratislava : Malé centrum, 1996. ISBN
4. FELLNER, P., VALTÝNI, J., BOBOK, D. *Všeobecná a anorganická technológia*. Bratislava : STU, 1995.
5. GÖRNER, F., VALÍK, L.: *Aplikovaná mikrobiológia potravín*, Bratislava : Malé centrum, 2004. ISBN
6. HORČIN, V. *Konzervovanie potravín*. Nitra : SPU, 2004. ISBN
7. HORČIN, V. *Skladovanie a spracovanie záhradníckych plodín*. Nitra : SPU, 2001.
8. HUBBART, E., STEPHENSON, M., WADDINGTON, D. *The Essential Chemical Industry*. York : Chemical Industry Education Centre, University of York, 4th ed., 1999.
9. KAČEŇÁK, I. *Základy balenia potravín*. Bratislava : ARM 333, 2001. ISBN
10. KADLEC, P. a kol. *Technologie potravín I*. Praha : VŠCHT, 2002. ISBN
11. KADLEC, P. a kol. *Technologie potravín II*. Praha : VŠCHT, 2002. ISBN
12. MELICHERČÍK, M., MELICHERČÍKOVÁ, D. *Účinky vybraných organických látok na ľudský organizmus*. Bratislava : Metodicko-pedagogické centrum, 2004. ISBN
13. MOCIK, S., MIKULÁŠEK, S., GAVORNÍK, S. *Chemická technológia*. Bratislava : SPN, 1979.
14. MUCHOVÁ, Z. a kol. *Výroba zdravotne neškodných potravín*. Nitra : SPU 1999.
15. PROUSEK, J. *Rizikové vlastnosti látok*, Bratislava : STU, 2001.
16. SMELÍK, A. *Technológia cukrovínok a čokolády*. Bratislava : SVŠT, 1977.
17. ŠIMEK, Z., MOCIK, S., HALÁSOVÁ, R. *Chemická technológia pre učiteľov*. Bratislava : SPN, 1980.
18. TAKÁCSOVÁ, M., PRÍBELA, A. *Chémia potravín*. Bratislava : STU, 1996.
19. TÖLGYESSY, J. a kol. *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. Bratislava : Veda – vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, 1989.
20. TÖLGYESSY, J. *Odpadové hospodárstvo (Zneškodňovanie a využitkovanie tuhých odpadov)*. Bratislava : Nadácia učňovského školstva, 2002.
21. TÖLGYESSY, J., PIATRIK, M., TÖLGYESSY, P. *Ochrana prostredia v priemysle*. Bratislava : ALFA – Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1989.
22. TROJAN, M. *Vybrané kapitoly z anorganické technologie*. Pardubice : VŠCHT, 1991.
23. TROJAN, M., KUHLER, M. *Obecná technologie*. Pardubice : VŠCHT, 1990.
24. VELÍŠEK, J. *Chemie potravín I*. Tábor : OSSIS, 2002.

25. VELÍŠEK, J. *Chemie potravin 2*. Tábor : OSSIS, 2002.
26. VELÍŠEK, J. *Chemie potravin 3*. Tábor : OSSIS, 2002.
27. ZBÍROVSKÝ, M., MICHÁLEK, J. *Základy technologie*. Praha : SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1983.

Obsah

1	Úvod	3
2	Predmet chemickej technológie	4
3	Základné technologické operácie	6
3.1	Mechanické operácie	6
3.1.1	Spracovanie tuhých látok	6
3.1.2	Fluidizácia	10
3.1.3	Doprava	10
3.1.3.1	Doprava tuhých látok	10
3.1.3.2	Doprava kvapalín	12
3.1.3.3	Doprava plynov	15
3.1.4	Rozdeľovanie heterogénnych sústav	16
3.1.4.1	Filtrácia	16
3.1.4.2	Usadzovanie	18
3.1.4.3	Odstreďovanie	19
3.1.4.4	Oddeľovanie v elektrickom poli	21
3.2	Tepelné operácie	22
3.3	Difúzne operácie	25
3.3.1	Destilácia a rektifikácia	25
3.3.2	Sorpčné operácie	28
3.3.2.1	Absorpcia	28
3.3.2.2	Adsorpcia	29
3.3.3	Extrakcia	30
3.3.4	Sušenie	30
3.3.5	Príprava roztokov	33
3.3.6	Kryštalizácia	33
4	Technológia vody	35
4.1	Jednotlivé druhy vôd podľa pôvodu a použitia	35
4.2	Úprava vody	37
4.3	Čistenie odpadových vôd	40
5	Základné suroviny chemického priemyslu	45
6	Anorganická technológia	46
6.1	Výroba technických plynov	46
6.1.1	Kyslík a dusík	46
6.1.2	Argón, hélium, neón	48
6.1.3	Oxid uhličitý	49
6.1.4	Vodík	49
6.1.5	Acetylén	51
6.1.6	Amoniak	52
6.2	Výroba vybraných anorganických látok	54
6.2.1	Kyselina dusičná	54

6.2.2	Kyselina sírová	55
6.2.3	Chlorovodík a kyselina chlorovodíková	57
6.2.4	Hydroxid sodný a chlór	58
6.2.5	Uhličitan sodný	61
6.2.6	Fosfor a kyselina fosforečná	64
6.2.7	Priemyselné hnojivá	66
6.2.7.1	Síran amónny	67
6.2.7.2	Dusičnan amónny	67
6.2.7.3	Superfosfát	68
6.2.7.4	Viaczložkové hnojivá	69
7	Priemysel silikátov	70
7.1	Maltoviny	70
7.1.1	Cement	70
7.1.2	Pálené vápno	72
7.1.3	Sadra	73
7.2	Hrubá keramika	73
7.3	Jemná keramika	75
7.3.1	Hrnčiarske výrobky	75
7.3.2	Pórovina	75
7.3.3	Kamenina	76
7.3.4	Porcelán	76
7.4	Sklo a smalty	77
7.4.1	Výroba skla	77
7.4.2	Smalty	79
7.4.3	Tavené horniny	80
8	Výroba kovov	81
8.1	Základné postupy výroby kovov	81
8.2	Výroba železa	82
8.2.1	Konštrukcia vysokej pece	83
8.2.2	Chemické deje prebiehajúce vo vysokej peci	86
8.2.3	Produkty vysokej pece	87
8.3	Výroba ocele	88
8.3.1	Výroba ocele v konvertoroch	88
8.3.2	Výroba ocele v nistejových peciach Siemsenovým a Martinovým procesom	89
8.3.3	Výroba ocele v elektrických peciach	90
8.3.4	Výroba téglikovej ocele	91
8.4	Výroba hliníka	92
8.5	Výroba medi	93
8.6	Výroba zlata	95
9	Organická technológia	97
9.1	Technológia tuhých palív	97
9.1.1	Karbonizácia uhlia	98
9.1.1.1	Vysokoteplotná karbonizácia	98
9.1.1.2	Nízkoteplotná karbonizácia	100
9.1.2	Splynovanie uhlia	100

9.2	Technológia ropy	101
9.2.1	Pôvod a zloženie ropy	101
9.2.2	Fyzikálne postupy spracovania ropy	102
9.2.3	Chemické postupy spracovania ropy	104
9.3	Spracovanie zemného plynu	106
9.4	Vybrané výrobné procesy organickej technológie založené na spracovaní petrochemikálií	107
9.4.1	Nitrácia	107
9.4.2	Sulfonácia	108
9.4.3	Aminácia	108
9.4.4	Diazotácia a kopulácia	109
9.4.5	Halogenácia	110
9.4.6	Hydratácia	111
9.4.7	Hydrolyza	112
9.4.8	Oxidácia	113
9.4.9	Esterifikácia	114
9.4.10	Hydrogenácia	115
9.4.11	Makromolekulové látky	116
9.4.11.1	Mechanizmy tvorby makromolekulových látok	117
9.4.11.2	Výroba a spracovanie makromolekulových látok	118
9.4.11.3	Výrobné postupy vybraných makromolekulových látok	119
10	Chemické spracovanie dreva	126
10.1	Výroba drevoviny a celulózy	127
10.2	Výroba papiera	129
10.3	Nízkotepelná karbonizácia dreva	132
11	Biochemické výrobné procesy	134
11.1	Biochemické štiepne procesy	136
11.1.1	Výroba etanolu	136
11.1.2	Výroba droždia	138
11.1.3	Výroba vína	140
11.1.4	Výroba sladu a piva	142
11.1.5	Výroba kyseliny mliečnej	144
11.1.6	Výroba kyseliny citrónovej	145
11.1.7	Výroba octu	146
11.1.8	Výroba aminokyselín	146
11.2	Biochemické syntézne procesy	147
11.2.1	Výroba antibiotík	147
11.2.2	Výroba polysacharidov	148
11.2.3	Výroba enzýmov	149
11.2.4	Výroba potravinárskych aditív	149
11.3	Biochemické transformácie	150
12	Základné odvetvia potravinárskeho priemyslu	151
12.1	Suroviny potravinárskeho priemyslu	151
12.2	Základné technologické zariadenia a výrobné operácie potravinárskeho priemyslu	157
12.3	Mikrobiologické a biochemické procesy pri výrobe potravín	161

12.3.1	Žiaduca a nežiaduca činnosť mikroorganizmov	162
12.3.2	Suroviny potravinárskeho priemyslu a ich zmeny počas skladovania a spracovania	164
12.3.3	Zvyšovanie trvanlivosti potravín – konzervovanie	165
12.3.4	Pohotovostné potraviny	167
12.3.5	Likvidácia a využitie vedľajších produktov potravinárskej výroby	168
12.3.6	Zdravotná neškodnosť a kvalita potravín	168
12.3.6.1	Biologické rizikové faktory	169
12.3.6.2	Chemické rizikové faktory	171
12.3.6.3	Fyzikálne rizikové faktory	172
12.4	Technológia výroby a spracovania základných zložiek potravy	172
12.4.1	Technológia sacharidov a cereálií	172
12.4.1.1	Výroba cukru	172
12.4.1.2	Výroba nečokoládových cukrovín	175
12.4.1.3	Výroba čokolády a čokoládových cukrovín	177
12.4.1.4	Cereálie, mlynárstvo	177
12.4.2	Technológia mlieka	183
12.4.2.1	Výroba konzumného mlieka	183
12.4.2.2	Výroba fermentovaných mliečnych výrobkov	185
12.4.2.3	Výroba nefermentovaných mliečnych výrobkov	185
12.4.2.4	Výroba syrov	187
12.4.3	Technológia mäsa	191
12.4.3.1	Technológia jatočných zvierat	191
12.4.3.2	Hydinárska technológia	197
12.4.3.3	Iné mäsiarske technológie	199
12.4.4	Technológia tukov a olejov	200
12.4.4.1	Výroba surového oleja a jeho rafinácia	200
12.4.4.2	Stužovanie tukov	202
12.4.4.3	Výroba margarínov	202
12.4.4.4	Výroba mastných kyselín	203
12.4.4.5	Výroba detergentov	204
12.4.4.6	Výroba sviečok	205
12.4.4.7	Kozmetická výroba	206
12.5	Technológia výroby pochutín a spracovania suchých plodov	207
12.5.1	Káva a kávoviny	207
12.5.2	Čaj	208
12.5.3	Koreniny	209
12.5.4	Arómy a esencie	210
12.5.5	Spracovanie tabaku	210
12.5.6	Suché škrupinové plody	211
12.6	Konzervovanie potravín	211
12.6.1	Konzervovanie potravín rastlinného pôvodu	211
12.6.1.1	Konzervárenské suroviny	211
12.6.1.2	Prípravné operácie	212
12.6.1.3	Konzervačné postupy pri konzervovaní potravín rastlinného pôvodu	214
12.6.1.4	Výroba konzervovaných potravín rastlinného pôvodu	216
12.6.2	Výroba hotových jedál	218
12.6.2.1	Výroba mäsových konzerv	219
12.6.2.2	Výroba dehydratovaných potravín	220

13	Správna hygienická a výrobná prax	222
13.1	Hodnotenie a zabezpečovanie kvality surovín a potravín	222
13.2	Systém kritických kontrolných bodov – HACCP	223
13.3	Systém riadenia kvality vo výrobe potravín	224
13.4	Hygiena a sanitácia v potravinárskej výrobe	224
13.5	Legislatíva – potravinový dozor	226
13.6	Vedľajšie produkty a likvidácia odpadov	227
13.7	Technologické a odpadové vody potravinárskeho priemyslu	228
14	Literatúra	230

© Doc. Ing. Mária Linkešová, CSc., Ing. Ivona Paveleková, CSc., 2007
Vybrané kapitoly z chemickej a potravinárskej technológie

Vedúci katedry: prof. PhDr. Ľubomír Held, CSc.
Vydala Trnavská univerzita v Trnave

Recenzenti: Doc. Ing. Miroslav Serátor, CSc.
Doc. Ing. Ján Regulí, CSc.

Text neprešiel jazykovou úpravou.
Za odbornú stránku týchto vysokoškolských skrípt zodpovedajú autorky.
Schválené Vedeckou radou Pedagogickej fakulty Trnavskej univerzity dňa 19. 4. 2007 ako
vysokoškolské skriptá pre Pedagogickú fakultu TU.

Rozsah 237 strán, 15,25 AH textu, 1. vydanie, formát A/4.

ISBN 978-80-8082-170-8
EAN 9788080821715