

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vybrané oblasti českého anorganického průmyslu

Jakub Kučera

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub Kučera**
Osobní číslo: **C15451**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Vybrané oblasti českého anorganického průmyslu**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši zaměřenou na výrobu základních anorganických chemikálií produkovaných v ČR s důrazem na konkrétní výrobce.
2. Získané informace zpracujte a předložte formou bakalářské práce

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Pavla Honcová, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **9. února 2018**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 9. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše. Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 5. 6. 2018

Jakub Kučera

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval doc. Ing. Pavla Honcová, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování bakalářské práce.

ANOTACE

Předkládaná bakalářská práce komplexně popisuje aktuální situaci vybraných oblastí anorganického průmyslu v České republice. V první kapitole jsou probráni všichni velcí výrobci základních anorganických chemikálií na našem území. Kromě charakterizace současné situace těchto podniků a jejich výrobních technologií jsou zmíněny návaznosti mezi těmito podniky a jejich stručná historie. V dalších třech kapitolách je pojednáno o těch anorganických materiálech, které jsou významné pro český průmysl. Vzhledem k množství a různorodosti podniků zabývajících se výrobou anorganických materiálů na našem území nejsou již popsány detailně všechny podniky jako v kapitole první, ale je zde k problematice přistupováno obecněji. Důkladně jsou probrány především ty nejdůležitější materiály a největší producenti těchto materiálů, popř. jsou alespoň jmenovitě uvedeny podniky zabývající se výrobou těchto materiálů.

KLÍČOVÁ SLOVA

průmysl, Česká republika, výroba, technologie

TITLE

Selected areas of Czech inorganic industry

ANNOTATION

The presented bachelor thesis comprehensively describes the current situation in selected areas of inorganic industry in the Czech Republic. In the first chapter, the biggest manufacturers of basic inorganic chemicals in our territory are described with an emphasis on the characterization of the current situation, their production technologies, their business continuity and their development. In the following three chapters there is a more generally discussed the production of other inorganic materials, which are important for the Bohemia industry. The general attitude is due to the number and diversity of businesses engaged in production of inorganic materials in our territory. Thus, only the most important materials and the largest producers of these materials are mentioned

KEYWORDS

industry, Czech republic, production, technology

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 Základní anorganické chemikálie.....	13
1.1 Synthesia, a.s.....	14
1.1.1 Kyselina dusičná 52%	14
1.1.2 Kyselina dusičná 98%	16
1.1.3 Kyselina sírová a oleum	17
1.2 PRECHEZA, a.s.	19
1.2.1 Titanová běloba	19
1.2.2 Kyselina sírová	21
1.3 Fosfa, a.s.	21
1.3.1 Kyselina fosforečná termická	22
1.4 DEZA, a.s.	23
1.4.1 Uhličitan sodný.....	24
1.4.2 Hydroxid sodný	24
1.4.3 Síra.....	25
1.5 SPOLCHEMIE	26
1.5.1 Hydroxid sodný a hydroxid draselný	26
1.5.2 Kyselina chlorovodíková.....	28
1.6 Unipetrol RPA, s.r.o.	29
1.6.1 Amoniak	30
1.7 Lovochemie, a.s.	32
1.7.1 Kyselina dusičná.....	32
1.7.2 Hnojiva	32
1.8 SPOLANA, a.s.....	33

2	Sklářský průmysl v České republice	34
2.1	Ploché sklo	35
2.1.1	Výroba plochého skla "Float proces"	36
2.1.2	Výroba plochého skla v ČR.....	39
2.2	Obalové sklo	40
2.3	Sklo pro chemický, zdravotnický a farmaceutický průmysl.....	42
3	Keramický průmysl v České republice	44
3.1	Stavební keramika.....	45
3.1.1	Cihlářská výroba.....	45
3.1.2	Výroba stavební keramiky v ČR	46
3.2	Žárovzdorná, velmi tvrdá a elektrotechnická keramika.....	47
3.2.1	Výroba žárovzdorné, velmi tvrdé a elektrotechnické keramiky v ČR	49
4	Maltoviny	50
4.1	Cementy	51
4.2	Vápno.....	53
4.3	Sádra	55
	Závěr.....	58
	Literatura.....	60

Seznam zkratk

CEFTA	Central European Free Trade Agreement
SBU	Strategic Bussines Unit
EPD	Enviromental Product Declarations
NACE	Statistická klasifikace ekonomických činností

Seznam obrázků

Obr. 1 Mapa firem vyrábějících základní anorganické chemikálie	13
Obr. 2 Schéma výroby HNO_3 52% [6].....	15
Obr. 3 Schéma výroby HNO_3 98% [7].....	16
Obr. 4 Schéma výroby H_2SO_4 a olea [6].....	18
Obr. 5 Schéma výroby titanové běloby sulfátovým způsobem [12].....	21
Obr. 6 Schéma výroby kyseliny fosforečné ve dvouvěžovém uspořádání [14].....	23
Obr. 7 Schéma výroby síry Clausovým procesem [17]	25
Obr. 8 Schéma výroby NaOH membránovou elektrolýzou [20]	27
Obr. 9 Schéma výroby kyseliny chlorovodíkové	29
Obr. 10 Schéma výroby amoniaku [24]	31
Obr. 11 Linka pro výrobu plochého skla Float [30].....	39
Obr. 12 Schéma výroby nápojových lahví	41
Obr. 13 Ložiskové oblasti vápenců v České republice [38].....	50
Obr. 14 Třísložkový diagram složení cementů [40].....	52
Obr. 15 Cementárny na území České republiky [40].....	53

ÚVOD

Chemický průmysl patří v rámci národního hospodářství k rozhodujícím průmyslovým odvětvím a je jedním z ukazatelů hospodářské vyspělosti země. V současné době je chemický průmysl třetím největším průmyslem v ČR [1]. Anorganické chemické výroby jsou velmi významnou částí tohoto průmyslu, zejména kvůli produkci základních chemikálií (kyseliny, louhy, hnojiva a pigmenty), které jsou nezbytnými surovinami pro další zpracování. Výrobu těchto základních chemikálií můžeme zcela jistě zařadit do jakési anorganické části chemického průmyslu. Anorganický průmysl ovšem není jako celek nikterak legislativně definován. Při jeho vymezení nesmíme zapomínat na další odvětví zpracovatelského průmyslu, protože tato odvětví často pracují se surovinami anorganického charakteru, a i výsledné produkty tento charakter mají. Konkrétně se jedná o výrobu anorganických materiálů, skla, keramiky a stavebních hmot.

Významným milníkem pro anorganický průmysl bychom mohli nazývat továrnu ve Velké Lukavici na výrobu kyseliny sírové, která zahájila provoz v roce 1807 [2]. Postupně v závislosti na aktuálních trendech, politické situaci a geografických podmínkách vznikaly, ale také zanikaly podniky, které dnes tvoří důležitou součást průmyslu a často patří mezi nejvýznamnější společnosti regionu. Rozvoj anorganického průmyslu šel vždy ruku v ruce s rozvojem chemie jako vědního oboru. Snahou odborníků bylo implementovat získané poznatky z obecné chemie, anorganické chemie a chemického inženýrství do praxe tak, aby byly zajištěny co nejlepší ekonomické výsledky, vysoká výtěžnost, čistota produktů, šetrnost k životnímu prostředí a ochrana zaměstnanců. Nejvýznamnějšími vzdělávacími institucemi v oblasti chemie jsou Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, která navazuje na nejranější počátky výuky chemie v českých zemích, Fakulta chemicko-technologická při univerzitě Pardubice a Fakulta chemická při VUT v Brně. Vznik a vývoj chemických škol úzce souvisí s požadavky podniků v dané oblasti, zejména pak vznik středních škol a učilišť, které měly zajistit dostatečný počet kvalifikovaných pracovníků.

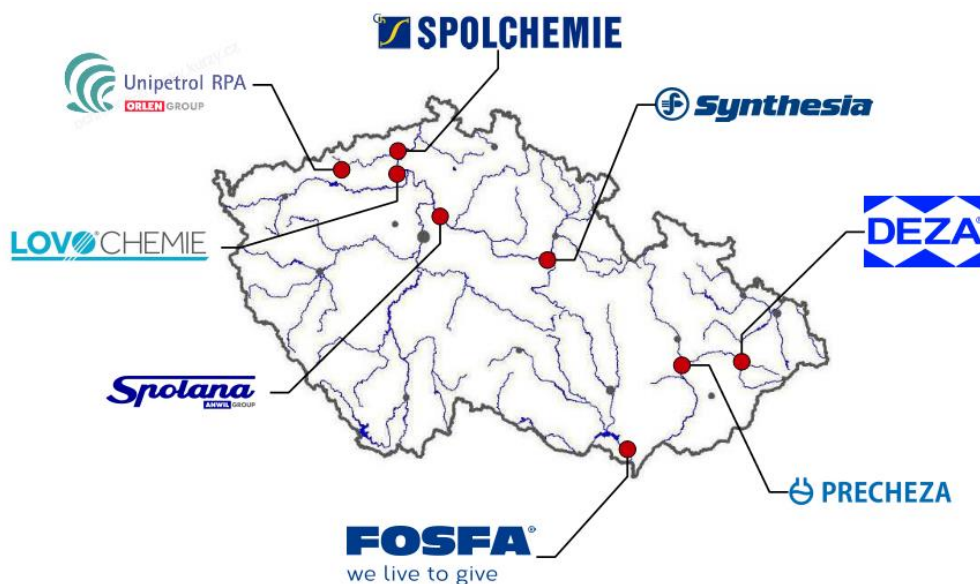
V následujících kapitolách budou probrány ty podniky, které se zabývají výrobou anorganických chemikálií a materiálů se zaměřením na technologii výroby, přehled výrobků, využití výrobků a roční produkci. Práce čerpá z obecně platných údajů a informací z literatury, z

písenných a ústních sdělení pracovníků a propagačních materiálů společností. Cílem práce je vytvoření textu, který přehlednou formou předává čtenáři informace o anorganickém průmyslu v České republice, takže jej čtenář může použít jako učební text.

1 Základní anorganické chemikálie

Podle NACE – Všeobecná statistická klasifikace ekonomických činností, kterou používá Evropské unie, je výroba základních chemických zařazena do kategorie C – zpracovatelský průmysl, konkrétně subkategorie: Výroba chemických látek a přípravků [3]. Výrobou základních anorganických chemikálií se nezabývá příliš velký počet firem, a to zejména z důvodu vysoké náročnosti výroby jak z hlediska technologického, tak náročnosti na spotřebu suroviny, spotřebu energie, vody, výstavbu výrobních závodů a náročnosti na počet zaměstnanců. To je způsobeno zejména množstvím produkce v řádech tisíců tun za rok [4].

Většina firem zabývajících se touto výrobou má již dlouholetou tradici a od svého vzniku urazila dlouhou cestu, za kterou se firmy měnily jak z hlediska organizační struktury, tak i z hlediska nabízených produktů a technologií výroby. Na obrázku 1. jsou vyznačeny významné firmy vyrábějící základní anorganické chemikálie. Tyto firmy budou probrány v následujících kapitolách. Bude uvedena charakterizace těchto firem, jejich stručná historie, přehled všech vyráběných chemikálií, popis používané technologie pro výroby anorganických chemikálií a roční produkce těchto chemikálií.



Obr. 1 Mapa firem vyrábějících základní anorganické chemikálie

Jak vyplývá z obrázku 1., jsou firmy vyrábějící anorganické chemikálie umístěny v blízkosti velkých českých řek, a to zejména z důvodu vysoké spotřeby technologické vody pro chlazení. Většina firem je napojena na železniční síť vlastním železničním systémem a to z důvodu zjednodušení dopravy surovin a polotovarů do firmy a dopravy produktů zákazníkům.

1.1 Synthesia, a.s.

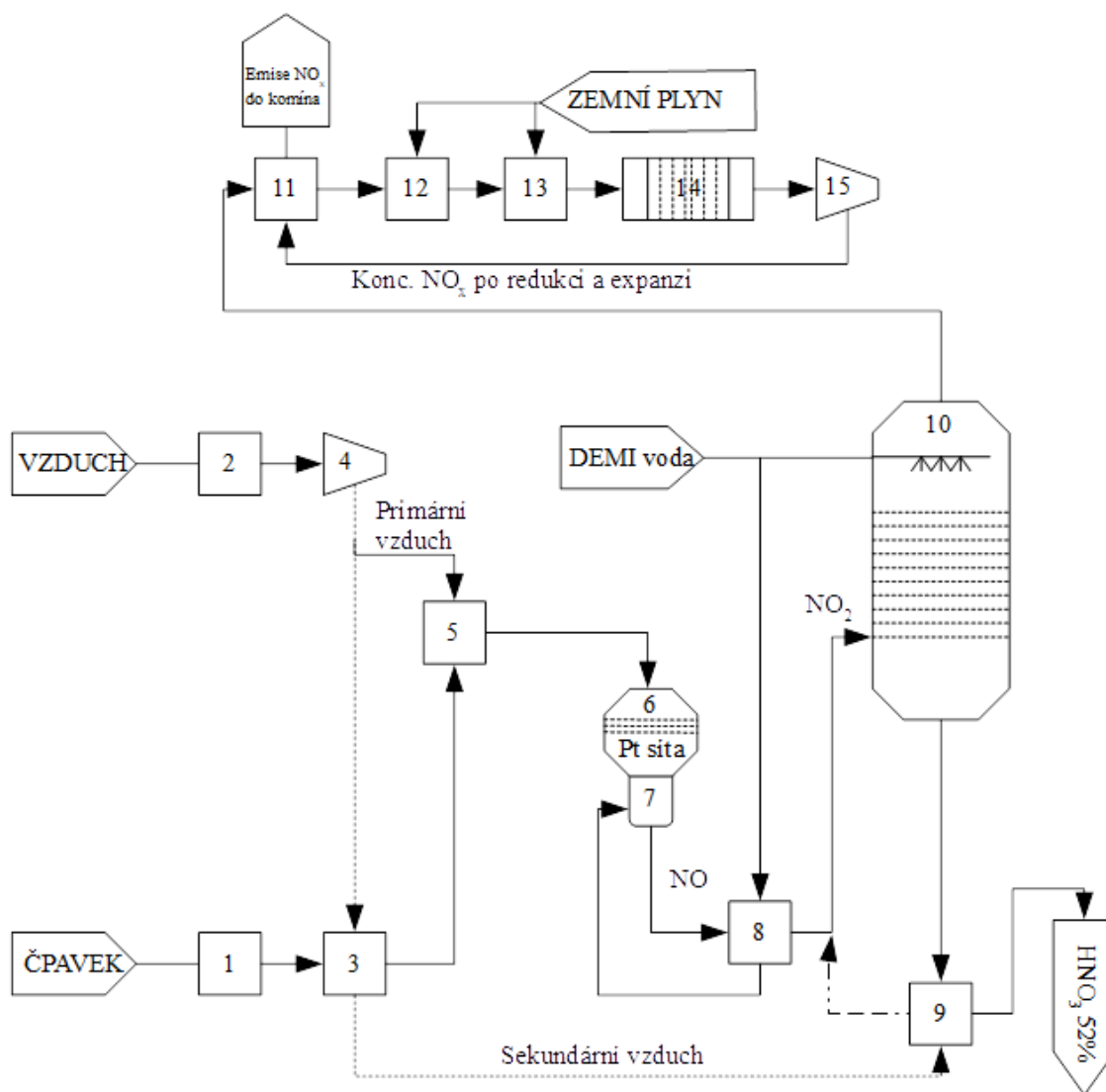
Synthesia, a.s je předním evropským výrobcem kvalifikované chemie s téměř stoletou tradicí. V současné době je jediným akcionářem společnost AGROFERT, která sdružuje více než 250 dceřiných společností. Areál společnosti má rozlohu 4,4 km² a pracuje zde 1600 zaměstnanců. Obrat v roce 2016 přesáhl 4,2 mld. Kč. Téměř tři čtvrtiny výroby jsou určeny pro export do více než 60-ti zemí světa, přičemž hlavními odběrateli jsou USA, Německo, Itálie, Francie a Polsko. V závislosti na nabízeném sortimentu je organizační struktura firmy rozdělena na čtyři obchodní jednotky (SBU – Strategic Business Unit) – Pigmenty a barviva, Nitrocelulóza, Organická chemie a Energetika [5].

V této práci se zaměříme na obchodní jednotku SBU Nitrocelulóza, konkrétně na výrobu anorganických kyselin. Anorganické kyseliny jsou vyráběny především jako výchozí surovina pro další výroby v rámci SBU Nitrocelulóza a část výroby je určena pro prodej externím zákazníkům. Vyráběné kyseliny jsou kyselina dusičná (52%, 65% a 98%), kyselina sírová (koncentrovaná, technická) a oleum 65 %.

1.1.1 Kyselina dusičná 52%

Výroba této kyseliny je realizována na zařízení ŠKODA ZVU. Principem výroby kyseliny dusičné o koncentraci cca 52 % je oxidace amoniaku na platino – rhodiovém katalyzátoru při teplotě 800 °C a následná absorpce vzniklých plynů. Ve společnosti Synthesia, a.s. provozují středotlakou výrobu (3 bary) a absorpce je zde prováděna ve třech protiproudých absorpčních věží. Důležitou součástí výroby je koncová redukce nitrósních plynů, která je realizována pomocí zemního plynu a kyslíku na platinovo – rhodiovém katalyzátoru při teplotě 515 °C. Procenta vystupující kyseliny jsou velmi závislá na tlaku a teplotě, což může být problém zejména

v letních měsících, kdy je teplota chladicí vody o několik stupňů vyšší a koncentrace vystupující kyseliny se může snížit až na 49 %.



1) Výparník NH_3 2) Filtr vzduchu 3) Předehřev NH_3 4) Turbokompresor 5) Směšovač vzduch/ NH_3 6) Oxidace NH_3 na NO_2 7) Parní kotel 8) Chladič NO , předehřev DEMÍ vody 9) Denitrace vyrobené HNO_3 10) Oxidační a absorpční kolona 3x 11) Rekuperační výměník tepla plyn/plyn 12) Spalovací komora – předehřev NO_x zem. Plynem 13) Mísíč NO_x se zemním plynem 14) Katalytická redukce NO_x na N 15) Expanzní plynová turbína

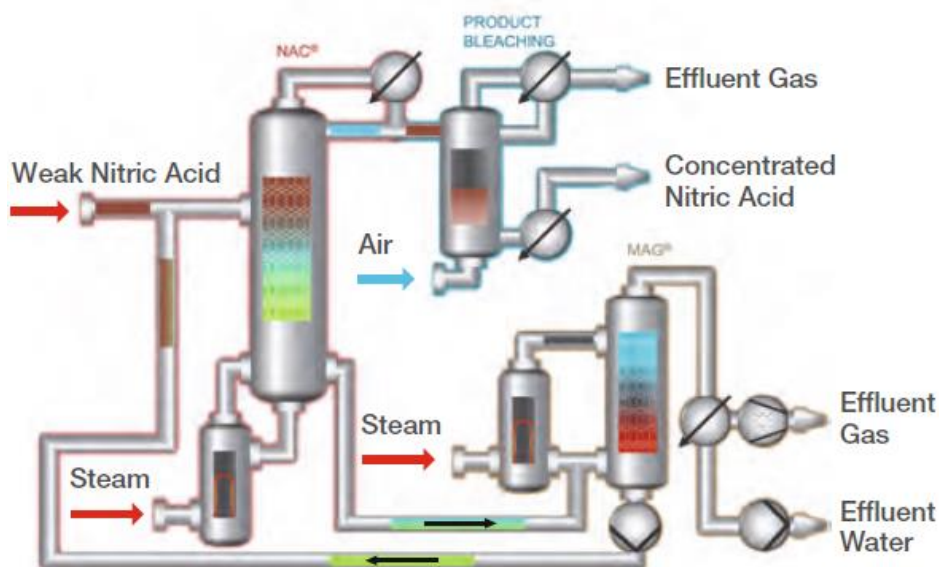
Obr. 2 Schéma výroby HNO_3 52% [6]

Kyselina dusičná 52 % se využívá při výrobě dusíkatých hnojiv, barviv, laků, organických látek a jako polotovaru pro výrobu koncentrované kyseliny dusičné a čištění kovů. V Synthesia a.s. je velká část produkce spotřebovávána na přípravu nitrační směsi. Roční produkce kyseliny dusičné 52% je 75 000 tun [6].

1.1.2 Kyselina dusičná 98%

V Synthesia, a.s. je tato výroba realizována technologií Magnac od německé společnosti Plinke. Výroba 98% kyseliny dusičné není v tomto případě založena na chemické reakci, ale na fyzikálním jevu, kdy je kyselina dusičná o nižší koncentraci zbavována vody pomocí taveniny dusičnanu horečnatého. Schéma výrobního zařízení společnosti Plinke je uvedeno na obr. 7.

Koncentrovaná kyselina dusičná je využívána především při organických syntézách. Roční produkce je až 10 000 tun [6].



Obr. 3 Schéma výroby HNO₃ 98% [7]

1.1.3 Kyselina sírová a oleum

Výroba kyseliny sírové je ve společnosti Synthesia realizována již od roku 1925 a společně s kyselinou dusičnou tvoří základ dalších výrob ve společnosti. V současné době je pro výrobu používán třístupňový kontaktní proces. Výrobní schéma tohoto procesu je uvedeno na obr. 6.

Prvním stupněm výroby je příprava oxidu siřičitého. Ten se ve společnosti Synthesia získává spalováním síry. Tento způsob je celosvětově nejpoužívanější [8]. Další možnosti jsou např. pražení pyritu či spalování H_2S a dalších plynů obsahujících síru. Síra se spaluje při teplotách 800 – 1000 °C. Kapalná síra je do spalovací pece s rozprašovacími hořáky přiváděna pod tlakem při teplotě 140 – 150 °C. Suchý vzduch je přiváděn v nadbytku o teplotě 60 -80 °C. Po spálení síry je vzniklý plyn ochlazován a teplo je využito pro předehřev vzduchu a výrobu vysokotlaké páry.



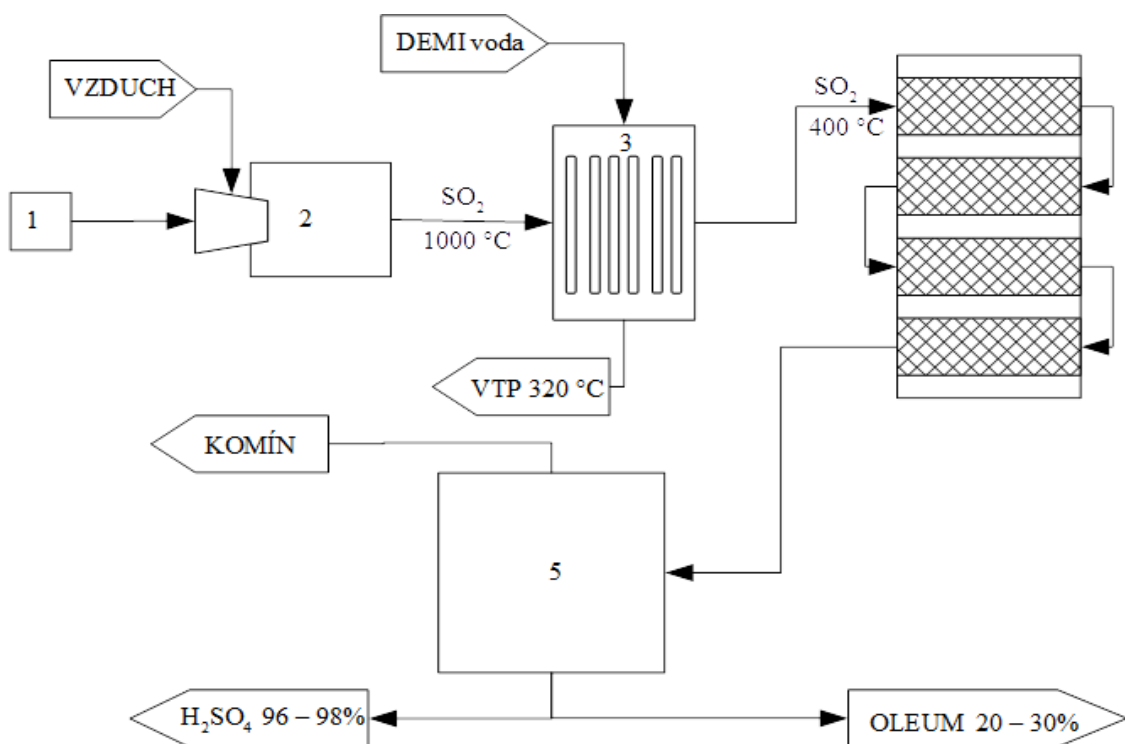
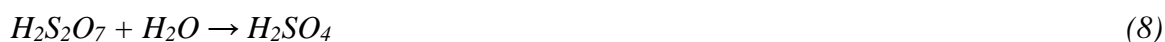
Ve druhém stupni je vzniklý oxid siřičitý oxidován na oxid sírový. Tato reakce je silně exotermní ($\Delta H^\circ = -99\text{kJ/mol}$) s vysokou aktivační energií a pro její realizaci je nutné použít katalyzátor. Používaným katalyzátorem je v tomto případě oxid vanadičný. Katalytický účinek V_2O_5 popisují následující rovnice (5,6).



Katalyzátor je nanesen na křemelině a je aktivován dalšími oxidy kovů. Tepelná stabilita katalyzátoru je do 600 °C a je vysoce citlivý na katalytické jedy. To jsou oxidy As a Sb, uhlovodíky, chlór a sirovodík. Přítomnost katalytických jedů snižuje aktivitu katalyzátoru. Tato reakce je realizována v kontaktním reaktoru, který je rozdělen na etáže. Mezi etážemi je plyn chlazen. Způsoby chlazení se volí podle množství uvolněného tepla na daném patře. Zejména na prvním patře je nutno chladit intenzivně, protože plyn je na první patro přiváděn při aktivační teplotě katalyzátoru a teplota vzrůstá až na 600 °C. Na dalších patrech se pracuje již za nižších teplot a celková konverze přesahuje 98 %.

Třetím stupněm výroby je absorpce vzniklého plynu do kyseliny sírové (96 – 98%). Kromě koncové absorpce, která probíhá za posledním patrem kontaktního reaktoru, může být

realizována také vložená absorpce. Vložená absorpce je obvykle umístěna za druhým patrem kontaktního reaktoru a zajišťuje zvýšení celkového výtěžku výroby. Absorpce SO_3 nemůže být prováděna přímo do vody z důvodu vzniku neabsorbovatelné mlhy. Absorpce probíhá v absorpčních věžích s náplní z Rashigových kroužků. Před vstupem do absorpce je plyn ochlazen na teplotu $160 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ a teplota vstupní kyseliny nepřesahuje $80\text{ }^\circ\text{C}$. Plyn je skrácen kyselinou sírovou, přičemž jako mezistupeň vzniká kyselina disírová (rovnice 7) a následně oleum, jehož ředěním se získává kyselina sírová požadované koncentrace. Vzhledem k malému rozdílu koncentrací vstupující a vystupující kyseliny je cirkulace kyseliny při absorpci vysoká.



1) Zásobník kapalné síry 2) Spalovací pec – pecní plyn $10\%\text{SO}_2$ 3) Parní kotel (chlazení pecního plynu, výroba vysokotlaké páry) 4) Kontaktní katalytický reaktor: konverze SO_2 na SO_3 5) Uzel absorpce (Sušící věž, I. Absorbční věž - produkce kys. sírové, Oleová věž – produkce olea, II. absorbční věž – dočištění vzduchu)

Obr. 4 Schéma výroby H_2SO_4 a olea [6]

V Synthesii se ročně vyrobí až 25 000 tun kyseliny sírové a 25 000 tun olea. Až 50% vyrobeného olea se spotřebuje přímo v Synthesii do nitračních směsí [6]. Využití kyseliny sírové

je především při výrobě hnojiv, kyseliny fosforečné, titanové běloby, plastů, umělých vláken, dále se používá při zpracování kovů, v těžebním průmyslu a organických syntézách.

1.2 PRECHEZA, a.s.

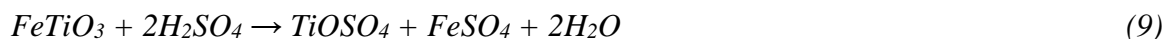
PRECHEZA, a.s. má více než stoletou tradici, zejména ve výrobě anorganických chemických produktů. Je významným výrobcem a dodavatelem anorganických pigmentů v ČR a jedním ze tří výrobců titanové běloby v rámci zemí CEFTA. Od roku 2005 je společnost PRECHEZA, a.s. členem skupiny AGROFERT. Rozhodujícím artiklem společnosti je výroba titanové běloby, jejíž prodej představuje cca 86 % celkového obrátu společnosti. Dále se na obrátu podílejí železité pigmenty, kyselina sírová a další chemikálie.

Více jak 90 % výroby je exportováno, přičemž hlavní vývozní oblastí je západní Evropa s podílem 51 % z celkového prodeje. Podíl států střední a východní Evropy včetně Slovenska činí cca 19 %, států severní a střední Ameriky pak 13 % z celkového prodeje. Skupina zemí asijsko-pacifické oblasti zahrnuje 15 % z celkového prodeje a Afrika se zeměmi Středního východu zahrnují cca 2 % z celkového objemu prodeje. Klíčovými zákazníky jsou především výrobci nátěrových hmot, plastů, papírů a stavebních materiálů [9].

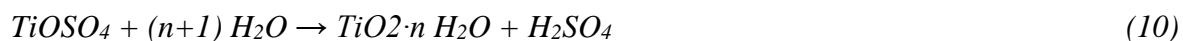
1.2.1 Titanová běloba

Titanová běloba se ve společnosti PRECHEZA, a.s. vyrábí pod obchodním názvem PRETIOX. Výroba započala roku v roce 1968, kdy byl zahájen zkušební provoz výroby dalších anorganických pigmentů. Důvodem pro zařazení titanové běloby mezi základní chemikálie je především její význam v dalších odvětvích průmyslu a množství produkce na našem území.

Výroba titanové běloby v PRECHEZA, a.s. je realizována sulfátovou technologií, schéma této výroby je popsáno na obr. 5. Hlavní surovinou pro výrobu je ilmenit. Ilmenit je tvořen převážně oxidem titaničitým a oxidem železitým, označován jako FeTiO_3 . Před samotnou výrobou je ilmenit upravován, mezi tyto operace patří mletí v kulovém mlýnu, třídění a zbavení prachových částic. Dalším krokem je rozklad ilmenitu kyselinou sírovou za účelem převedení co největšího podílu oxidu titaničitého na rozpustné sloučeniny podle rovnice 9.



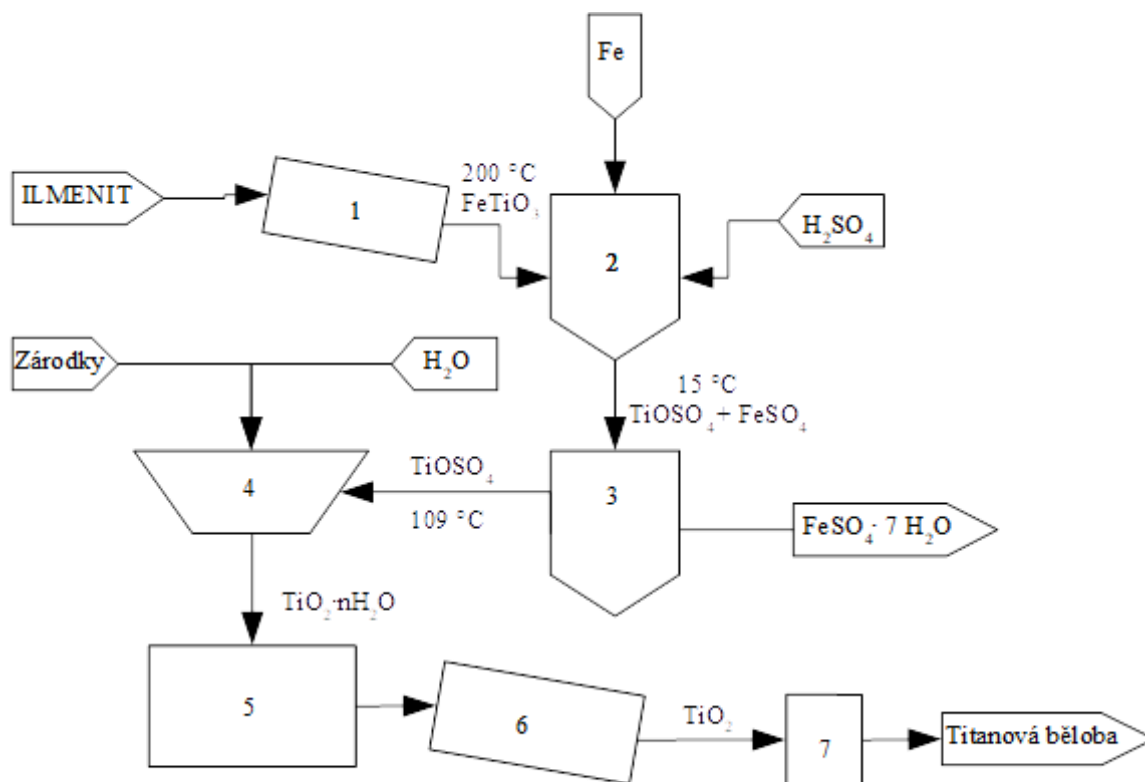
Po rozkladu následuje redukce Fe^{3+} na Fe^{2+} přidavkem kovového Fe. Takto zredukovaný titanový roztok je přečerpán do čiřících nádrží. Po vyčeření a přefiltrování je provedena krystalizace za účelem odstranění krystalů zelené skalice. Zelená skalice je dále využívána při výrobě železitých pigmentů. Titanový roztok zbavený původně přítomného železa je podroben hydrolyze, v přítomnosti zárodků, které ovlivní výsledné vlastnosti. Za varu je vylučován bílý gel hydrolyzovaného oxidu titaničitého.



Vzniklý titanový hydrolyzát je dále zpracován na tzv. Moore filtraci za účelem oddělení kapalně a pevné fáze, zbavení nečistot a přípravě na kalcinaci. Posledním krokem je kalcinace, která je prováděna v kalcinační peci. Při kalcinaci dochází nejprve k odstraňování zbylé vody a kyseliny sírové a poté k růstu krystalů TiO_2 . Kalcinační pec je vytápěna zemním plynem a je zde dodržován přísný teplotní režim tak, aby byla zajištěna přesná délka kalcinačního pásma pro daný typ výsledného materiálu. Nakonec je kalcinát zchlazen, popřípadě umlet na požadovanou velikost [10].



V současnosti provozuje PRECHEZA a.s. více než 30 druhů úprav titanové běloby pro nejrůznější aplikace. Výrobní kapacita titanové běloby je 56 000 tun za rok s tím, že společnost plánuje do roku 2030 zvýšit výrobní kapacitu až na 77 000 tun za rok [11].



1) Úprava ilmenitu 2) Rozklad ilmenitu a redukce Fe^{3+} na Fe^{2+} 3) Krystalizace a oddělování $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 4) Hydrolyza matečného louhu 5) Moore filtrace 6) Kalcinace při $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ za přebytku vzduchu 7) Úprava TiO_2 dle požadovaných výsledných vlastností

Obr. 5 Schéma výroby titanové běloby sulfátovým způsobem [12]

1.2.2 Kyselina sírová

Téměř veškerá produkce kyseliny sírové je v současnosti spotřebovávána na výrobu titanové běloby. Pro zajištění výroby titanové běloby je produkce kyseliny sírové 185 000 tun ročně a tím se stává druhým největším výrobcem kyseliny sírové u nás. Technologie výroby kyseliny sírové byla probrána již v kapitole 1.1.3.

1.3 Fosfa, a.s.

Společnost Fosfa, a.s. sídlící v obci Poštorná na Břeclavsku byla založena v roce 1884. Její novodobá historie se ale po letech hlubokého útlumu začala psát až v roce 2002. Po úspěšném obnovení výroby kyseliny fosforečné se společnost rozhodla investovat také do výroby

speciálních aplikací na bázi fosforu a do divize detergentů a energetiky. Fosfa a.s. je největším zpracovatelem žlutého fosforu v Evropě a své produkty exportuje do více než 80-ti zemí světa. Je také výrobcem vlastní řady ekologicky šetrných pracích a čisticích prostředků Feel Eco[13].

Mezi produkty pro průmyslovou aplikaci patří především kyselina fosforečná termická, sodné a draselné fosfáty, přísady pro úpravu vody, chemická pojiva pro výrobu žáruvzdorných materiálů, látky určené k povrchové úpravě kovů a průmyslové čističe na bázi kyseliny fosforečné [13].

1.3.1 Kyselina fosforečná termická

Kyselina fosforečná je ve společnosti Fosfa, a.s. vyráběna termickým procesem. Způsob výroby kyseliny fosforečné určuje také její následné využití. Kyselina fosforečná termická je pro svou čistotu nejvíce využívána pro potravinářské účely dále výrobu krmných směsí, kvalitnějších hnojiv a v metalurgii. Oproti tomu kyselina fosforečná vyráběna extrakční cestou nedosahuje tak vysoké čistoty, její koncentrace je nižší, a tak se nejčastěji využívá při výrobě hnojiv, některých fosforečných solí a v metalurgii při moření plechů.

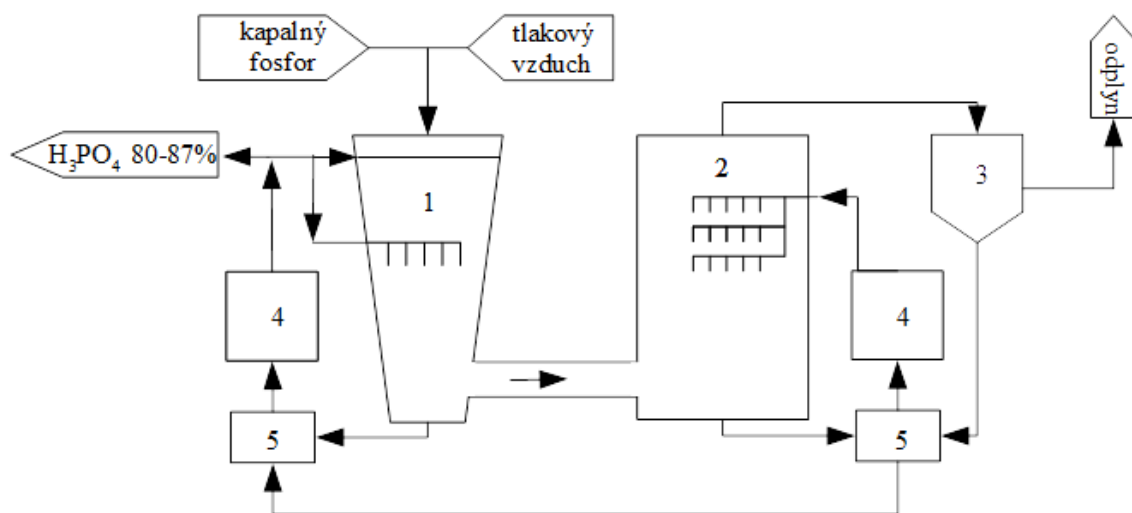
Termická kyselina fosforečná je vyráběna z elementárního fosforu, kdy se jeho spálením získá oxid fosforečný, který poté reakcí s vodou dává kyselinu fosforečnou.



Výroba je realizována buď jednostupňovým nebo dvoustupňovým procesem. Jednostupňový proces zahrnuje spojenou výrobu fosforu s jeho oxidací na oxid a hydratací na kyselinu. Dnes je tento proces značně omezen.

Při dvoustupňovém procesu je výroba elementárního fosforu a kyseliny oddělena, což umožňuje rozdělení těchto dvou stupňů do různých výrobních závodů. Právě tento proces je aplikován ve společnosti Fosfa, a.s., do které je již vyrobený elementární fosfor dodáván z jiných států a společnost realizuje pouze druhý stupeň výroby. Důvodem je hlavně to, že Česká republika nemá tak velký zdroj přírodních fosfátů pro výrobu elementárního fosforu.

Druhý stupeň dvoustupňového procesu je ve Fosfa, a.s. realizován dvouvěžovým uspořádáním výroby, jehož schéma je zobrazeno na obr. 6. V první (spalovací) věži probíhá spalování fosforu na oxid, tato věž tedy musí být zhotovena ze žáruvzdorného materiálu, protože tento proces je značně exotermní. Již ve střední části spalovací věže dochází ke skrápění vznikajícího oxidu zředěnou kyselinou fosforečnou. Tento proces je dokončován ve druhé (absorpční) věži, jejíž spodní část je tvořena několika patry s Raschigovými kroužky. Roztok v obou věžích cirkuluje a jako produkt je odebrána kyselina o koncentraci 80–87 % [14].



1) Spalovací věž 2) Absorpční věž 3) Elektrofiltr 4) Chladiče 5) Zásobníky

Obr. 6 Schéma výroby kyseliny fosforečné ve dvouvěžovém uspořádání [14]

1.4 DEZA, a.s.

DEZA, a.s. je společnost se sídlem ve Valašském Meziříčí, která se zabývá chemickou výrobou téměř 120 let. Patří mezi nejvýznamnější chemické podniky v koncernu Agrofert a je to jeden z největších zaměstnavatelů v regionu. Od roku 1996 plní program „Odpovědné podnikání v chemii – Responsible Care“, čímž se snaží maximálně snižovat vliv výroby na životní prostředí.

Nejvýznamnějším výrobním artiklem jsou suroviny vzniklé zpracováním surového benzolu a černouhelného dehtu. Takto vyrobené látky, např. naftalen a antracen, se dále chemicky

modifikují, čímž se získává opravdu široká paleta produktů. Většina produktů společnosti jsou organické povahy. Látky anorganické tvoří výrazně menší část celkové produkce a jsou často vyráběny z látek organických získaných z předchozího zpracování, nebo vznikají pouze jako vedlejší produkt organických výrob [15].

1.4.1 Uhličitan sodný

V DEZA, a.s. je tato tradiční chemikálie získávána jako vedlejší produkt při zpracování fenolátu sodného na fenol. Fenoly jsou obsaženy v karbolovém oleji, což je jedna z frakcí vznikající při frakční destilaci černouhelného dehtu. Karbolový olej obsahuje až 40% fenolů a pro jejich získání je nejdříve provedena extrakce 10% NaOH. Vzniklé fenoláty přechází do vodné hydroxidové vrstvy. Pro zpětné převedení fenolátů na fenol se používá proces saturace oxidem uhličitým.



Jak již bylo zmíněno, uhličitan sodný vzniká v DEZA, a.s. jako produkt vedlejší, ale i přesto je jeho roční produkce 20 000 tun. Téměř polovina z celkové produkce je využita pro výrobu hydroxidu sodného, který je opět použit pro extrakci fenolu, čímž se uzavírá koloběh sodného atomu při zpracování karbolového oleje.

1.4.2 Hydroxid sodný

Jak bylo zmíněno v kapitole 1.4.2, hydroxid sodný je používán v DEZA, a.s. pro extrakci fenolu z karbolového oleje. Jeho výroba spočívá v kaustifikaci sody vápenným mlékem na rozdíl od ostatních výrob, kde se nejčastěji používají výroby elektrolytické. Důvody jsou známy z předchozí kapitoly. Firma potřebuje zpracovávat vznikající uhličitan sodný, ale zároveň je její produkce hydroxidu příliš nízká pro zavedení elektrolytické výroby.

Reakce probíhá mezi uhličitanem sodným ve formě roztoku hydroxidem vápenatým, který byl vyrobený hašením vápna vodami z výroby nebo roztokem sody. Po reakci je kal uhličitanu sodného z reakčního roztoku odstraněn kombinací sedimentace a filtrace. Zředěný louh se upravuje na potřebnou 10% koncentraci [16].



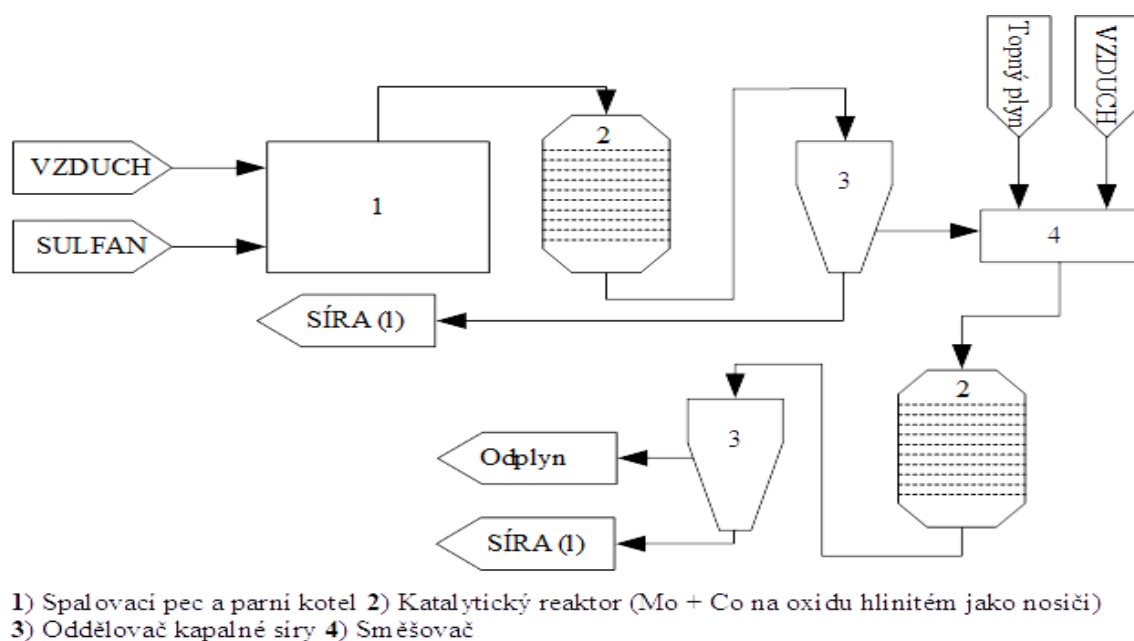
Roční produkce hydroxidu sodného je 1000 tun a všechny objemy produkce je spotřebováván v DEZA, a.s.

1.4.3 Síra

Obecně je známo několik postupů získávání. Jedním z těchto postupů je Clausův proces, který využívá exotermní oxidace sulfanu obsaženého v zemním, rafinérském či koksovém plynu. Sulfan musí být před dalším použitím těchto plynů odstraněn a díky Clausovu procesu je ekonomicky využit. V DEZA, a.s. se pro Clausův proces využívá sulfan izolovaný z koncového plynu. Plyn obsahující sulfan je společně se vzduchem přiváděn do spalovací komory, kde dojde k první reakci a přeměně asi 60 až 70 % sulfanu.



Vzniklé plyny jsou zchlazeny na teplotu 300 °C a odvedeny do reaktoru naplněného cobalto-molybdenovým katalyzátorem. V tomto reaktoru se reaguje další podíl sulfanu a vzniklá síra je odstraněna kondenzací. Nejčastěji jsou zařazeny dva katalytické reaktory, kde jsou výtěžky reakce až 96 % [17]. Roční produkce síry v DEZA, a.s. se pohybuje okolo 350 tun.



Obr. 7 Schéma výroby síry Clausovým procesem [17]

1.5 SPOLCHEMIE

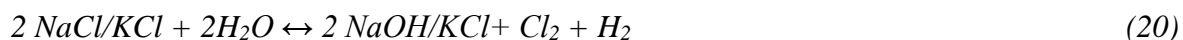
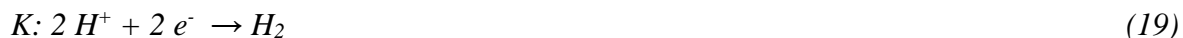
SPOLCHEMIE – Spolek pro chemickou a hutní výrobu, akciová společnost v Ústí nad Labem je již 160 let klíčovým hráčem na trhu evropského chemického průmyslu. SPOLCHEMIE exportuje své produkty do 70-ti zemí světa, přičemž velká část produkce směřuje na trhy západní Evropy. Snahou firmy je výroba, která jde ruku v ruce s ochranou životního prostředí a udržitelnost výroby. Jako první získala certifikát EPD pro výrobu epoxidových pryskyřic [18].

Hlavním výrobním artiklem jsou speciální a komoditní epoxydové pryskyřice a systémy. Dále se firma zabývá výrobou polyesterů, alkydových pryskyřic a dalších organických látek. Co se týče anorganické chemie, je SPOLCHEMIE významným producentem hydroxidů, kyseliny chlorovodíkové a chlorových derivátů.

1.5.1 Hydroxid sodný a hydroxid draselný

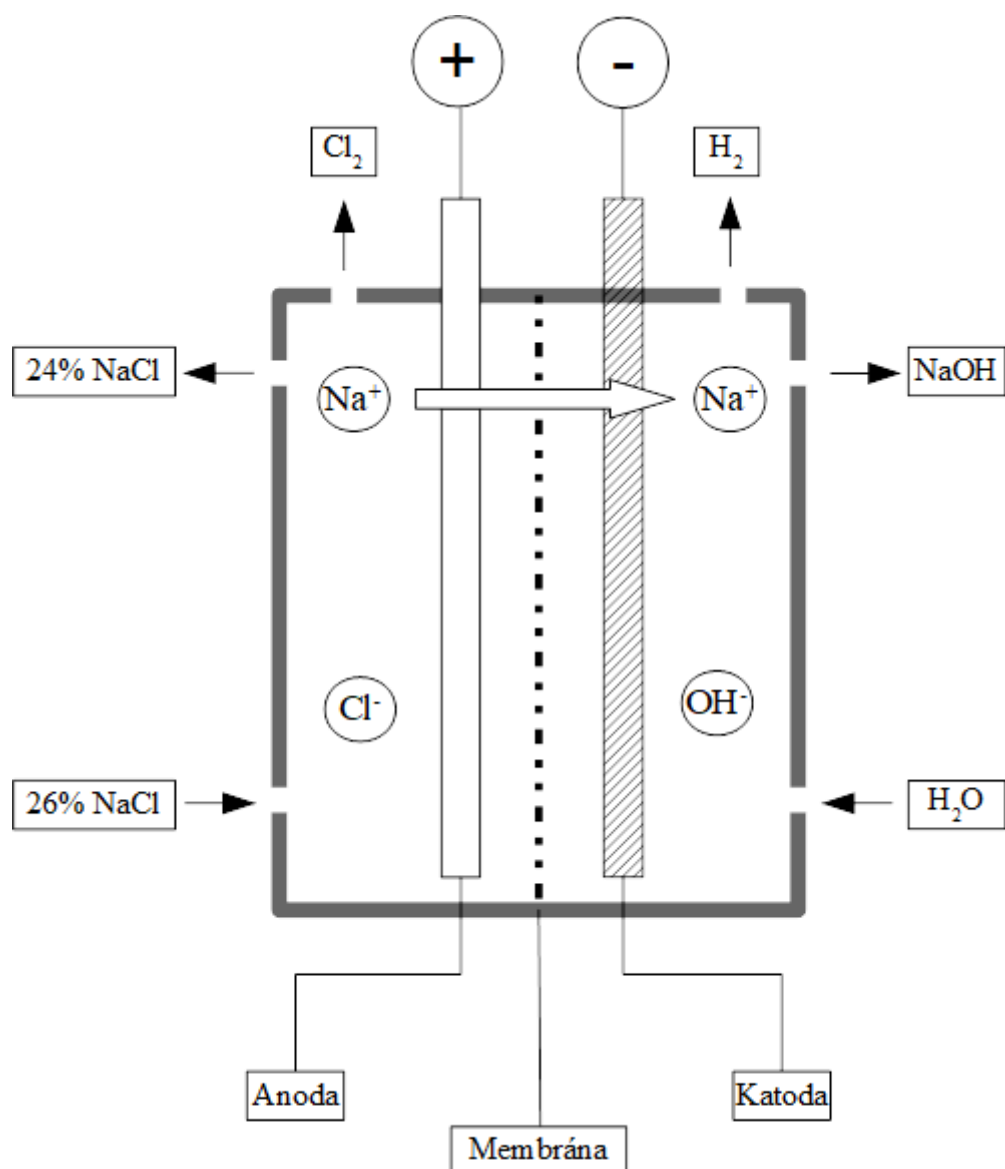
Výroba hydroxidů započala ve Spolchemii v roce 1978 a až do roku 2017 byla realizována amalgámovou elektrolýzou. V roce 2017 byla tato výroba odstavena a spuštěna nová membránová elektrolýza, která umožňuje upustit od používání rtuti, a navíc jsou takto vyrobené hydroxidy vhodné pro použití ve zdravotnictví, potravinářství a kosmetice [19].

Základem membránové elektrolýzy je oddělení anodového a katodového prostoru polopropustnou membránou. Základním řetězcem těchto membrán jsou perfluorované polyethyleny s bočními řetězci obsahující sulfonové a karboxylové skupiny. Takováto membrána je propustná pouze pro Na^+ ionty. Anody jsou vyrobeny z aktivovaného titanu a katody z oceli, jejich vzdálenost je 2–5 mm a vkládané napětí je přibližně 3,15 V [20].



Úhrnnou rovnicí popisující membránový proces je rovnice 20 a jak je z ní patrné, vedlejšími produkty této výroby jsou chlór a vodík. Základem hospodárné výroby alkalických hydroxidů je co nejefektivnější využití těchto produktů. Ve Spolchemii je část této produkce spotřebována na výrobu kyseliny chlorovodíkové, tato výroba bude probrána v kapitole 1.5.2. Druhá část

produkce chlóru je spotřebována na výrobu epichlorhydrinu a zbylý vodík je spalován pro výrobu páry. Na obrázku 8 je uveden princip membránové elektrolýzy.



Obr. 8 Schéma výroby NaOH membránovou elektrolýzou [20]

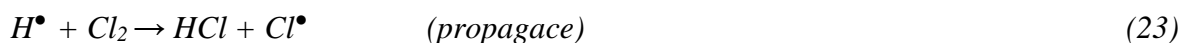
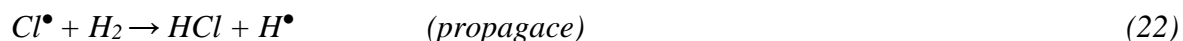
Mezi výhody membránové elektrolýzy oproti amalgamové elektrolýze patří nepochybně upuštění od práce se rtutí, vysoká čistota vznikajícího louhu a menší spotřeba elektrického proudu. Oproti tomu jsou jako nevýhody uváděny nízká koncentrace vznikajícího louhu, vysoká náročnost na čistotu roztoku solanky a stále ještě cena a životnost membrán.

V současné době je roční produkce louhů 100 000 tun. Největší oblast využití louhů je klasická chemie, dalšími odběrateli jsou sklářské, potravinářské a gumárenské podniky a výrobci čistících prostředků.

1.5.2 Kyselina chlorovodíková

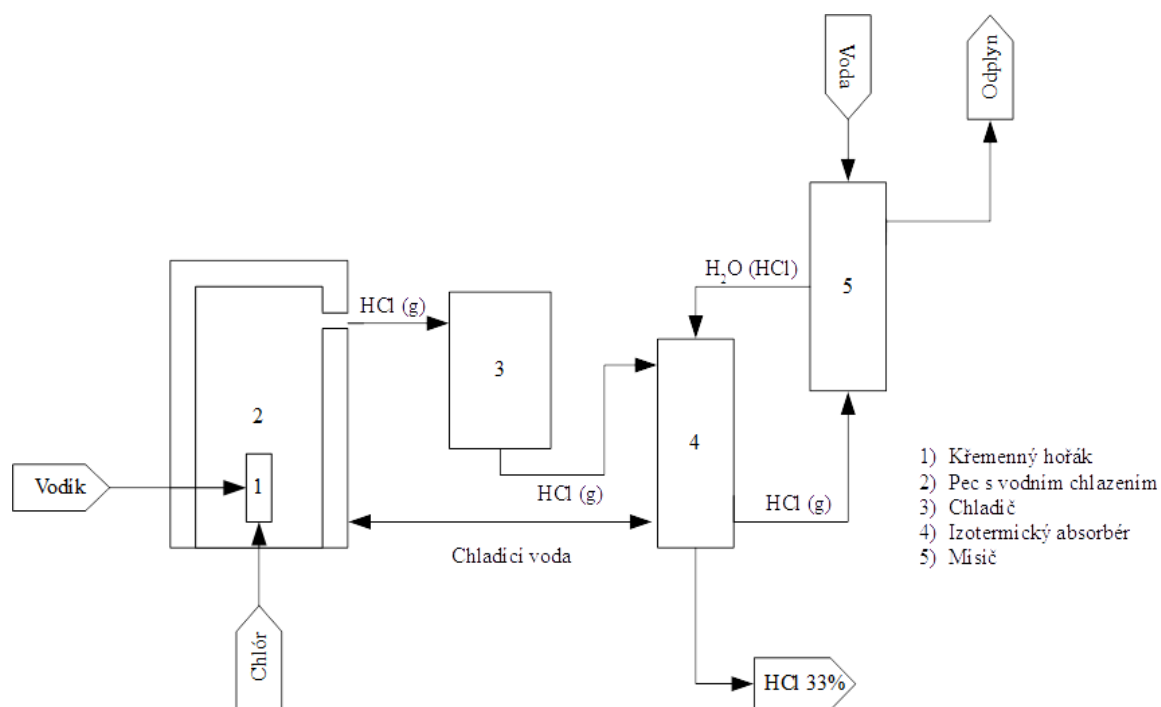
Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, je výroba kyseliny chlorovodíkové výrobou navazující na elektrochemickou výrobu louhů. Základem této výroby je přímá syntéza chlorovodíku, reakce plynného vodíku a chlóru a následná absorpce plynného chlorovodíku ve vodě [21].

Reakce vodíku a chlóru je silně exotermní proces, který lze popsat radikálovými reakcemi (21, 22, 23, 24) ve sledu: Iniclace, propagace a terminace.



Reakční plyny jsou přiváděny do křemenného hořáku, který je umístěn vespod reaktoru. Teplota v plamenu je 2000 °C. Celý reaktor je pro zajištění vysoké výtěžnosti a kontroly nad reakcí chlazen tak, že v prostoru reaktoru je teplota 800 °C.

Dalším krokem výroby je absorpce chlorovodíku ve vodě. Zde konkrétně izotermická absorpce. Výsledkem je kyselina o koncentraci 35-37 %. Při izotermické absorpci jsou kladeny vysoké nároky na použitý materiál kvůli odolnosti na vznikající kyselinu a dobrá tepelná vodivost, která zajistí dostatečné chlazení [22].



Obr. 9 Schéma výroby kyseliny chlorovodíkové

Množství vyrobené kyseliny chlorovodíkové 33% je ve SPOLCHEMII 2500 tun za rok. Mezi nejvýznamnější odběratele patří teplárny, které ji využívají pro úpravu vody, dále jsou to sklářské, gumárenské a chemické podniky [21].

1.6 Unipetrol RPA, s.r.o.

Unipetrol RPA, s.r.o. je jednou ze společností skupiny Unipetrol, která je součástí nadnárodní skupiny PKN Orlen. Hlavní úloha Unipetrol RPA, s.r.o. v rámci skupiny je zpracování ropy a výroba rafinérských, petrochemických a agrochemických výrobků.

Výroba se nachází v Chemparku Záluží, který je největším chemickým areálem na území České republiky. Chemická výroba zde má dlouhodobou tradici, jež započala v roce 1939 výstavbou chemické továrny STW (Sudetenländische Treibstoffwerke AG, Oberleutensdorf). V průběhu let se areál rozrůstal a zároveň se měnila organizační struktura. Chempark Záluží v současné době neslouží pouze pro účely Unipetrol RPA, s.r.o.. Nachází se zde 180 firem a

Unipetrol RPA, s.r.o zde zastává také funkci správce, který má za úkol rozšiřovat a zdokonalovat služby všem areálovým zákazníkům.

Paleta produktů společnosti Unipetrol RPA, s.r.o. je opravdu široká, mezi rafinerskými produkty jsou např. pohonné hmoty, topné oleje, motorové oleje, maziva a asfaltové výrobky. Nejvýznamnějšími petrochemickými produkty jsou monomery pro polymeraci, aromáty a saze. Zástupcem agrochemikálií je především čpavek, jehož výroba je na území České republiky jediná [23].

1.6.1 Amoniak

Počátek výroby amoniaku v chemické továrně Záluží se datuje k roku 1955 jako navazující výroba pro zpracování syntézního plynu. Jeho syntéza byla objevena přibližně před 100 lety v Německu a dnes o něm můžeme bez nadsázky říct, že je nezbytnou anorganickou chemikálií pro zajištění obživy obyvatel země. Amoniak je vyráběn přímou syntézou z prvků, podle tzv. Haberova-Boschova postupu.

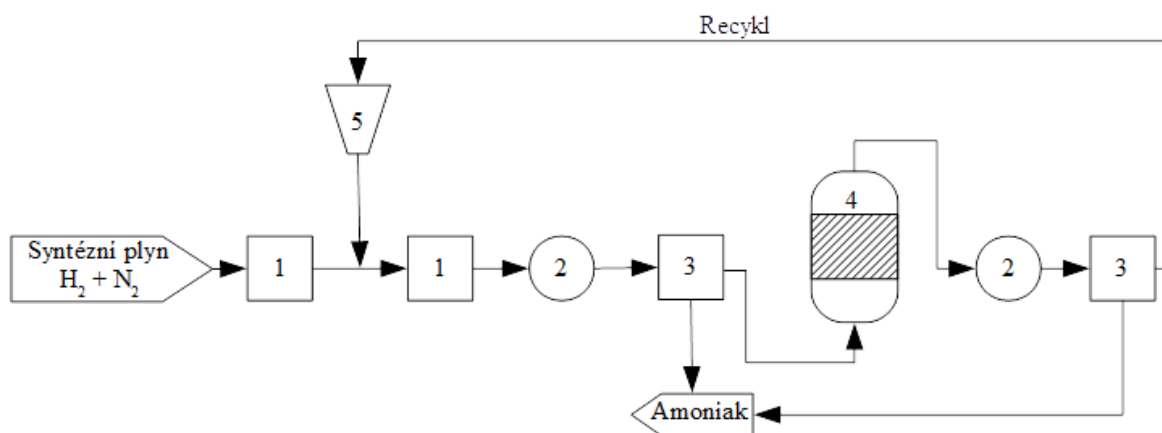


Surovinou pro výrobu je syntézní plyn obsahující vodík a dusík. Reakce je exotermní a probíhá za přítomnosti katalyzátoru. Reakce je velmi zajímavá z hlediska rovnováhy, dle LeChatelierova principu plyne, že reakce bude nejlépe probíhat za nízké teploty a velkého tlaku. Proti tomuto faktu jde ovšem kinetické hledisko, podle kterého je nutné provádět reakci při teplotě 400–550 °C. Tlak, při kterém se reakce provádí, se volí podle nákladů na provoz a výstavbu výrobní stanice, běžně v rozmezí 10 - 100 MPa. I přes neustálé snahy o zvýšení výtěžnosti reakce je konverze stále nízká a velká část syntézních plynů se po odstranění produktu musí recyklovat. I nepatrné zvýšení konverze by vzhledem k množství produkce přineslo obrovské úspory.

Zásadním průlomem při snaze o výrobu amoniaku bylo objevení vhodného katalyzátoru. Katalytické vlastnosti má v tomto případě více kovů, ale ze zkušenosti bylo zjištěno, že nejlepší vlastnosti má železo, konkrétně mikrokrytalické α -železo obsahující promotory zvyšující aktivitu a stabilitu katalyzátoru. K výrobě katalyzátoru se používá čistý Fe_2O_3 , jako promotory se používají Al_2O_3 , K_2CO_3 , SiO_4 , nebo nově oxidy kobaltu a ruthenia. U katalyzátoru se sleduje

průměr zrn a specifický povrch. Připravený katalyzátor se redukuje vodíkem za vzniku aktivního železa. Takto redukovaný katalyzátor je pyroforický, a proto se tato redukce provádí až v syntézním reaktoru. Při katalytickém účinku dochází nejdříve k chemisorpci dusíku na železe za vzniku nestabilního nitridu železa. Dusík v této formě je již přístupný reakci s vodíkem. Postupně dochází k hydrogenaci dusíku za vzniku amoniaku a následně k jeho desorpci z povrchu katalyzátoru.

Syntézní reaktor pro výrobu amoniaku je rozdělen na dvě části, vysokotlakou část a vnitřní výstavbu. Požadavky na konstrukční materiály jsou velké, protože musí odolávat jak vysokým teplotám, tak korozivním účinkům syntézního plynu na uhlík v oceli. Vnitřní výstavba reaktoru je z oceli s vysokým obsahem kovů jako je titan, vanad, wolfram a další, zatímco vnější plášť, který musí odolávat vysokému tlaku, je ze speciální uhlíkaté oceli [24]. Výroba amoniaku je schematicky popsána na obr. 10.



1) Filtr 2) Chladič 3) Odlučovač amoniaku 4) Syntézní reaktor 5) Cirkulační kompresor

Obr. 10 Schéma výroby amoniaku [24]

Světová produkce amoniaku je po kyselině sírové druhá největší. Jak již bylo zmíněno 80 % produkce je použito na výrobu dusíkatých hnojiv. Zbýlých 20 % produkce najde své uplatnění ve výrobě plastů, vláken, výbušnin, organických chemikálií nebo jako technický plyn. Kapalný amoniak lze využít jako rozpouštědlo nebo chladivo. Ve společnosti Unipetrol RPA, s.r.o. bylo v roce 2016 vyprodukováno 188 000 tun amoniaku.

1.7 Lovochemie, a.s.

Společnost Lovochemie, a.s. je největším výrobcem hnojiv v ČR. Svým výrobním programem výrazně přispěla k rozvoji českého zemědělství. Výroba zde započala již v roce 1904, akciová společnost vznikla v roce 1993 po transformaci z národního podniku Severočeské chemické závody Lovosice. V současné době je společnost členem skupiny Agrofert [25].

Hlavním výrobním artiklem společnosti jsou dusíkatá a vícesložková hnojiva v tuhé i kapalně formě. Výroba těchto hnojiv je závislá na výrobě kyseliny dusičné, která je v Lovochemii rovněž vyráběna.

1.7.1 Kyselina dusičná

Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, kyselina dusičná je nezbytnou surovinou pro další výrobu hnojiv, a proto je zde produkce kyseliny dusičné značná. V roce 2016 se roční produkce vyšplhala na 384 000 tun [26]. Standardně je všechna produkce spotřebována pro vlastní účely firmy. V závislosti na aktuální situaci je nedostatek kyseliny dusičné vykrýván dodávkami ze společnosti Synthesia, a.s. v rámci spolupráce ve skupině Agrofert. Výroba kyseliny dusičné byla probrána v kapitole **1.1.1**.

1.7.2 Hnojiva

V současné době nabízí Lovochemie, a.s. na svých stránkách 62 různých druhů hnojiv, přičemž je dělí na tři kategorie: Dusíkatá hnojiva, listová hnojiva a vícesložková hnojiva. Vzhledem k množství druhů hnojiv nebudou v následujícím textu probrány jednotlivá hnojiva. Hlavním výrobním artiklem podílejícím se na cca 80-ti % obrátu společnosti je výroba minerálních hnojiv, která zahrnuje: ledek amonný s vápencem, ledek amonný s dolomitem, ledek amonný se síranem vápenatým, hnojiva na bázi dusičnanu amonného a síranu amonného a roztok dusičnanu amonného s močovinou [26]. V tabulce 1 je uvedena výroba minerálních hnojiv v tunách čistých živin za roky 2014, 2015 a 2016.

Tabulka 1 Výroba minerálních hnojiv v Lovochemia, a.s. [26]

Výroba	Jednotky	2014	2015	2016
Dusíkatá hnojiva	t N	212 443	189 948	188 668
Fosforečná hnojiva	t P ₂ O ₅	1 840	2 091	1 786
Draselná hnojiva	t K ₂ O	941	866	1 095

1.8 SPOLANA, a.s.

SPOLANA a.s. vznikla v roce 1992 transformací ze státního podniku, ale první chemická výroba na území dnešního areálu započala již v roce 1898. Od roku 2016 je Spolana součástí skupiny Unipetrol, která patří do skupiny PKN Orlen. Ve výrobním závodě o rozloze 260 hektarů je v současné době zaměstnáno více než 700 zaměstnanců. Společnost se orientuje především na export, vyváží více než 80 % produkce, a to především do zemí Evropské unie [27].

Společnost SPOLANA a.s. je jediným výrobcem kaprolaktamu v ČR. Dále se zabývá výrobou PVC a síranu amonného jako průmyslového hnojiva pod obchodním názvem SPOLSAN®. Co se týče anorganické chemie je nejvýznamnějším producentem v ČR ve výrobě základních anorganických chemikálií. Zabývá se výrobou hydroxidu sodného, kapalného chlóru, kyseliny chlorovodíkové a sírové, olea a chlornanu sodného. Technologie většiny těchto výrob byla již probrána v předešlých kapitolách. Informaci o roční produkci se nepodařilo získat, protože firma tyto údaje veřejně neudává a ani nereagovala na dotazy prostřednictvím elektronické pošty.

2 Sklářský průmysl v České republice

Sklářský průmysl patří mezi tradiční odvětví zpracovatelského průmyslu v České republice s dlouholetou tradicí. Legislativně je sklářský průmysl zařazen do subkategorie: výroba ostatních nekovových minerálních výrobků [3]. Ke 30. 6. 2017 působí na českém trhu 108 firem zabývajících se výrobou či zpracováním skleněných výrobků. Asociace sklářského a keramického průmyslu ČR dělí sklářský průmysl do pěti agregací [28].

- Ploché sklo
- Obalové sklo
- Skleněná Vlákná
- Ostatní skla (speciální skla – laboratorní, svářečská, optická, bižuterní aj.)
- Užitkové sklo

V tabulce 2 jsou uvedeny tržby (mld. Kč) za prodej vlastních výrobků a služeb sklářských firem působících na našem území. Z tabulky vyplývá, že trend vývoje tržeb je v posledních 5-ti letech rostoucí a od roku 2011 vzrostly tržby i ve všech jednotlivých odvětví. V roce 2016 byly celkové tržby 43,13 mld. Kč, prodej skla se tedy podílí na tržbách zpracovatelského průmyslu 1,26 % [28].

Vzhledem k rozsahu českého sklářského průmyslu budou v následujících kapitolách probrány skla plochá, obalová a speciální (skla pro laboratorní, potravinářský a farmaceutický průmysl). Jakožto skla průmyslově nejdůležitější. I přes svoji výjimečnost bude vynecháno sklo umělecké, protože jeho význam spočívá spíše v tradicích a reklamě pro české sklářství než v průmyslové činnosti.

Tabulka 2 Tržby sklářských firem za prodej vlastních výrobků a služeb (mld. Kč) [28]

	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Ploché sklo	15,56	15,64	15,56	17,34	17,87	18,90
Obalové sklo	3,61	3,96	3,90	3,90	4,07	4,49
Skleněná vlákna	5,52	7,06	6,02	6,56	7,4	7,17
Užitkové sklo	2,77	3,66	4,03	4,92	5,1	5,35
Ostatní sklo	7,86	8,63	8,28	8,36	8,52	7,23
Sklo celkem	35,52	38,95	37,69	41,08	42,96	43,13

2.1 Ploché sklo

O plochem sklu můžeme jednoznačně říci, že je v současné době nejdůležitějším technickým sklem. S plochým sklem se setkáváme prakticky všude. Používá se pro výplně oken a dveří, jako stavební materiál pro zasklívání budov, při výrobě skleněných částí nábytku a zrcadel a pro mnoho dalších speciálních aplikací.

Historie plochého skla není tak dlouhá jako historie skla běžného. První zmínka o výrobě plochého skla pochází ze starobylého Říma. Historie výroby v českých zemích sahá do 15. století, kdy byli používány zejména dvě technologie výroby. Jednak tzv. „Benátský styl“, který spočíval ve tvarování skloviny v rovnací peci z válců po jejich rozříznutí a technologie „Crown Glass“, kdy bylo ploché sklo vyráběno roztažením otevřené rozžhavené baňky do tvaru disku. Další vývoj výroby byl zaznamenán v 17. století, kdy vznikla ve Francii sklářská společnost "Compagnie de Saint Gobain", která zavedla výrobu litého válcovaného skla pro výrobu zrcadel. Podstatou této technologie bylo vylévání skloviny na kovové stoly a jeho tvarování těžkými válci. I přes inovativnost této technologie nenahradila ani zdaleka všechny dosavadní ruční výroby plochého skla, právě naopak, kvůli vysokým investičním nákladům, zůstalo mnoho sklářských podniků u staré technologie rovnání válců a postupně byla dále zdokonalována. Docházelo ke zvyšování kvality skla, sjednocení výrobních rozměrů a byla nabízena různá tloušťka skla. Počátkem 20. století byla technologie rovnání válců dovedena téměř k dokonalosti, byla praktikována s válci o délce až 13,4 m a průměru 0,6-1 m. Ve 20. a 30. letech se začaly objevovat nové technologie, které byly založeny na tažení skla, a to směrem nahoru nebo dolů.

Ve sklárně v Hostomicích byla v roce 1919 spuštěna výroba plochého skla na zařízení belgického inženýra Emila Fourcaulta. Základem této technologie bylo přímé vertikální tažení nekonečného pásu skloviny směrem nahoru za použití tzv. výtlačnice, která vytvářela zárodek tvarované tabule a pomáhala udržovat konstantní šíři pásu skla. Nevýhodou této technologie byly optické vady způsobené povrchem výtlačnice a nízká chemická odolnost skla. V téže době byla v Americe používána technologie tažení dle I.S. Georgiuse, tzv. Pittsburghský způsob, kdy se k tažení nepoužívalo výtlačnice, ale sklo se táhlo z volné hladiny. Současně s výrobou plochého skla tažením se začala rozvíjet technologie výroby skla litím, konkr. systémem Bicheroux. Tento systém byl používán i v českých sklárnách v Holyšově u Plzně a v Chuděřicích u Bíliny. Principem toho postupu bylo tvarování proudu skla natékajícího mezi otáčivé válce. Výrobní linky dovozovaly výrobu skla o šířce až 4 metry a délce 8 metrů, tloušťka vyráběného skla byla 34 mm. Nejčastěji byly využívány pro kusovou výrobu plochého skla se speciálními vlastnostmi. Linka v Chuděřicích byla v provozu až do roku 1975. Nevýhodou linek pracujících podle systému Bicherox byla jejich diskontinuitnost, což byla v době továrního inovátora Henryho Forda nevýhoda značná. Odpovědí na tento problém bylo zavedení konvektorové výroby v Británii roku 1935 společností Pilkington Brothers. Tato výroba udělala z Británie velmoc ve výrobě plochého skla. Stejná firma v roce 1957 uvedla do provozu první linku na výrobu skla, tzv. "Float procesem". U nás byla tato výroba zavedena v roce 1969 ve sklárně v Řetenicích. Výroba plochého skla plavením je dosud nejmodernějším způsobem výroby a jeho technologie bude probrána v následující kapitole [29].

2.1.1 Výroba plochého skla "Float proces"

Hlavním důvodem pro zavedení "Float procesu", byla nedostatečná kvalita povrchu skla u ostatních technologií. Tento nedostatek byl odstraňován náročnou technologií mechanického broušení a leštění skla. Výsledkem sedm let dlouhého výzkumu, využívající zcela odlišný přístup k výrobě, bylo ploché sklo zrcadlové kvality. Principem výroby je kontinuální plavení skloviny na hladině roztaveného cínu.

Na kvalitu vyráběného skla jsou kladeny čím dál větší nároky, tyto nároky je nutno mít na zřeteli již při výběru surovin a přípravě kmene a sklářské vsázky. Suroviny musí být přesného chemického i granulometrického složení. Hlavními surovinami pro výrobu plochého skla jsou

sklářský tavný písek, dolomit, vápenec, soda, sulfát, znělec, živec, vysokopecní struska, a další minoritní suroviny. Příprava kmene je proces homogenizace surovin v daném poměru, je realizován v kmenárně. Mezi zařízení kmenárny patří transportní a vážicí systémy, zásobníky surovin, mísiče a další signalizační systémy, pro výrobu plaveného skla jsou kmenárny nejčastěji v uspořádání řadovém. Přibližné složení sklářského kmene pro výrobu čirého plochého skla znázorňuje Tabulka 3.

Tabulka 3 Přibližné složení sklářského kmene [29]

Surovina	Vnášena sloučenina	Hmotnostní procenta
Písek	SiO ₂	58,84 %
Soda	Na ₂ CO ₃	18,05 %
Dolomit	MgCa(CO ₃) ₂	15,66 %
Vápenec	CaCO ₃	4,78 %
Sulfát	Na ₂ SO ₄	0,95 %
Znělec	-	1,73 %

Poslední operací v kmenárně je přidání skleněných střepů, čímž vzniká sklářská vsázka. Obsah střepů ve vsázce je 20 % až 30 %.

Další operací je zakládání sklářské vsázky do tavicího agregátu. Výroba plaveného skla je výrobou vysoko tonážní, tudíž není zakládání takového množství vsázky jednoduchou operací. Jsou používány výkonné automatické zakladače, které dávkují sklovinu přes celou šířku tavicí vany, výkon zakladače je řízen počítačem podle aktuálního odběru utavené skloviny a sklářská vsázka je do zakladače dodávána pomocí transportních pásových dopravníků. Vzhledem k vysokým teplotám u okraje tavicího agregátu musí být některé konstrukční prvky zakladače neustále chlazeny.

Tavení skla probíhá v kontinuálním tavicím agregátu, který je vytápěn lehkým topným olejem nebo zemním plynem a vysoká účinnost ohřevu je zajištěna regenerátory spalin. Tavicí

agregát je rozdělen na dvě části, tavicí a pracovní, jejich rozdělení je realizováno zúženým průtokovým kanálem, ve kterém dochází k homogenizaci utavené skloviny mechanickým mícháním. Důležitou operací při tavení je tzv. "Bubbling", což je proces zavádění dusíku nebo vzduchu tryskami umístěnými přímo vespod tavicí vany a dochází tak ke zlepšování čerčícího procesu. Důležité části tavicího agregátu jsou rovněž chlazeny, nejčastěji vzduchem nebo vodou. Jako materiál pro stavbu tavicích agregátů se používají vysoce kvalitní žáruvzdorné materiály, které jsou zárukou vysoké kvality tavby a zajišťují dostatečnou životnost zařízení. Nejčastěji používaným materiálem je Jargal M, vysocehlinitý elektrotavený materiál.

V pracovní části tavicího agregátu dochází k ochlazení skloviny na teplotu 1050–1150 °C, takto ochlazená sklovina přichází do nátokového kanálu, kterým je přiváděna do prostoru cínové lázně. Cínová lázeň je nejdůležitější částí celé linky na výrobu plochého skla, protože právě zde dochází k tvarování skloviny. Konstrukce cínové lázně je tvořena ocelí a její vnitřek je vyložen šamotovými bloky. U stropu lázně se nachází topné elementy, jimiž je zajišťována regulace teploty lázně.

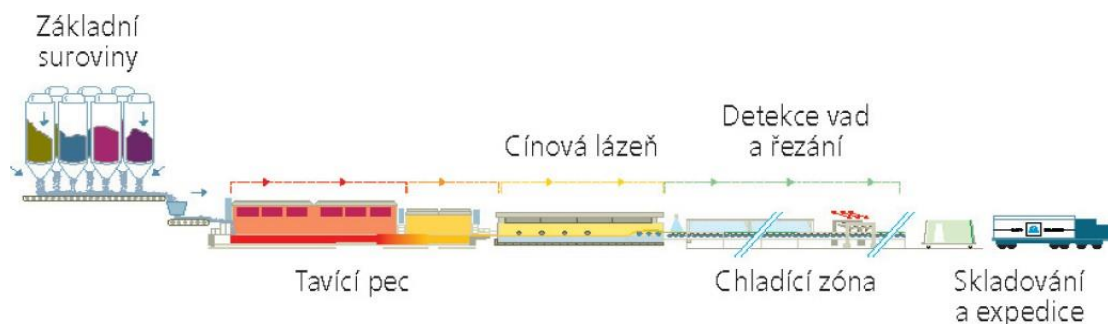
Zvolení cínu jako vhodného materiálu pro tuto technologii je dán historicky, jako kompromis mezi cenou, vlastnostmi a dostupností. Materiál vhodný pro plavení musí mít tyto vlastnosti: vytvářet taveninu v oblasti teplot 520–1080 °C, mít v roztaveném stavu hustotu větší než sklovina, mít nižší tenzi par a chemicky nereagovat se sklovinou. Na základě těchto požadovaných vlastností jsou vhodnými kovy cín, galium a indium. Vzhledem k ceně a dostupnosti je výběr cínu zřejmý. Jeho čistota musí být 99,99 %, přičemž musí být brán zvýšený dohled nad obsahem některých znečišťujících příměsí. V souvislosti s použitím cínu musíme zabránit jeho oxidaci, která by byla za použití běžné atmosféry více než ochotná. Prostředí cínové lázně je proto tvořeno redukční atmosférou směsí dusíku a vodíku.

Po přivedení skloviny na povrch cínové lázně dojde k jejímu rozlití na povrchu cínu do „kaluže“, která se bude postupně formovat vlivem gravitace a povrchového napětí, až bude spodní a horní povrch téměř rovnoběžný a ustálí se její středová tloušťka. Sklovina je přiváděna kontinuálně a postupně putuje po cínové lázni za klesající teploty s tím, že se nesmí dotknout stěn lázně, aby nedošlo k přichycení. Po poklesnutí teploty a zvýšení viskozity skloviny na přibližně 10^{10} Pa·s je možné začít odebírat vzniklé pásy skla bez toho, aby došlo k jejich deformaci či

poškození povrchu. Středová tloušťka skla se většinou neshoduje s komerčně požadovanými tloušťkami skla, a proto existují metody, jak tloušťku pásů měnit. Jednou z metod je použití kovových rolen, které mohou zajišťovat jak zvýšení, tak snížení tloušťky pásu. Pro výrobu extrémně tlustých skel se používají grafitové bariéry, které jsou umístěny mezi taženým pásem skloviny a bočními stěnami lázně.

Pro odběr skloviny z cínové lázně se používají zvedací válce, které posouvají pás do dalšího zařízení a tím je chladicí pec. Chlazení skla je obecně velmi důležitou operací pro výsledné vlastnosti skla. Správným chlazením dochází k odstraňování vnitřního napětí ve skle a zvyšuje se tak jeho mechanická pevnost. Chlazení skla je definováno chladícím postupem, který definuje přesnou teplotu a dobu chlazení. Používaným zařízením pro chlazení plochého skla je tunelová chladicí pec, ve které dochází k plynulému ochlazení nekonečného pásu z teploty 600 °C na výsledných 60 °C. Chladicí pec je rozdělena do jednotlivých zón, které pracují v přesně daném teplotním režimu tak, aby napětí ve vychlazeném skle nepřekročilo danou mez [29].

Ochlazený pás plochého skla je podroben dalším technologickým operacím, jako jsou sušení a mytí pásu, řezání a detekce vad. Poté už následuje jen sejmutí tabule skla z výrobní linky a jeho expedice. Sled jednotlivých kroků výroby plochého skla popisuje obr. 11.



Obr. 11 Linka pro výrobu plochého skla Float [30]

2.1.2 Výroba plochého skla v ČR

V současné době je jediným výrobcem plochého skla na našem území firma AGC Flat Glass Czech, a.s., člen belgické společnosti AGC Group. Tato firma je jedním z nejvýznamnějších výrobců plochého skla pro střední a východní Evropu. Zajišťuje výrobu plochého skla pro stavebnictví, automobilový a solární průmysl a další specializovaná průmyslová odvětví.

Další firmy na našem území se zabývají pouze zpracováním plochého skla, mezi ty nejvýznamnější patří AGC Automotive Czech, a.s., který patří rovněž do skupiny AGC Automotive Europe Ltd. a zabývá se výrobou bezpečnostních skel pro dopravní prostředky. Dalšími firmami jsou Saint – Gobain Sekurit ČR, spol. s r.o., Hořovice, výroba skel pro osobní automobily; Pilkington Czech, spol. s r.o., Noviny pod Ralskem, výroba skel pro stavebnictví, Amirro, s.r.o., Čelákovice, výroba zrcadel a nábytkového skla; ERTL GLAS, s.r.o., Říčany, výroba vrstveného bezpečnostního skla, tepelně ochranného skla; WMA – Glass, s.r.o. Chrastava, výroba izolačních skel; Bepof spol. s r. o., Hranice u Aše, zpracování plochého skla a zrcadel [28].

2.2 Obalové sklo

Obalové sklo zahrnuje výrobky sloužící především pro uchovávání potravin a nápojů, jako jsou nápojové láhve a konzervové sklo. Obalové sklo používané v chemickém, zdravotnickém a farmaceutickém průmyslu bude probráno v kapitole 2.3.

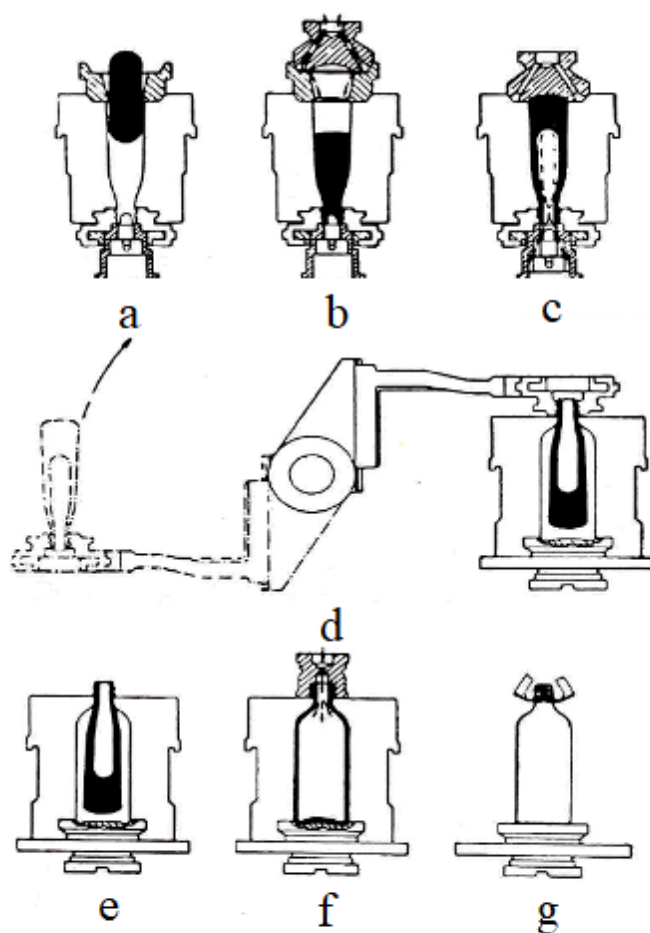
Chemické složení obalových skel pro běžné účely vychází ze soustavy $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ a je dále modifikováno podle finálního použití. Modifikace obalového skla často spočívá v jeho barvení. Nejběžnějšími barvicími oxidy jsou Cr_2O_3 (zelené sklo), Fe_2O_3 (hnědé sklo), popř. směs Fe_2O_3 a FeO (zelenomodré sklo).

Velkým krokem v technologii výroby obalového skla byla jeho strojní výroba. Ruční výroba obalového skla byla oproti dnešním způsobům velmi pomalá a drahá. Základními požadavky strojní výroby skla byly jako u každého ekonomicko-technologického procesu opakovatelnost operace, snížení nákladů na jednici a zvýšení produktivity práce. Dobrým příkladem pro ilustraci přechodu z ruční na strojní výrobu obalového skla jsou nápojové láhve.

Základním předpokladem strojní výroby je spolehlivé a hlavně stejnoměrné dávkování skloviny. Pro výrobu nápojových láhví je nejčastěji používán plunžrový dávkovač kvůli rychlosti, se kterou může sklovinu dávkovat. Principem plunžrového dávkovače je periodický pohyb plunžru v hlavě dávkovače, který je naplněn sklovinou. Při pohybu plunžru vzhůru dojde k otevření prostoru pro výtok skloviny, při návratu plunžru zpět začne plunžr sklovinu vytlačovat

ven z hlavy dávkovače a v okamžiku dosažení požadované množství skloviny je kapka odstřižena mechanickými nůžkami [31].

Při výrobě obalového skla se pro tvarování skla používá několik různých technik, nejčastější pro strojní výrobu jsou foukací, lisovací a lisofoukací techniky. Pro tvarování nápojových láhví se používá foukací technika na dvakrát foukacích strojích. Tvar láhve je určen sklářskou formou, na kterou jsou kladeny specifické nároky. Principem foukacích technik je vyfouknutí skloviny, která je umístěna ve sklářské formě, stlačeným vzduchem [32]. Konkrétní schéma výroby nápojových láhví na dvakrát foukacím stroji je popsáno na obr. 12.



a) Dávkování b) Usazení c) První vyfouknutí d) Převedení do finální formy e) Zahřátí f) Finální vyfouknutí g) Vyjmutí

Obr. 12 Schéma výroby nápojových lahví

Láhev finálního tvaru je dále chlazena ve chladicí peci, aby bylo odstraněno vnitřní pnutí. Poté následuje už jen kontrola jeho jakosti. Automatizací výroby bylo docíleno produkce v řádu tisíců láhví během jednoho výrobního dne.

Největšími výrobci obalového skla na našem území jsou v současnosti společnosti O-I Manufacturing Czech Republic, a.s., působící v Dubí u Teplíc a VETROPACK MORAVIA GLASS, a.s., Kyjov. Dalšími výrobci na českém trhu obalového skla jsou SKLÁRNÝ MORAVIA, a.s., Úsobrno a STÖLZLE-UNION, s.r.o., Heřmanova Hut' [28].

2.3 Sklo pro chemický, zdravotnický a farmaceutický průmysl

Chemické laboratoře a provozy jsou velkými odběrateli sklářských výrobků. Pro zajištění činností v nich probíhajících jsou na sklo kladeny vyšší nároky a to především vyšší chemická a tepelná odolnost a nízká teplotní roztažnost. Základem těchto skel je jiné chemické složení. Příkladem takového skla je sklo SIMAX společnosti KavalierGlass, a.s., v tabulce 4 můžeme vidět, že oproti běžnému sodno-vápenatému sklu, obsahuje toto sklo také významný hmotnostní podíl B_2O_3 , a proto ho nazýváme sklem boritokřemičitým [33]. Vlastnosti a složení boritokřemičitých skel určuje mezinárodní norma ČSN ISO 3585. Dalšími skly používanými v této oblasti jsou skla Pyrex a Vycor, ty ovšem nejsou vyráběny v ČR. Důležitými skleněnými výrobky, které se používají v chemických laboratořích, jsou především obalová skla a skla odměrná. Obalová skla slouží pro uchovávání chemikálií, které nemohou být kvůli své korozivní povaze uchovávány v plastových nádobách. Odměrné sklo je používáno pro odměřování přesných objemů. Správnost toho odměřování je dána již výrobním procesem a to tak, že rysky jsou umísťovány individuálně na každý kus. Poloha rysky se tak liší na každém kusu a současně s ryskou jsou na skle umístěny instrukce, za jakých podmínek sklo používat, aby byla zajištěna správnost měření.

Tabulka 4 Porovnání složení boritokřemičitého a sodno-vápenatého skla [33]

Složka	Obsah složky v hmotnostních %	
	Boritokřemičité sklo SIMAX	Sodno-vápenaté sklo
SiO ₂	80	72
B ₂ O ₃	13	-
Al ₂ O ₃	2	2
Na ₂ O	3,5	13,5
K ₂ O	1,2	-
CaO + MgO	-	12

Na sklo používané ve zdravotnictví, potravinářství a farmacii jsou kladeny podobné nároky jako na sklo používané v chemických provozech a laboratořích. Základem je především zabránění chemické kontaminace zdravotnických materiálů přechovávaných nebo aplikovaných ve sklu. K těmto účelům se používá buď boritokřemičité sklo nebo sklo neutrální. Výhodou neutrálního skla je, že i při sterilizaci na 120 °C neuvolňuje alkalické ionty nebo jiné látky, které by měly škodlivý fyziologický účinek. Vyrábí se z něho např. ampule pro injekční roztoky [34].

Dominantním českým výrobcem boritokřemičitého skla je společnost KavalierGlass, a.s. Ta se již od svého vzniku v roce 1837 zabývá výrobou laboratorního skla a v pozdější době svůj sortiment rozšířila i na sklo kuchyňské a výrobu chemických průmyslových aparatur. Základem všech jejich výrobků je borokřemičité sklo SIMAX.

Dalšími výrobci vyrábějící laboratorní a technické sklo jsou společnosti TECHNOSKLO, s.r.o., sídlící v obci Držkov a firma Vitrum, spol. s r.o.- Sklárna Janov. Výrobou skleněných teploměru a hustoměrů pro chemický a potravinářský průmysl se zabývá firma EXATHERM, s.r.o., Železný Brod [28].

3 Keramický průmysl v České republice

Keramický průmysl patří rovněž jako sklářský průmysl mezi tradiční odvětví zpracovatelského průmyslu v České republice s dlouholetou tradicí. Legislativně je také zařazen do subkategorie: Výroba ostatních nekovových minerálních výrobků [3]. Obecně dle použití lze rozdělit keramické materiály na dvě kategorie a několik podkategorií.

- Tradiční keramika
 - Užitková keramika
 - Stavební keramika
- Technická a speciální keramika
 - Žáruvzdorná a velmi tvrdá keramika
 - Elektrotechnická keramika
 - Biokeramika

Dále je možno keramiku dělit z mnoha různých hledisek např. podle obsahu póru, struktury a chemického a fázového složení. Asociace pro sklářský a keramický průmysl dělí keramiku na užitkový porcelán a keramiku a na technickou a zdravotnickou keramiku.

V tabulce 5 jsou uvedeny tržby (mld. Kč) za prodej vlastních výrobků a služeb keramických firem působících na našem území. Z tabulky vyplývá, že trend vývoje tržeb je stejně jako u sklářských firem rostoucí. V roce 2016 byly celkové tržby 5,48 mld. Kč, prodej keramiky se tedy podílí na tržbách zpracovatelského průmyslu 0,16 % [28].

Tabulka 5 Tržby keramických firem za prodej vlastních výrobků a služeb (mld. Kč) [28]

	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Tradiční keramika	0,84	1,19	1,22	1,25	1,25	1,26
Technická a speciální keramika	3,55	3,07	3,31	3,32	4,03	4,23
Keramika celkem	4,39	4,26	4,53	4,26	5,28	5,48

V České republice mají zastoupení téměř všechna odvětví keramického průmyslu. Následující kapitoly budou zaměřeny na výrobu a zpracování stavební keramiky, žáruvzdorné, velmi tvrdé keramiky a elektrotechnické keramiky.

3.1 Stavební keramika

Jak z názvu vyplývá, keramika zařazena do této kategorie souvisí se stavebnictvím, konkrétně se jedná o keramické výrobky trvale zabudované do stavby. Řadíme sem cihlářské výrobky (cihly, střešní krytiny, překlady a dlažby), kanalizační kameninové trubky, keramické obkladové prvky a sanitární keramiku. Z hlediska struktury je stavební keramika nejčastěji na bázi jílových surovin. Jednoznačně největší z těchto výrob je výroba cihlářská, a proto jí bude v následujícím textu věnována zvýšená pozornost.

3.1.1 Cihlářská výroba

Cihlářské výrobky jsou nežáruvzdorné keramické materiály s pórovitým střepelem. Mají typické červené zbarvení způsobené obsahem Fe_2O_3 . Důvodů použití cihlářských výrobků ve stavebnictví je hned několik, významným důvodem je dostupnost materiálu. Materiál je dostupný jak z hlediska surovin potřebných pro výrobu, tak z hlediska výsledné ceny. Dalšími důvody jsou vlastnosti materiálu jako pevnost, prodyšnost a dlouhá životnost.

Základní surovinou pro cihlářskou výrobu jsou méně hodnotné, barevně se pálící hlíny a jíly. Jako ostřiva se přidávají písky, popílky, cihlářské střepy a struska. Další neplastickou surovinou jsou lehčiva, nejčastěji se používají dřevěné piliny a uhelný prach. Použitá hlína by neměla obsahovat rozpustné soli jako MgSO_4 a Na_2SO_4 , jež tvoří na výrobcích tzv. výkvěty. Dalšími

nežádoucími příměsemi v surovině jsou pyrit a vápenec. Vzhledem k velkoobjemové výrobě cihlářských produktů jsou výrobní závody vázány na ložiska surovin [35].

Po úpravě surovin (homogenizace, drcení, odležení), přichází na řadu příprava plastického těsta. Přípravou plastického těsta se rozumí vzájemné promísení plastických i neplastických surovin s požadovaným množstvím vody. Pro zvýšení plastičnosti těsta, snížení obsahu vody a regulace teploty v zimním období se do směsi surovin zavádí horká vodní pára. Pro tvarování cihlářských výrobků se nejčastěji používá technologie tažení z plastického těsta na vakuových šnekových lisech při tlaku přibližně 1,5 MPa. U některých pálených střešních krytin se uplatňuje způsob tvarování tažením s následným lisováním do formy.

Vytvarované polotovary jsou sušeny v komorových nebo kanálových sušárnách s možností regulace sušícího procesu. Plastické těsto je potřeba vysušit z vlhkosti 20 % na vlhkost 1 – 1,5 %. Doba sušení závisí na mnoha faktorech, běžně se pohybuje v rozmezí 30 až 300 hodin. Tento proces je velmi energeticky a časově náročný vzhledem k velkým objemům výroby, a proto se mu věnuje velká pozornost jako možnosti pro snížení nákladů na výrobu. Po usušení jsou výrobky připravené k výpalu, ten je prováděn nejčastěji v tunelových pecích vytápěných zemním plynem. Ty jsou rozděleny do třech pásem, předehřívací, žárové a chladicí. Doba výpalů je řízena rychlostí pohybu polotovarů pecním kanálem, délkou jednotlivých úseků a teplotami. Běžná doba výpalu v tunelové peci bývá 20 až 30 hodin. Výpal dodává cihlářským výrobkům své konečné charakteristické vlastnosti jako jsou pevnost, pórovitost, odolnost a také typický vzhled. Posledními operacemi cihlářské výroby jsou povrchová úprava výrobků (broušení) a dnes velmi rozšířená technologie plnění dutých cihel izolantem [36].

3.1.2 Výroba stavební keramiky v ČR

Výrobou cihlářských výrobků se zabývá cca 30 výroben, mezi které patří i výroby střešních krytin. Mezi největší výroby cihel patří cihelny v Týně nad Vltavou, Hostomicích a Novosedlech, které jsou ve vlastnictví společnosti Wienerberger, a.s. a cihlárna Hevlín ve vlastnictví společnosti HELUZ cihlářský průmysl v.o.s. Největším výrobcem střešní krytiny je společnost TONDACH Česká republika, s.r.o., která má čtyři výrobní závody na území české republiky. TONDACH Česká republika, s.r.o. je součástí společnosti Wienerberger, a.s.

Jediným výrobcem kameninových potrubí pro kanalizační účely je PKZ Keramika Poštorná, a.s.. Oproti tomu výroba keramických obkladů a dlažeb je velmi rozšířená. Sortiment této skupiny vyrábí Lasselsberger s.r.o. Plzeň (závody Horní Bříza, Chlumčany, Rakovník), Natural keramika s.r.o., Jevíčko, ZEOLIT a.s., Kladno a další menší výrobci. Sanitární keramiku vyrábí v České republice pouze dvě společnosti LAUFEN CZ, s.r.o., člen skupiny Roca (závody Bechyně, Znojmo) a Ideal Standard s.r.o., Teplice. Oba tyto podniky jsou výrazně orientovány na export [28].

3.2 Žáruvzdorná, velmi tvrdá a elektrotechnická keramika

Do kategorie žáruvzdorné keramiky řadíme vícesložkové žáruvzdorné stavební materiály a keramické materiály na bázi jednoduchých látek s vysokou teplotou tání. Tyto materiály na bázi jednoduchých látek jsou zároveň často použitelné jako velmi tvrdá a elektrotechnická keramika.

Nejpoužívanějšími vícesložkovými žáruvzdornými materiály jsou dinas a šamot. Ve složení dinasu převládá SiO_2 (93–97 %), zatímco u šamotu se jedná o směs SiO_2 a Al_2O_3 (50–80 % SiO_2 a 15–46 % Al_2O_3). Tyto materiály se vyznačují hrubozrnnou strukturou, která je tvořena většími částicemi ostřiva spojenými jemnější mezihmotou. Vzhledem k velkému objemu výroby jsou výrobní suroviny přírodního původu a obsahují menší či větší množství příměsí ovlivňující výsledné vlastnosti a průběh tavby. Žáruvzdornost těchto materiálů se určuje porovnáním se sérií tzv. žároměrek, které mají funkci standartu a každá žároměrka odpovídá právě jedné teplotě žároměrné deformace. Pro dinas je teplota žároměrné deformace 1710–1750 °C (žároměrka č. 32 a 34) a pro šamot je to teplota 1630–1750 °C (žároměrka č. 28 a 34). Dinas je nejčastěji používán na klenby pecí v metalurgickém a silikátovém průmyslu, dále také pro výstavbu koksárenských pecí. Šamot je rovněž používán pro výstavbu průmyslových pecí, především těch částí, které jsou více mechanicky namáhané. Dalším využitím šamotu jsou komínové vložky a krbová kamna [34].

Žáruvzdorné a tvrdé keramické materiály na bázi jednoduchých látek dělíme dle chemického složení na oxidovou a neoxidovou keramiku. Neoxidová keramika zahrnuje karbidy, nitridy, boridy a silicidy. Zástupci oxidové keramiky jsou korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a stabilizovaný ZrO_2 , ThO_2 , UO_2 , MgO , SnO_2 . Požadavky na výrobu těchto materiálů jsou vysoké stejně tak jako požadavky

na výsledné vlastnosti materiálů. Hlavní výhodou těchto materiálů je nízké kolísání vlastností, které je způsobeno použitím čistých, často synteticky připravených surovin.

Typickým a nejrozšířenějším zástupcem oxidové keramiky je korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), na kterém lze i charakterizovat typické výrobní znaky materiálů tohoto typu. Vlastnosti, pro které je korundová keramika tak používaná jsou především vysoká pevnost a tvrdost, vysoký elektrický odpor, žáruvzdornost (b.t. 2 054 °C) a chemická odolnost proti plynům, kapalinám a taveninám. Korundové hmoty rozdělujeme na tři základní typy.

- Čistý slinutý korund (maximálně 0,1 % nečistot)
- Slinutý korund s přísadami (obsah slinovacích přísad maximálně do 5 %)
- Vysoce hlinitý porcelán (obsah cizích látek je více než 10 %)

Čistý slinutý korund je nejčastěji vyráběn přetavením oxidu hlinitého pocházejícího z Bayerova procesu. Je důležité, aby byl tento oxid prost alkálií, které způsobují vznik $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dostatečně umletý oxid hlinitý na jemnost v řádech μm je vypalován při teplotě 2050 °C. Tvarování korundové keramiky je problematické kvůli téměř nulové plastičnosti. Plastičnost je možno zvýšit přidávkem organických plastifikátorů. Způsoby tvarování korundové keramiky jsou vstříkové lití, izostatické lisování a obrábění [34].

Použití korundové keramiky koresponduje s jejími vlastnostmi. Izolátory zapalovacích svíček využívají především výborných elektrických a mechanických vlastností korundové keramiky. Pro svou vysokou žáruvzdornost je korundová keramika používána jako konstrukční materiál pro techniku vysokých teplot. Další aplikací je výroba řezných plátů pro obrábění kovů a brusných částic. Aplikací, kde se využívá chemické odolnosti, je výroba tavicích kelímků pro korozivní taveniny.

Vývoj neoxidové keramiky byl motivován potřebou získat materiály, které odolávají extrémním teplotám a zároveň kombinují další neobvyklé vlastnosti. Pro ilustraci extrémních vlastností můžeme zmínit teplotu tání HfC a TaC, která se pohybuje kolem 3900 °C nebo tvrdost borazonu (BN), která překračuje tvrdost diamantu. Nejrozšířenějším zástupcem neoxidové keramiky je SiC. Ten se používá především jako brusivo a k méně náročným žáruvzdorným

účelům. Vyrábí se redukcí SiO_2 koksem v elektrické peci při teplotě 2200 °C. Karbid křemíku je znám i v několika dalších strukturních formách, které souvisí s jinou technologií výroby [37].

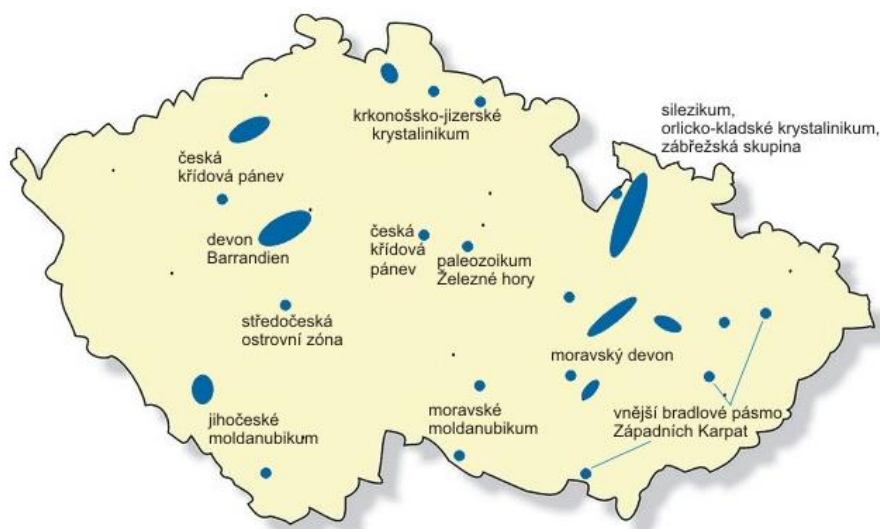
3.2.1 Výroba žáruvzdorné, velmi tvrdé a elektrotechnické keramiky v ČR

Výrobců tohoto sortimentu je na našem území celá řada. Významnými výrobci v oblasti žáruvzdorných stavebních materiálů jsou P-D Refractories CZ, a.s., sídlící ve Velkých Opatovicích a ŽÁROHMOTY s.r.o., Třemošná. Výrobou šamotových tvarovek se zabývá firma Silike C.S s.r.o., Děčín. Firma SEEIF Ceramic a.s., Rájec-Jestřebí, se kromě výroby klasických stavebních žáruvzdorných materiálů zabývá také výrobou keramických výrobků na bázi grafitu a karbidu křemíku.

Výrobky z tvrdé keramiky produkuje firma Carborundum Electrite a.s.. Do jejího sortimentu patří brusné nástroje na bázi korundu a karbidu křemíku. BRISK Tábor a.s., je českým výrobcem zapalovacích a žhavicích svíček, jejichž základem je keramika na bázi slinutého korundu. Dalšími výrobci, jejichž produkty zahrnují také výrobky spadající do této kategorie jsou např. Saint-Gobain Advanced Ceramics, s.r.o., LAPP Insulators Alumina s.r.o. Elektroporcelán Louny, a.s. aj. [28]

4 Maltoviny

Maltoviny jsou anorganická stavební pojiva určená k vázání kameniva. Jejich výrobu legislativně podle NACE řadíme shodně jako sklářský a keramický průmysl do subkategorie zpracovatelského průmyslu: Výroba ostatních nekovových minerálních výrobků [3]. Mezi maltoviny řadíme cement, vápno a sádra. Základem pro rozšíření těchto výrob na našem území byla kvalitní surovinová základna. Důležitou surovinou pro výrobu maltovin je především vápenec, jehož ložiska se na našem území nachází v dostatečné míře. Výskyt těchto ložisek popisuje obrázek 13.



Obr. 13 Ložiskové oblasti vápenců v České republice [38]

Dělení maltovin je založeno na jejich chování při tuhnutí. Zatímco hydraulická pojiva tuhnou jak na vzduchu, tak ve vodě a následně jsou proti vodě odolná, vzdušná pojiva tuhnou pouze na vzduchu a při kontaktu s vodou ztrácí své vlastnosti.

- Hydraulická pojiva: cement, hydraulické vápno
- Vzdušná pojiva: sádra, vzdušné vápno

Diskutovaným tématem při výrobě maltovin je vliv na životní prostředí. Procesy výroby jsou energeticky náročné a používané suroviny jsou významným zdrojem CO₂ v ovzduší. Za poslední čtvrtstoletí můžeme zaznamenat významné změny při výrobě maltovin z hlediska přístupu k

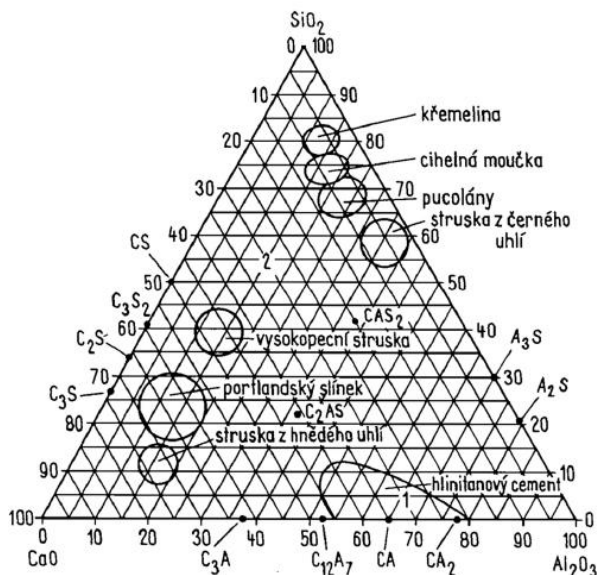
vlivu na životní prostředí. Tento trend vystihuje tabulka 6, která ilustruje změny v druhu používaných paliv při výrobě cementu. Změna složení paliv a další opatření pro snížení emisí měla za následek především snížení množství pevných emisí.

Tabulka 6 Paliva používaná při výrobě cementu [39]

	1990	2000	2016
Zemní plyn	69,6 %	0,2 %	0,7 %
Těžký topný olej	12,0 %	23,1 %	0,3 %
Černé uhlí	16,4 %	61,7 %	26,6 %
Použité pneu	2,0 %	3,0 %	13,0 %
Biomasa	-	-	25,3 %
Jiná kapalná paliva	-	9,3 %	32,0 %
Jiná tuhá paliva	-	2,7 %	2,1 %

4.1 Cementy

Cement je v současné době nejpoužívanější hydraulické pojivo, které se získává jemným mletím křemičitanových, hlinitanových a jiných slínek. Složení cementů vyjadřuje tříslučkový diagram $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Obr.14), na základě obsahu jednotlivých složek rozlišujeme například portlandský, hlinitanový, struskový a další cementy.

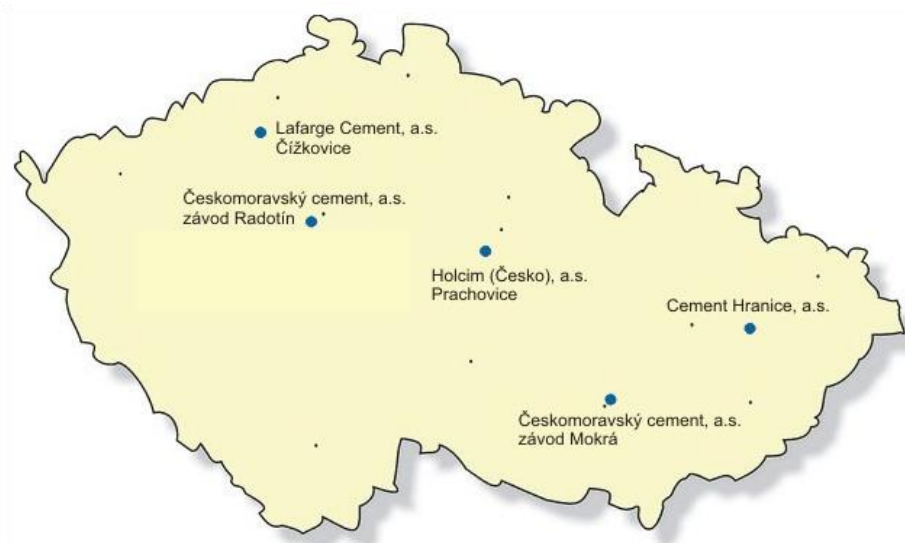


Obr. 14 Třísloužkový diagram složení cementů [40]

Vůbec ten nejpoužívanější je cement portlandský, který má vysoký obsah křemičitanů. Křemičitan trivápenatý dodává portlandskému cementu jeho vysokou pevnost a zajišťuje dostatečnou rychlost tvrdnutí. Výchozí suroviny pro výrobu portlandského cementu jsou vápence, jíly, hlíny a břidlice, které se vnášejí v přesně daném poměru. Po jejich umletí a dostatečné homogenizaci přichází na řadu výpal surovin na slínek. Výpal probíhá v rotační cementářské peci, která je rozdělena na čtyři pásma: sušící (500 °C), kalcinační (1000 °C), slinovací (1450 °C) a chladící (250 °C). Slínek je po dostatečném odležení umlet a je k němu přidán sádrovec pro zpomalení tuhnutí. Dále je možno přidat další druhy cementu nebo vysokopecní strusku pro zlepšení hydraulických vlastností [38]. Takto vyrobený cement je připraven k expedici. Nejčastěji je využíván ve směsi s pískem, šterkem a vodou jako beton. Beton lze použít jako konstrukční materiál, jehož vlastnosti se dále zlepšují armováním (železobeton), nebo na výrobu betonových výrobků jako jsou panely, dlaždice, taška, roury a stropnice.

Na území České republiky jsou v současné době čtyři velcí producenti cementů Lafarge Cement, a.s., Holcim, a.s., Cement Hranice, a.s., a Českomoravský cement, a.s.. Kromě samotné výroby cementu se tyto firmy většinou zabývají i přípravou betonářských směsí a prodejem

dalších stavebních materiálů. Na obrázku 15 je zobrazeno rozmístění cementáren na našem území.



Obr. 15 Cementárny na území České republiky [40]

Největším producentem je firma Českomoravský cement, a.s., která vlastní dva z těchto závodů. Kromě výrobních závodů v Radotíně a Mokré provozuje také moderní balící a expediční linku baleného a volně loženého cementu v Králově Dvoře. Firma je součástí německé skupiny HeidelbergCement Group, která je předním světovým výrobcem stavebních materiálů. Paleta produktů společnosti zahrnuje všechny hlavní druhy cementů, jako jsou portlandský cement, portlandský směsný cement, portlandský struskový cement, vysokopecní cement a bílý cement. K produktům společnost poskytuje rovněž odborně technické poradenství a zajišťuje logistický servis [41].

Podle dat svazu výrobců cementu ČR k roku 2016 byla roční produkce cementů 3 937 kt, což je meziroční nárůst o 4,1 %. Tato produkce dokáže v současné době pokrýt kompletní domácí spotřebu [42].

4.2 Vápno

Vápno je historicky nejstarší stavební pojivo, hojně je používáno již od starověku a první nálezy pochází ze staveb nacházejících se na území dnešní Sýrie, jejichž stáří se odhaduje na

9000 let. Rovněž je prokázáno, že vápno ve směsi se sádrou bylo používáno při stavbě Egyptských pyramid či velké Čínské zdi. První výraznější zmínky o používání vápna v českých zemích pochází z 9. století, kdy se začaly vápenaté malty využívat pro stavbu kostelů a světských budov. Významný rozvoj výroby vápna nastal za vlády Karla IV. Staropražské vápno bylo vyváženo pod názvem Pasta di Praga, jako nejlepší pojivo pro vodní stavby. V současné době je výroba vápna na našem území, díky kvalitní surovinové základně, stále hojně rozšířena a výrobní závody jsou moderními technologickými jednotkami [43].

Vápno je získáváno pálením vápence nebo dolomitu pod mez slinutí. V závislosti na použitých surovinách má vápno různé složení a rozlišujeme tak více druhů vápna. Složení se liší dle obsahu oxidu vápenatého, oxidu hořečnatého, oxidu hlinitého a oxidu železitého. Podle složení rozlišujeme vápno vzdušné, vápno stavební hydraulické a vápno hydraulické umělé. Nejčastěji je u nás realizována výroba vápna vzdušného. Surovinou pro výrobu tohoto typu vápna je dostatečně čistý vápenec, dolomitický vápenec nebo dolomit. Po vytěžení suroviny nejčastěji z povrchového dolu pomocí odstřelu je nutná úprava těchto surovin drcením a tříděním. Pro výpal se používají ostře tříděné frakce vápence o velikosti 80 – 100 mm nebo 120 – 180 mm. K drcení se nejčastěji používají čelistové drtiče a k třídění rovinná vibrační síta nebo otáčivá síta. Výpal probíhá při teplotách 1000 – 1250 °C v rotačních nebo šachtových pecích. Pálení vápna popisuje rovnice 26.



Proces výpalu je energeticky náročný a v závislosti na doprovodných příměsích vápence se spotřeba tepla k výpalu může zvýšit až na trojnásobek spotřeby teoretické. Pro použití vápna ve stavebnictví je vápno podrobena hašení. Hašení vápna je proces převodu páleného vápna na hydroxid vápenatý hydratací. Přímou ve vápenkách se hašení provádí suchým způsobem. Ve speciálním mísicím zařízení dochází k reakci páleného vápna s vodou (v malém nadbytku). Při hydrataci tímto způsobem se přebytečná voda odpaří vznikajícím teplem a výsledný produkt je práškovitý vápenný hydrát. Hašení vápna probíhá dle rovnice 27.



Ve stavebnictví je vzdušné vápno používáno k přípravě vápenných, vápenosádrových a vápenocementových malt, k výrobě lehčených stavebních hmot jako je např. ytong, jako přísada

do některých betonů a výrobě hydraulických vápen. Kromě stavebnictví je používáno také v hutním, chemickém, papírenském a zemědělském průmyslu [38].

Mezi pět společností, které se výrobou vápna na našem území zabývají, patří CARMEUSE Czech republic, s.r.o., Hasit Šumavské vápenice a omítkárny, s.r.o., KOTOUČ Štamberk, s.r.o., Vápenka Čertovy schody, a.s. a Vápenka Vitošov, s.r.o.. Všechny tyto podniky nabízejí mezi svými produkty rovněž mletý a kusový vápenec. Podle dat svazu výrobců vápna ČR k roku 2016 byla roční produkce vápna 899 kt, což je meziroční nárůst o 5,6 %. Ke stavebním účelům je použito 26,2 % z celkové výroby. Velké množství vápna je rovněž použito v oblasti ochrany životního prostředí [44].

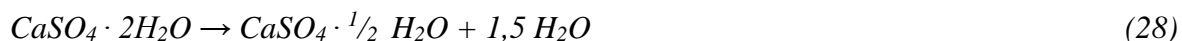
4.3 Sádra

Podobně jako vápno patří sádra k nejdéle používaným maltovinám. Patří do skupiny vzdušných maltovin, jejímž základem je síran vápenatý. Mezi výhody použití sádry patří její snadná zpracovatelnost, schopnost pohlcovat vlhkost a její přizpůsobivost různým stavebním a technickým účelům. Hlavní nevýhodou použití sádry je zejména pokles pevnosti ve vlhkém prostředí. Problémem je rovněž koroze výztuže sádrových materiálů. Ta je způsobena vysokou pórovitostí a tím, že sádra nevytváří alkalické prostředí, v němž se ocel pasivuje.

Při výběru surovin pro výrobu sádry můžeme vybírat z různých alternativ. Přírodní sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je jednou ze surovin, která se pro výrobu sádry používá. Jedinou oblastí v České republice, kde se vyskytují průmyslová ložiska přírodního sádrovce, je Opavská pánev [38]. V současné době je v provozu jediný lom u obce Kobernice, kde těžbu sádrovce zajišťuje firma Gypstrend, s.r.o. Kromě těžby sádrovce se firma zabývá i samotnou výrobou sádrových pojiv [45]. Další surovinou pro výrobu sádry je přírodní anhydrit, což je přírodní forma bezvodého síranu vápenatého. V současnosti jsou tyto přírodní suroviny nahrazovány druhotnými a odpadními surovinami z chemických výrob, sklářských podniků, tepelných elektráren a tepláren. Obzvláště sádrovce vznikající při odstraňování emisí SO_2 z uhelných spalin v tepelných elektrárnách a teplárnách nahrazuje naše přírodní sádrovce, které nedosahují tak vysoké kvality jako v jiných zemích. Nejčastěji používanou technologií pro odstraňování SO_2 z uhelných spalin je v současné době mokrá vápencová vypírka. Principem této technologie je intenzivní

promývání spalin vodnou suspenzí vápence. Takto vzniklý sádrovec se vyznačuje daleko vyšší čistotou než sádrovec přírodní, a proto se pro jeho odlišení vžilo označení energosádrovec.

Samotnou výrobu sádry lze realizovat různými způsoby. Konkrétní technologický postup je volen vzhledem k požadavkům na výsledný produkt a dostupnosti surovin. Základním principem je kalcinace dostatečně podrceného sádrovce. Při kalcinaci dojde k částečné dehydrataci sádrovce na hemihydrát dle rovnice 28.



Způsob tepelného zpracování určuje vznik odlišných krystalických struktur hemihydrátu, které rozlišujeme jako α – hemihydrát a β – hemihydrát. Vlastnosti těchto dvou krystalických struktur se velmi liší ve výsledných vlastnostech a tím pádem i v oblasti použití:

α – hemihydrát má uspořádanější krystalickou strukturu a vytváří pravidelně jehlicovité krystaly

β – hemihydrát se vyznačuje pórovitou a neuspořádanou strukturou s větším počtem poruch v krystalové mřížce

Pro kalcinaci se používají různé druhy pecí a právě typ pece predikuje výsledný typ krystalické struktury. Např. rychle tuhnoucí sádra (β – sádra) je vyráběna v sušících rotačních mlýnech, kde dochází k mletí a zároveň kalcinaci teplým vzduchem. Dále je sádra vyráběna v rotačních a šachtových pecích, vařácích a autoklávech. Výroba sádry v autoklávech je tou ekonomicky nejnáročnější. Pracuje s přetlakem při teplotě 120 °C. Tento postup produkuje nejkvalitnější α – sádru [46].

Vzhledem k tomu, že výrobci sádry a sádrových výrobků nejsou sdruženi v žádném svazu či jiné organizaci jako např. výrobci vápna a cementu, není jednoduché získat data o celkové roční produkci těchto výrobků na našem území. Jistým vodítkem by v tomto ohledu mohla být již zmíněná firma Gypstrend, s.r.o., která se zabývá jak těžbou sádrovce, tak i výrobou sádrových výrobků. Ta ovšem údaje o své produkci veřejně neuvádí. Ani produkce energosádrovce jako suroviny pro výrobu sádry bohužel nemůže být směrodatná, protože její velká část je využívána v cementářském průmyslu jako regulátor tuhnutí cementu. Jaký je rozsah výroby sádry, můžeme usuzovat snad jen na základě hojnosti využití sádrových výrobků, mezi které patří: sádrové

stavební odlitky, tenkostěnné stavební výrobky, dekorační prvky, omítky, průmyslové formy a modely, lékařské účely a další speciální účely.

Závěr

Po provedení literární rešerše byla vypracována bakalářská práce na téma: Vybrané oblasti českého anorganického průmyslu. Podklady pro práci byly čerpány ze zdrojů uvedených v seznamu literatury a z ústních nebo písemných sdělení pracovníků firem. Práce je rozdělena do čtyř kapitol dle druhu produktů.

První kapitola zahrnuje komplexní popis osmi firem, které se na našem území zabývají výrobou základních anorganických chemikálií. U každé z těchto firem byl uveden její stručný popis se zaměřením na její aktuální profil a seznam vyráběných chemikálií. Ty chemikálie, které splňují charakter základní anorganické chemikálie, byly popsány podrobně v jednotlivých podkapitolách včetně technologických schémat a chemických rovnic. Údaj o roční produkci těchto chemikálií byl doplněn v závislosti na dostupnosti informací.

Další tři kapitoly se věnují užitkovým anorganickým materiálům. Tyto materiály mají odlišný charakter od základních chemikálií, ale mírou svého využívání je jejich výroba rovněž významnou oblastí anorganického průmyslu. Významným zdrojem informací pro druhou a třetí kapitolu byly údaje asociace sklářského a keramického průmyslu ČR. Vzhledem k velkému množství jednotlivých firem zabývajících se výrobou sklářských a keramických výrobků, nebyly v těchto kapitolách probrány firmy všechny. K problematice bylo přistupováno obecněji a dělení na podkapitoly je provedeno na základě použití nebo vlastností výsledných výrobků.

Poslední, čtvrtá kapitola je věnována maltovinám, konkrétně třem nejznámějším: cementu, vápnu a sádře. Kromě výrobních technologií a stručné historie jsou v práci uvedeny podniky, které se výrobou těchto maltovin zabývají na našem území. Údaje o ročních produkcích cementu a vápna byly jednoduše dostupné díky funkčnosti svazů sdružujících tyto výrobce.

Původní teze zadání zaměřit bakalářskou práci na konkrétní výrobce základních anorganických chemikálií byla splněna. A navíc byla bakalářská práce rozšířena o další oblasti anorganického průmyslu. Hlavním nedostatkem práce je zcela určitě nekompletnost údajů o množství produkce u některých produktů.

Hlavní cíl, vytvořit bakalářskou práci, která bude použitelná jako učební text pro doplnění studia anorganických technologií, však považuji za splněný. Možnosti, kterými by se mohla daná problematika dále zpracovávat, jsou široké. Jednou z cest je zařazení dalších oblastí, jako je např. výroba monokrystalů, která je na našem území také realizována. Zajímavé by bylo rovněž porovnání českého anorganického průmyslu s jinými státy podobné velikosti a ekonomické výkonnosti, nebo se více zaměřit na jednotlivé technologie a jejich postupný vývoj.

Literatura

- [1] MINISTERSTVO ZAHRANIČÍ, 2017. *Chemický průmysl v ČR*. Czech.cz [online]. Praha: [cit. 2017-10-10]. Dostupné z: <http://www.czech.cz/cz/Podnikani/Firmy-v-CR/Chemicky-prumysl-v-CR>
- [2] OBEC LUKAVICE, 2017. *Historie obce Lukavice*. Lukavice.com [online]. Lukavice: [cit. 2017-10-12]. Dostupné z <http://lukavice.com/historie/historie-dolovani-vyroba.php>
- [3] NACE-CZ, 2018. *NACE kódy*. Nace.cz [online], [cit. 2018-03-19]. Dostupné z <http://www.nace.cz/>
- [4] TROJAN, Miroslav a Milan KUCHEL. *Technologie anorganických výrob*. 1. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1988, s. 5.
- [5] SYNTHESIA, a.s. 2017. *Informace o společnosti Synthesia*, a.s. Synthesia.eu [online], Semtín: [cit. 2017-11-14]. Dostupné z: <https://www.synthesia.eu/cze/o-spolecnosti>
- [6] SYNTHESIA, a.s. 2016. *Studijní materiál z prostředí společnosti Synthesia*, a.s. Semtín.
- [7] PLINKE, 2017. *Nitric acid high concentration process*. Plinke.de [online], Bad Homburg [cit. 2017-11-20]. Dostupné z: <http://www.plinke.de/plinkemagnac.html?&L=1>
- [8] BÜCHNER, Werner. *Průmyslová anorganická chemie: důležité suroviny a meziprodukty*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1991, s.83-84 ISBN 80-03-00638-4.
- [9] PRECHEZA, a.s. 2017. *Informace o společnosti Precheza a.s.* Precheza.cz [online], Přerov: [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/o-nas/>
- [10] TROJAN, Miroslav, Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991, 18 - 24. ISBN 80-85113-39-2.

- [11] ČTK, 2017. *Investice do výroby*. Finanční noviny.cz [online]. Praha: [cit. 2017-12-12]. Dostupné z: <https://www.finance.cz/492639-precheza-investuje-vice-nej-miliardu-kc-do-vyroby-titanove-beloby/>
- [12] PRECHEZA, a.s. 2013. *Výroba a technologie TiO₂*. Projekt „Partnerství pro chemii“ [online], [cit. 2017-24-11]. Dostupné z: <http://www.slideboom.com/presentations/885474/V%C3%BDroba-titanov%C3%A9-b%C4%9Bj%C3%A9-spole%C4%8Dnosti-Precheza-P%C5%99erov>
- [13] FOSFA, a.s. 2017. *Informace o společnosti Fosfa, a.s.* Fosfa.cz [online], Poštorná: [cit. 2017-11-10]. Dostupné z: <http://www.fosfa.cz/>
- [14] TROJAN, Miroslav a Milan KUCHEL. *Technologie anorganických výrob*. 1. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1988, s. 96 - 97.
- [15] DEZA, a.s. 2017. *Informace o společnosti DEZA a.s.* Deza.cz [online]. Valašské Meziříčí: [cit. 2017-11-30]. Dostupné z: <http://www.deza.cz/o-spolecnosti>
- [16] HOŠŤÁLEK, Zdeněk. *Teorie a praxe při kaustifikaci sody*. Chemical papers. Bratislava, 1954, (8).
- [17] BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. *Základy zpracování ropy a ropných frakcí*. Praha, 2002, 106-107. ISBN 80-7080-437-4.
- [18] SPOLCHEMIE, a.s. 2018. *Informace o společnosti SPOLCHEMIE, a.s.* Spolchemie.cz [online]. Ústí nad Labem: [cit. 2018-01-15]. Dostupné z: <https://www.spolchemie.cz/cs/uvod/profil>
- [19] SPOLCHEMIE, a.s. 2017. *Tisková zpráva*. Spolchemie.cz [online]. Ústí nad Labem: [cit. 2018-01-15]. Dostupné z: <https://www.spolchemie.cz/cs/uvod/Novinky/tiskove-zpr%C3%A1vy/2017/06/06/Miln%C3%ADk-v-historii-SPOLCHEMIE-nejmodern%C4%9Bj%C5%A1%C3%AD-elektrol%C3%BDza>
- [20] JESS, Andreas a Peter WASSERSCHIED. *Chemical technology: an integral textbook*. Weinheim: Wiley-VCH, c2013, s. 796. ISBN 978-3-527-30446-2.

- [21] SPOLCHEMIE, a.s. 2016. *Interní prezentace společnosti SPOLCHEMIE, a.s.* Ústí nad Labem.
- [22] TROJAN, Miroslav a Milan KUCHEL. *Technologie anorganických výrob.* 1. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1988, s. 112 - 113.
- [23] UNIPETROL RPA, s.r.o. 2018. *informace o firmě UNIPETROL RPA, s.r.o.* Unipetrolrpa.cz [online]. Litvínov: [cit. 2018-01-30]. Dostupné z: <http://www.unipetrolrpa.cz/CS/o-nas/Stranky/default.aspx>
- [24] LHOTKA, Miloslav. *Úvod do anorganické technologie.* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. s. 72 - 73 ISBN 978-80-7080-841-2.
- [25] LOVOCHEMIE, a.s. 2018. *Informace o společnosti Lovochemie, a.s.* Lovochemie.cz [online]. Lovosice: [cit. 2018-01-26]. Dostupné z: <http://www.lovochemie.cz/cs/o-spolecnosti>
- [26] LOVOCHEMIE, a.s. 2016. *Výroční zpráva 2016.* Lovochemie.cz [online]. Lovosice: [cit. 2018-01-26]. Dostupné z: <http://www.lovochemie.cz/cs/dokumenty-ke-stazeni/dokument/7dc823be39ca4f4d9ad6baec5c1907172b3101d3.pdf/V%C3%BDro%C4%8Dn%C3%AD%20zpr%C3%A1va%20Lovochemie%202016.pdf>
- [27] SPOLANA, a.s. 2018. *Informace o společnosti Spolana, a.s.* Spolana.cz [online]. Neratovice: [cit. 2018-01-13]. Dostupné z: <http://www.spolana.cz/CZ/ONas/Stranky/default.aspx>
- [28] ASOCIACE SKLÁŘSKÉHO A KERAMICKÉHO PRŮMYSLU ČR. 2017 *Výroční zpráva sklářského a keramického průmyslu ČR za rok 2016.* [Online]. Praha [cit. 2018-01-31]. Dostupné z <http://www.askpcr.cz/admin/files/vz/VZ2016-ASKP-CZ.pdf>
- [29] POPOVIČ, Štěpán. *Výroba a zpracování plochého skla.* Praha: Grada, 2009. ISBN 978-80-247-3154-4.
- [30] AGC GLASS EUROPE. 2010. *YourGlassPocket.* Yourglass.com [online]. Louvain-La-Neuve: [cit. 2018-01-31]. Dostupné z www.yourglass.com/agc-glass-europe/cz/cz/pdf/pocket_2014/pocket.pdf

- [31] SMRČEK, Antonín. *Strojní tvarování skla*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.
- [32] STANĚK, Jaroslav. *Výroba na sklářských automatech*. 1. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1962.
- [33] KAVALIERGLASS, a.s. 2018. *Sklo SIMAX*. Kavalier.cz [online]. Praha [cit. 2018-03-28]. Dostupné z <https://www.kavalier.cz/simax-professional/sklo-simax.html>
- [34] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 1. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [35] KONTA, Jiří. *Keramické a sklářské suroviny*. Praha: Univerzita Karlova, 1982. s. 253 - 257
- [36] HERAINOVÁ, Marcela. *Cihlářská výroba a kamenina*. Praha: Silikátový svaz, 2004. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN 80-868-2107-2.
- [37] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900860-6-3.
- [38] JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3
- [39] SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR. 2017. *Paliva používaná při výrobě cementu*. Svccement.cz [online], Praha: [cit. 2018-3-6]. Dostupné z: <https://www.svccement.cz/data/data-2016/>
- [40] BARTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961.
- [41] SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR. 2017. *Členové svazu*. Svccement.cz [online], Praha: [cit. 2018-3-6]. Dostupné z: <https://www.svccement.cz/o-nas/clenove-svazu/>
- [42] SVAZ VÝROBCŮ CEMENTU ČR. 2017. *Data o výrobě v roce 2016*. Svccement.cz [online], Praha: [cit. 2018-3-6]. Dostupné z: <https://www.svccement.cz/data/data-2016/>

- [43] LÁNÍK, Jaroslav a Miloš CIKRT. *Dvě tisíciletí vápenictví a cementárenství v českých zemích*. Praha: Svaz výrobců cementů a vápna Čech, Moravy a Slezska, 2001.
- [44] SVAZ VÝROBCŮ VÁPNA ČESKÉ REPUBLIKY. 2017. *Data o výrobě v roce 2016*. Svvapno.cz [online] Praha [cit. 2018-9-6]. Dostupné z: <http://www.svvapno.cz/www%20AJ/MENU%20AJ.HTM>
- [45] GYPSTREND, s.r.o. 2018. Informace o společnosti *Gypstrend s.r.o.* Gypstrend.cz [online] Koberžice [cit. 2018-3-6]. Dostupné z: <http://www.gypstrend.cz/?clanek=1>
- [46] HAMÁČEK, Josef. *Stavební pojiva*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1961.