


Neželezné kovy

Osnova:

1. Klasifikácia kovov. Suroviny. História výroby kovov na Slovensku.
2. Klasifikácia rúd a minerálov. Úprava rúd. Prípravné operácie.
3. Výroba kovov pyrometalurgickým postupom. Taviace procesy. Spôsobý rafinácie tavenín.
4. Výroba medi, vlastnosti a použitie.
5. Výroba hliníka, vlastnosti a použitie.
6. Výroba kovov hydrometalurgickým postupom.
7. Výroba zinku, vlastnosti a použitie.
8. Výroba olova, vlastnosti a použitie
9. Výroba niklu, vlastnosti a použitie.
10. Výroba volfrámu, vlastnosti a použitie.
11. Urán, vlastnosti, použitie a výroba.
12. Získavanie kovov z podmorských zdrojov.

1.
Klasifikácia kovov
Suroviny
História výroby kovov na Slovensku

Zaradenie prvkov do periodického systému, ktoré rešpektuje periodicitu vlastnosti a elektrónovú štruktúru nachádzame v Mendelejevovej tabuľke.

PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ																																													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																												
I. A	II. A	III. B	IV. B	V. B	VI. B	VII. B	VIII. B			I. B	II. B	III. A	IV. A	V. A	VI. A	VII. A	VIII. A																												
1 H 1.00794 VODÍK Hydrogenium	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 30%;"> <p>SKUPENSTVÍ PŘI 20°C (BARVA PÍSMŮ)</p> <p>V PEVNĚ lf KAPALNĚ 0 PLYNNĚ</p> <p>KOVY POLOKOVY NEKOVY</p> </div> <div style="width: 30%;"> <p>OXIDAČNÍ ČÍSLA (NEČÍSTEJŠÍ TUČNE)</p> <p>PROTONOVÉ ČÍSLO (Z)</p> <p>ČESKÝ NÁZEV</p> <p>LATÍNSKÝ NÁZEV</p> <p>RADIOAKTIVNÍ PRVEK</p> <p>UMĚLE PŘIPRAVENÝ PRVEK</p> </div> <div style="width: 30%;"> <p>ELEKTRONEGATIVITA CHEMICKÁ ZNAČKA</p> <p>OBŠÁZENOST ELEKTRONOVÝCH VRSTEV</p> <p>MOLÁRNÍ HMOTNOST</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  <p>Dmitrij Ivanovič Mendělejev (1834–1907)</p> </div>																2 He 4.0026 HELIUM Helium																												
2 Li 6.941 LITHIUM Lithium	3 Be 9.01218 BERYLLIUM Beryllium											4 B 10.811 BOR Borium	5 C 12.0107 UHLÍK Carbonium	6 N 14.0067 DUŠÍK Nitrogenium	7 O 15.9994 KYSLIK Oxygenium	8 F 18.9984 FLUOR Fluorium	9 Ne 20.1797 NEON Neonium																												
3 Na 22.98977 SODÍK Natrium	4 Mg 24.305 HOŘČÍK Magnesium											10 Al 26.98154 HLINÍK Aluminium	11 Si 28.0855 KŘEMÍK Silicium	12 P 30.97376 FOSFOR Phosphorus	13 S 32.06 SIŘA Sulfur	14 Cl 35.453 CHLÓR Chlorium	15 Ar 39.948 ARGON Argonium																												
4 K 39.0983 DRASLÍK Kalium	5 Ca 40.078 VÁPŇÍK Calcium	6 Sc 44.95591 SKANDIUM Scandium	7 Ti 47.887 TITAN Titanium	8 V 50.9415 VANAD Vanadium	9 Cr 51.9961 CHROM Chromium	10 Mn 54.93804 MANGAN Manganium	11 Fe 55.845 ZELEZO Ferrum	12 Co 58.9332 KOBALT Cobaltum	13 Ni 58.6934 NIKEL Niccolum	14 Cu 63.546 MĚď Cuprum	15 Zn 65.408 ZINEK Zincum	16 Ga 69.723 GALLIUM Gallium	17 Ge 72.64 GERMANIUM Germanium	18 As 74.9216 ARSEN Arsenicum	19 Se 78.96 SELEN Selenium	20 Br 79.904 BROM Bromum	21 Kr 83.798 KRYPTON Kryptonum																												
5 Rb 85.4678 RUBIDIUM Rubidium	6 Sr 87.62 STRONCIUM Strontium	7 Y 88.90585 YTRIUM Yttrium	8 Zr 91.224 ZIRKONIUM Zirconium	9 Nb 92.90638 NIÓB Niobium	10 Mo 95.94 MOLYBDEN Molybdenum	11 Tc 98.90625 TECHNECIUM Technetium	12 Ru 101.07 RUTHENIUM Ruthenium	13 Rh 102.9055 RHODIUM Rhodium	14 Pd 106.42 PALLADIUM Palladium	15 Ag 107.8682 STRĚBRO Argentum	16 Cd 112.411 KADMIUM Cadmium	17 In 114.818 INDIUM Indium	18 Sn 118.71 CIN Stannum	19 Sb 121.76 ANTIMON Stibium	20 Te 127.6 TELUR Tellurium	21 I 126.90547 JOD Iodum	22 Xe 131.29 XENON Xenonium																												
6 Cs 132.90545 CESIUM Caesium	7 Ba 137.327 BARYUM Barium	8 La 138.9055 LANTHAN Lanthanum	9 Hf 178.49 HAFNIUM Hafnium	10 Ta 180.9479 TANTAL Tantalum	11 W 183.84 WOLFRAM Wolframium	12 Re 186.207 RHENIUM Rhenium	13 Os 190.23 OSMIUM Osmium	14 Ir 192.222 IRIDIUM Iridium	15 Pt 195.078 PLATINA Platinum	16 Au 196.96656 ZLATO Aurum	17 Hg 200.59 RTUŤ Hydrargyrum	18 Tl 204.3833 THALLIUM Thallium	19 Pb 207.2 OLOVO Plumbum	20 Bi 208.98038 BISMUT Bismutum	21 Po 209 POLONIUM Polonium	22 At 209 ASTAT Astatum	23 Rn 222 RADON Radonum																												
7 Fr 223 FRANCIUM Francium	8 Ra 226 RADIUM Radium	9 Ac 227 AKTINIUM Actinium	10 Rf 261 RUFENIUM Rutherfordium	11 Db 262 DUBNIUM Dubnium	12 Sg 266 SEABORGIUM Seaborgium	13 Bh 264 BOHRIJUM Bohrium	14 Hs 277 HASSIJUM Hassium	15 Mt 268 MÉTENIJUM Meitnerium	16 Ds 271 DUNSTONIUM Darmstadtium	17 Rg 272 ROENTGENIUM Roentgenium	18 Uub 285 UNBIUM Ununbium	19 Uut 286 UNTRIUM Ununtrium	20 Uuq 289 UNQUADRIUM Ununquadium	21 Uup 288 UNPENTIUM Ununpentium	22 Uuh 292 UNHEXTIUM Ununhexium	23 Uus 293 UNSEPTIUM Ununseptium	24 Uuo 294 UNOCTIUM Ununoctium																												
		<div style="display: flex;"> <div style="width: 15%;"> <p>6 LANTHANOIDY</p> <p>7 AKTINOIDY</p> </div> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td>58 Ce 140.12 CER Cerium</td> <td>59 Pr 140.90768 PRASEODYM Praseodymium</td> <td>60 Nd 144.24 NEODYMIUM Neodymium</td> <td>61 Pm 145 PROMĚTIUM Promethium</td> <td>62 Sm 150.36 SAMARIUM Samarium</td> <td>63 Eu 151.964 EUROPIUM Europium</td> <td>64 Gd 157.25 GADOLINIUM Gadolinium</td> <td>65 Tb 158.92534 TERBIUM Terbium</td> <td>66 Dy 162.5 DYSPROBIUM Dysprosium</td> <td>67 Ho 164.93032 HOLMIUM Holmium</td> <td>68 Er 167.259 ERBIUM Erbium</td> <td>69 Tm 168.93421 THULIUM Thulium</td> <td>70 Yb 173.04 YTERBIUM Ytterbium</td> <td>71 Lu 174.967 LUTECIUM Lutetium</td> </tr> <tr> <td>88 Th 232.0377 THÓRIUM Thorium</td> <td>89 Pa 231.03688 PROAKTINIUM Protactinium</td> <td>90 U 238.02891 URÁN Uranium</td> <td>91 Np 237 NEPTUNIUM Neptunium</td> <td>92 Pu 244 PLUTONIUM Plutonium</td> <td>93 Am 243 AMERICIUM Americium</td> <td>94 Cm 247 CURIUM Curium</td> <td>95 Bk 247 BERKELIUM Berkelium</td> <td>96 Cf 251 KALIFORNIUM Californium</td> <td>97 Es 252 ENSTERNIUM Einsteinium</td> <td>98 Fm 257 FERMIUM Fermium</td> <td>99 Md 258 MENDĚLIUM Mendelevium</td> <td>100 No 259 NOBELIUM Nobelium</td> <td>101 Lr 260 LAWRENCIUM Lawrencium</td> </tr> </table> </div>																58 Ce 140.12 CER Cerium	59 Pr 140.90768 PRASEODYM Praseodymium	60 Nd 144.24 NEODYMIUM Neodymium	61 Pm 145 PROMĚTIUM Promethium	62 Sm 150.36 SAMARIUM Samarium	63 Eu 151.964 EUROPIUM Europium	64 Gd 157.25 GADOLINIUM Gadolinium	65 Tb 158.92534 TERBIUM Terbium	66 Dy 162.5 DYSPROBIUM Dysprosium	67 Ho 164.93032 HOLMIUM Holmium	68 Er 167.259 ERBIUM Erbium	69 Tm 168.93421 THULIUM Thulium	70 Yb 173.04 YTERBIUM Ytterbium	71 Lu 174.967 LUTECIUM Lutetium	88 Th 232.0377 THÓRIUM Thorium	89 Pa 231.03688 PROAKTINIUM Protactinium	90 U 238.02891 URÁN Uranium	91 Np 237 NEPTUNIUM Neptunium	92 Pu 244 PLUTONIUM Plutonium	93 Am 243 AMERICIUM Americium	94 Cm 247 CURIUM Curium	95 Bk 247 BERKELIUM Berkelium	96 Cf 251 KALIFORNIUM Californium	97 Es 252 ENSTERNIUM Einsteinium	98 Fm 257 FERMIUM Fermium	99 Md 258 MENDĚLIUM Mendelevium	100 No 259 NOBELIUM Nobelium	101 Lr 260 LAWRENCIUM Lawrencium
58 Ce 140.12 CER Cerium	59 Pr 140.90768 PRASEODYM Praseodymium	60 Nd 144.24 NEODYMIUM Neodymium	61 Pm 145 PROMĚTIUM Promethium	62 Sm 150.36 SAMARIUM Samarium	63 Eu 151.964 EUROPIUM Europium	64 Gd 157.25 GADOLINIUM Gadolinium	65 Tb 158.92534 TERBIUM Terbium	66 Dy 162.5 DYSPROBIUM Dysprosium	67 Ho 164.93032 HOLMIUM Holmium	68 Er 167.259 ERBIUM Erbium	69 Tm 168.93421 THULIUM Thulium	70 Yb 173.04 YTERBIUM Ytterbium	71 Lu 174.967 LUTECIUM Lutetium																																
88 Th 232.0377 THÓRIUM Thorium	89 Pa 231.03688 PROAKTINIUM Protactinium	90 U 238.02891 URÁN Uranium	91 Np 237 NEPTUNIUM Neptunium	92 Pu 244 PLUTONIUM Plutonium	93 Am 243 AMERICIUM Americium	94 Cm 247 CURIUM Curium	95 Bk 247 BERKELIUM Berkelium	96 Cf 251 KALIFORNIUM Californium	97 Es 252 ENSTERNIUM Einsteinium	98 Fm 257 FERMIUM Fermium	99 Md 258 MENDĚLIUM Mendelevium	100 No 259 NOBELIUM Nobelium	101 Lr 260 LAWRENCIUM Lawrencium																																

Väčšina prvkov v periodickej sústave sú kovy (žltá farba).

Neželezné kovy Jarmila Trpčevská

V súčasnej dobe je známych 118 prvkov, z nich **94 sa prirodzene vyskytuje** na Zemi, zvyšné boli iba umelo pripravené.

Zo 118 prvkov je **91 kovov**, ostatné sú nekovy alebo polokovy (metaloidy).

Všetky kovy okrem železa – tvoria skupinu neželezných kovov.

Zoradenie prvkov do periodického systému, ktoré rešpektuje periodicitu vlastností a elektrónovú štruktúru nachádzame v Mendelejevovej periodickej tabuľke.

V periodickej tabuľke sú prvky zoradené podľa protónového čísla.

Protónové číslo Z (atómové číslo) prvku znamená počet protónov v jadre, ktoré určujú aj počet elektrónov v elektrónovom obale.

Hmotnostné číslo A, ktoré udáva celkový počet protónov a neutrónov v atómovom jadre.

Relatívna atómová hmotnosť A_r je pomer hmotnosti atómu a atómovej hmotnostnej konštanty.

Vertikálne stĺpce obsahujú prvky s rovnakým počtom elektrónov vo vonkajšom obale.

Prvky v rovnakom stĺpci majú podobné chemické vlastnosti.

↓ Perióda

1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Skupiny chemických prvkov periodickej tabuľky

Alkalické kovy	Kovy alkalických zemín	Prechodné prvky	Halogény	Vzácne plyny
Kovy	Polokovy	Nekovy	Lantanoidy	Aktinoidy

Skupenstvo (pri štandardných podmienkach)

Plyny

Kvapaliny

Tuhé látky

Neželezné kovy

Výskyt v prírode

Neobjavené

Jarmila Trpčevská

**Umelé
pripravené**

Rádioaktívne

Stabilné

Prvky v 1. stĺpci (okrem vodíka) : **alkalické kovy.**

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

Sú vysoko reaktívne a vo voľnej prírode sa nenachádzajú iba v zlúčeninách. S vodou reagujú za vzniku alkálií - zásad.

Prvky v 2. stĺpci (okrem berýlia a horčíka) : **kovy alkalických zemín.**

Ca, Sr, Ba, Ra.

V prírode sa vyskytujú vo forme zlúčenín.

Alkalické kovy a kovy alkalických zemín sú **relatívne mäkké** a reagujú s vodou tak, že **uvolňujú vodík**.



H	
Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba
Fr	Ra



Krájanie sodíka

Veľký stredný blok periodickej tabuľky patrí prvkom zvaným **prechodné kovy**.
Sú základom priemyslu. Najznámejšie kovy sa nachádzajú v 1. riadku.

Všetky prechodné kovy okrem ortuti sú pomerne tvrdé, zvonivé kovy.

Prechodné kovy ako celok sú na vzduchu relatívne stabilné, niektoré na vzduchu pomaly oxidujú. Príkladom je železo.

Iné prvky ako zlato a platina, sú extrémne odolné voči korózii.

Prechodné prvky majú vo všeobecnosti **vysokú pevnosť v ťahu, hustotu, teplotu tavenia a teplotu varu.**

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn

Prvky vzácnych zemín (lantanoidy a aktinoidy) sú umiestnené podľa konvencie do dvoch spodných radov.

* Lanthanoidy	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Aktinoidy	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Lantanoidy sú striebrobiele mäkké, kujné a ťažné kovy.

Čisté kovové lantanoidy sa získavajú ťažko, lebo sa ľahko oxidujú a majú vysoké teploty topenia.

Všetky aktinoidy sú rádioaktívne, najznámejší z nich je urán a plutónium.

Transurány nasledujú v periodickej tabuľke za **uránom**.

V prírode sa bežne nevyskytujú, **všetky sa pripravujú umelo.**

Ľavý spodný trojuholník zhromažďuje prvky známe ako **kovy**.

- Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi

5 B	6 C	7 N	8 O
13 Al	14 Si	15 P	16 S
31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po

Polokovy (metaloidy)

- B, Si, Ge, As, Sb, Te

Vlastnosti polokovov tvoria **prechod medzi kovmi a nekovmi**.

Sú väčšinou **krehké** a nie sú kujné.

- majú niektoré vlastnosti kovov – pevnosť a lesk,
- majú vlastnosti nekovov ako je vyššia elektronegativita.

Prvé kovy, ktoré postupne poznali a využívali v Mezopotámii, Egypte, Grécku a Ríme boli **Cu, Au, Fe, Pb, Hg, Ag, Sn**.

Dôvody, prečo to boli práve tieto kovy, možno zhrnúť nasledovne:

- Niektoré z týchto kovov sa nachádzajú **v prírode v rýdzej forme**, napr. zlato, striebro, meď, meteoritické železo a ortuť.
- Oxidy Cu, Fe, Sn a Pb bolo možno **ľahko redukovať** pri alebo pod teplotou 800°C pomocou drevného uhlia.
- Niektoré z týchto kovov majú **nízku teplotu tavenia**, napr. Pb a Sn, zatiaľ čo ortuť je za normálnych teplôt už v kvapalnom stave.

Pravek je najstaršie a najdlhšie obdobie v dejinách spoločnosti.
Historicko-archeologické delenie: doba kamenná, bronzová a železná.

Doba medená (eneolit, chalkolyt)

Ázia : 5200 – 3500 pñl

Európa : 3200 – 1900 pñl

- bola to prechodná doba medzi kamennou a bronzovou
rozsiahu ťažbu a spracúvanie medi (spočiatku na východnom Balkáne).

Doba bronzová

Európa 1900 – 700 pñl

Výroba bronzu - v 3. tisícročí pred n. l. v Mezopotámii (zliatina Cu - Sn 9:1).

Doba železná

Staršia (halštatská): 700 – 400 pñl

Mladšia (laténska): 400 – 200 pñl i neskôr

Delenie neželezných kovov (NK)

Pre technické aplikácie sa využíva rozdelenie prvkov podľa určitých kritérií. Kritéria sa vzťahujú k ich fyzikálnym, chemickým alebo jadrovým vlastnostiam, ako aj k ich výskytu v prírode. Niektoré možno zaradiť do viacerých skupín.

1. Ťažké: Cu, Ni, Pb, Zn, Sn, Bi, As, Sb, Cd, Hg, Co

Zvyčajné kritériom pre zaradenie kovov podľa **mernej hmotnosti je 5 g.cm^{-3}** .

2. Ľahké: Al, Mg, Be, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ti

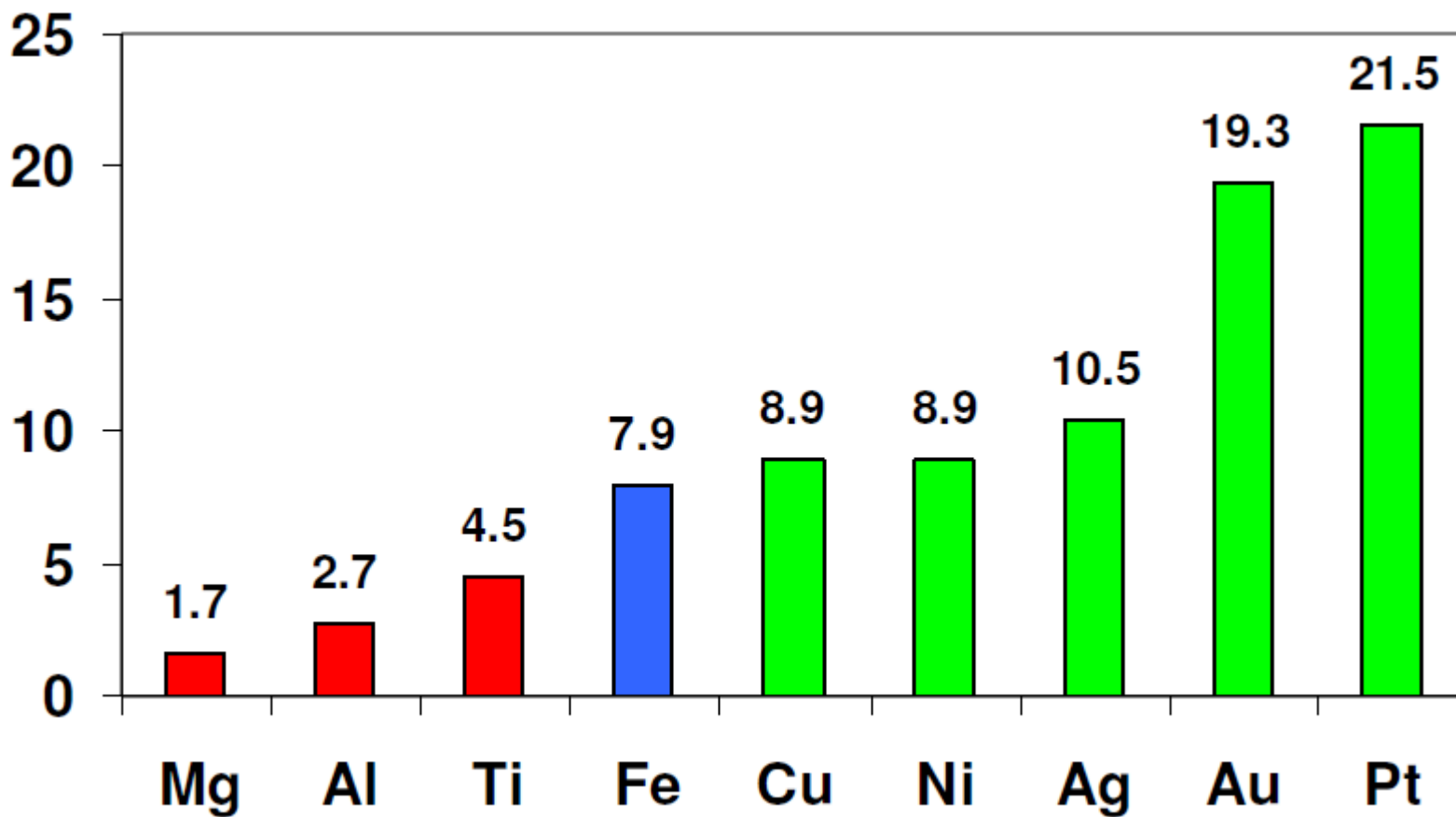
3. Ušľachtilé : Au, Ag, Pt a kovy platinovej skupiny (Ru, Rh, Pd, Os, Ir,)

4. Vzácne:

- a) ľahké: francium, cézium, rubídium
- b) ťažko taviteľné: tantal, wolfrám, molybdén, niób
- c) roztrúsené: gálium, indium, germánium, rádium, telúr
- d) kovy vzácnych zemín: lantanoidy, scandium, ytrium
- e) rádioaktívne kovy: urán, rádium, transuránové prvky

Zoradenie vybraných kovov podľa hustoty

Hustota, g.cm^{-3}



Skupina	Prvok	Hutota [kg.dm ⁻³]	Tep. Tavenia [°C]	Tep. Varu [°C]
ŤAŽKÉ	Cu	8,94	1083	2595
	Pb	11,34	327,43	1740
	Zn	7,13	420	906
	Ni	8,91	1453	2730
	Sn	5,77/7,30	213,9	2270
	Mn	7,43	1245	2150
	Co	8,85	1493	3100
	Sb	6,62	630,5	1640
	Hg	13,55	-38,8	356,9
ĽAHKÉ	Al	2,699	660,1	2467
	Mg	1,74	650	1170
	Li	0,534	179	1370
	Be	1,85	1283	2970
	Si	2,33	1410	2873 K

Nízka T varu

Nízka T tav.

Skupina ušľachtilých kovov

zlato, striebro, platina a skupina platinových kovov – paládium, irídium, ródium, osmium a ruténium.

Ich malý obsah v zemskej kôre a veľké náklady na ich získavanie vždy boli príčinou ich vysokej ceny. Donedávna boli spájané spoločným názvom „drahé kovy“. Dnes mnohé kovy, predovšetkým zo skupiny vzácnych zemín prevyšujú výrobnou cenou kovy ušľachtilé.

Súčasný názov „ušľachtilé“ kovy je založený na spoločných fyzikálno-chemických vlastnostiach celej skupiny, medzi ktoré patrí predovšetkým **vysoká chemická stálosť**.

Vzácne kovy

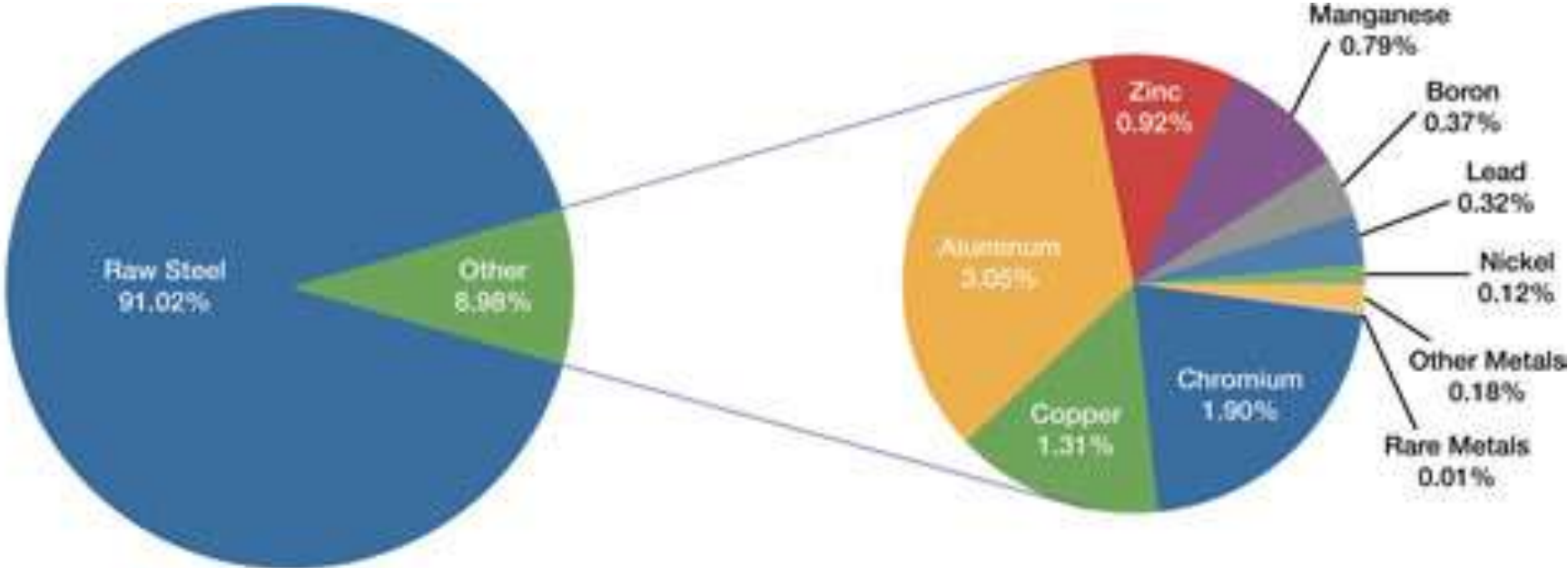
Kovy, ktoré boli nazvané vzácne, sa zaraďujú do všetkých skupín periodickej tabuľky. Z toho vyplýva, že sa vzájomne líšia svojimi fyzikálno-chemickými vlastnosťami, ale napriek tomu tvoria jednu veľkú skupinu.

Názov vzácne kovy súvisí so skutočnosťou, že niektoré kovy z rôznych príčin nadobudli priemyselné využitie neskôr ako ostatné. Dôvody sú spojené s ich neskorším objavením, u niektorých s ich **malou rozšírenosťou v prírode** a s **ťažkosťami pri ich výrobe a získavaní v čistom stave**.

V súčasnosti sú však so samozrejmosťou používané v mnohých priemyselných odvetviach.

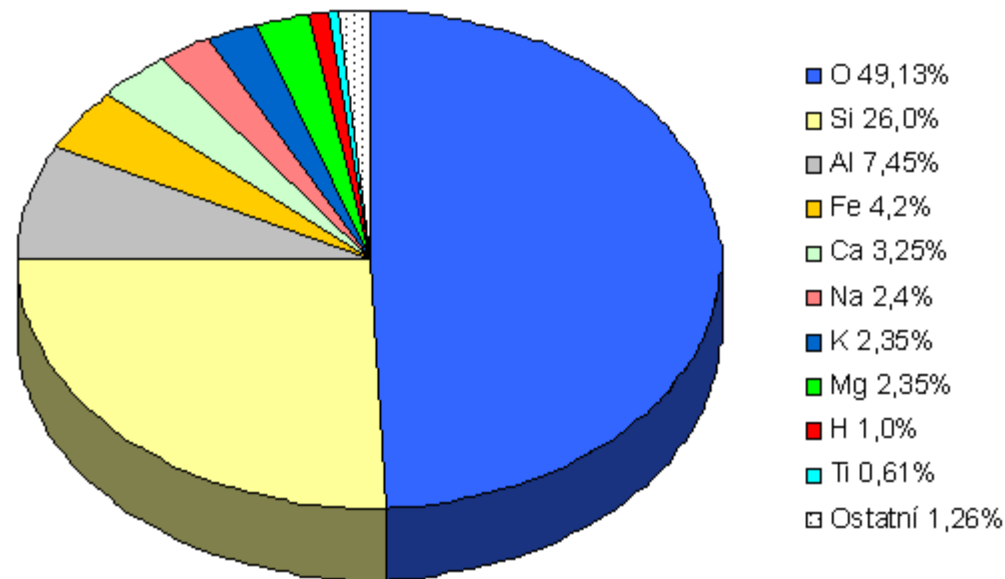
Skupina	Prvok	Hutota [kg.dm ⁻³]	Tep. Tavenia [°C]	Tep. Varu [°C]
UŠLACHTILÉ	Au	19,3	1063	2700
	Ag	10,49	960,5	1980
	Pt	21,45	1769	4530
	Pd	12,02	1552	3980
	Ir	22,4	2410	5300
	Rh	12,44	1960	4500
	Os	22,5	3000	5500
	Ru	12,4	2250	490
VZÁCNÉ	Ti	4,54	1670	3260
	Zr	6,45	1852	3580-3700
	Hf	13,31	1975-2222	5400
	Mo	10,2	2610	5560
	W	19,1	3410	5900
	Ta	16,65	2996	5420
	Nb	8,57	2468 ± 10	4927
	V	6,11	1900 ± 25	3000
	In	7,3	156,6	2075
	Ga	5,91	29,75	1983
	Ge	5,32	958,5	2690
	Te	6,25	450	1380
	Se	4,8	217	685
	U	19,05	1133	3818

Výroba kovov vo svete v r. 2008 (porovnanie množstva vyrobenej ocele a iných kovov):



Source: US Geological Survey, Technology Metals Research, LLC

Obsah prvkov v zemskej kôre



Harkinsovo pravidlo

formuloval v r. 1917 americký chemik William D. Harkins

Chemické prvky s nepárnymi protónovými číslami sú vo všeobecne vzácnejšie než susedné prvky s párnymi protónovými číslami.

Príklad: Obsah ^{20}Ca ako aj ^{22}Ti je vyšší ako ^{21}Sc .

Surovinové zdroje pre výrobu kovov

Nerastná surovina je tuhá, kvapalná alebo plynná časť zemskej kôry (prvok, zlúčenina, minerál, hornina), ktorú je možné použiť v pôvodnom stave, alebo po úprave v priemysle. Patria sem: **rudy**, nerudy a kaustobiolity (uhlie, ropa, plyn).

Ložisko nerastnej suroviny je prírodnou akumuláciou nerastnej suroviny, ktorú je možno ťažiť so ziskom (v súčasnosti alebo v budúcnosti).

Ruda je agregát minerálov, z ktorého možno rentabilne získať kov, prípadne viac kovov.

Rudný minerál je priamou surovinou na výrobu kovov extrakciou (napríklad galenit, sfalerit a chalkopyrit).

Zásoby ložiska podľa stupňa prieskumu, kvality, technologických vlastností :

- overené zásoby
- pravdepodobné zásoby
- predpokladané zásoby

Podľa vhodnosti na hospodárske využitie sa zásoby klasifikujú na:

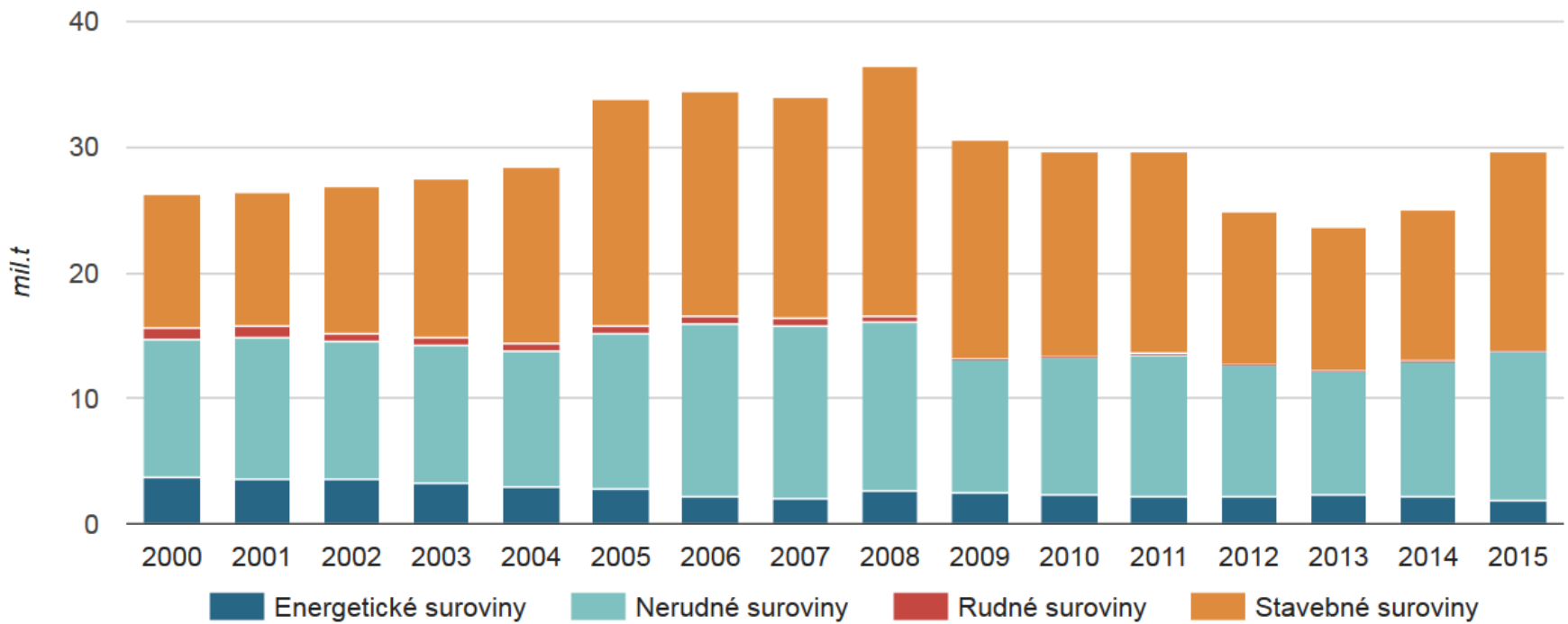
- bilančné zásoby,
- nebilančné zásoby.

Bilančné zásoby sú zásoby využiteľné v súčasnosti a vyhovujú súčasným technickým, technologickým a ekonomickým podmienkam využitia ložiska.

Nebilančné zásoby sú zásoby v súčasnosti nevyužiteľné, ich využiteľnosť sa však s ohľadom na očakávaný technický, technologický a ekonomický vývoj predpokladá v budúcnosti.

Slovensko:

Ťažba nerastných surovín na výhradných ložiskách



Podiel kovu v rude

	Podiel využiteľného kovu v rude v %
železo	40
mangán	30
hliník	19
nikel	2,5
olovo	2,5
cín	1
meď	0,9
volfrám	0,25
zlato	0,00033

Svetové zásoby kovov

Údaje spracované v roku 2006.

Metal	2005 Production ¹	Reserves ²	Reserves Base	Reserve Life	Reserve Base Life
Aluminium (Bauxite)	31,900,000	Large	Large	>100 years	>100 years
Iron	1,380,000,000 ³	72,000,000,000	164,000,000,000 ⁴	52.2	>100 years
Copper	15,000,000	430,000,000	850,000,000 ⁵	28.7	56.7
Zinc	10,000,000	200,000,000	420,000,000 ⁶	20.0	42.0
Lead	3,300,000	61,000,000	130,000,000 ⁷	18.5	39.4
Nickel	1,400,000	56,000,000	130,000,000	40.0	92.9
Molybdenum	180,000	7,800,000	17,000,000	43.3	94.4
Tin	300,000	5,500,000	10,000,000	18.3	33.3
Silver	19,956	245,000	520,000	12.3	26.1
Platinum & Palladium	206 + 214	65,000	73,000	>100 years	>100 years
Gold	2,519	38,000	82,000	15.1	32.6

Výskyt sprievodných kovov v rude nosného kovu

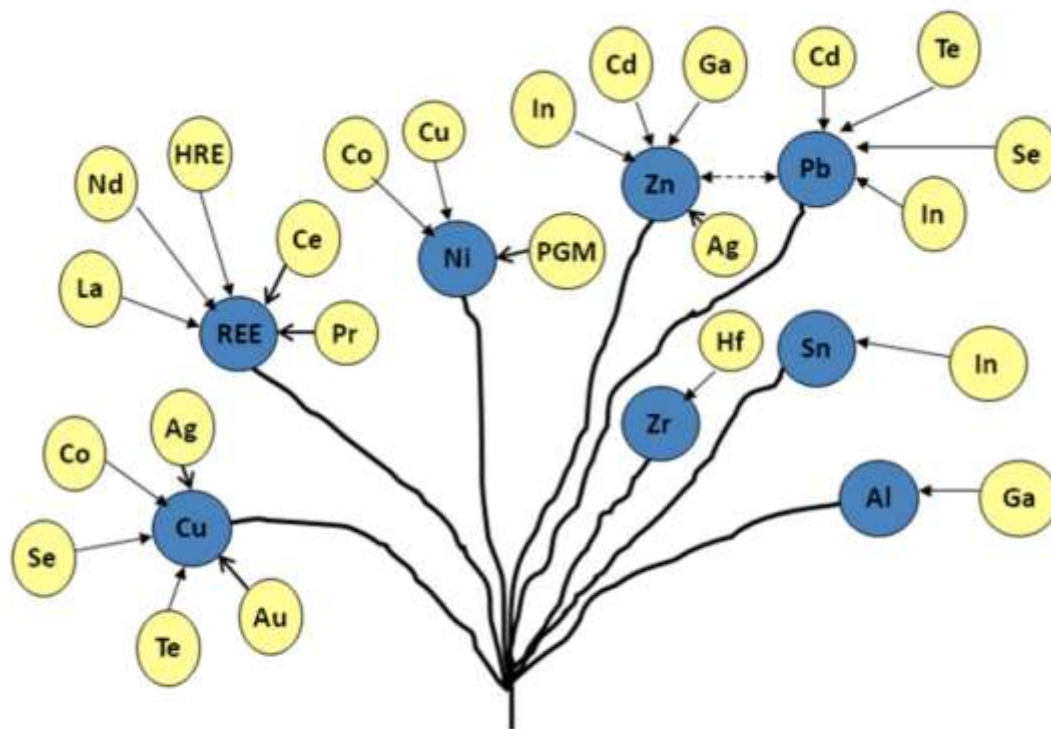


Figure 5. Typical occurrences of companion metals within host metal ("carrier metal") ore bodies. REE = rare earth elements; HRE = heavy rare earths; PGM = platinum group metals. (After a diagram from Christina Meskers, Umicore.)

(REE – prvky vzácnych zemín , PGM – kovy platinovej skupiny)

Príklad: Pri výrobe hliníka sa získava aj gálium.

Výroba NŽ kovov na Slovensku v minulosti

Krompachy: výroba **medi** (v súčasnosti prebieha sekundárna výroba Cu)
mangánu (ukončená výroba v r. 1990).

Rudňany: výroba **ortuti** (ukončenie výroby v r. 1993 – sprísnené požiadavky na ŽP)

Žiar nad Hronom: výroba a spracovanie **hliníka z bauxitu** (v súčasnosti dovoz Al_2O_3)
a výroba **gália** (10% svetovej výroby, export do Japonska),
ukončenie výroby po 27 rokoch v r. 1992.

Sereď : výroba **niklu** a **kobaltu** z oxidickej rudy
(ukončenie výroby po 30 rokoch v r. 1992)

Vajsková (pri Podbrezovej): výroba **antimónu** z domácich surovín
(ukončenie výroby po 97 rokoch v r. 1990).

Banská Štiavnica: ťažba rúd **striebra a zlata, olova a zinku**, výroba koncentrátov

Kremnica: výroba zlata (ukončenie ťažby v roku 1970)

V r. 1762 v Banskej Štiavnici - založenie Banskej akadémie. Prvá vysoká škola technického charakteru na svete



Zmienka o histórii banického školstva v Banskej Štiavnici

Ukážka antimónovej rudy
ťaženej v Dúbrave



Antimónová ruda ťažená v minulosti v Dúbrave

Výroba antimónu z vlastných
surovín:
vo Vajskovej (pri Podbrezovej).



Hlavnú časť rudy tvoril minerál
stibnit Sb_2S_3



Hodruša - Hámre (10 km od Banskej Štiavnice)

Ťažba zlata a striebra už od 13. st.

V období: 1600 – 1936 sa vyťažilo 47 ton zlata a 2577 ton striebra



Podnik v Hodruši – Hámroch donedávna spracovával horninu s obsahom zlata. V novodobej histórii podniku sa tu najviac rudy spracovalo v roku 1996. Bolo to približne 80 000 ton a získalo sa z nej približne 500 kilogramov zlata.



Súčasná ťažba rúd v SR: Hodruša Hámre

Slovenská banská spol. s r. o. Hodruša Hámre		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Ťažba rudy (t)		19 453,0	15 000,0	14 736,0	34 989,0	38 103,0	34 442,0	42 783,0	42 236,0
Výroba koncentrátov (t)		378,25	371,6	464,9	740,9	1 001,4	929,7	980,6	1836,0
Z toho flotačný + gravitačný (vývoz) (t)		378,25	371,6	464,9	740,9	1 001,4	929,7	980,6	1836,0
Vyrobené a obchodované	Au (kg)	83,737	91,95	198,45	346,11	534,0	398,4	546,2	532,5
	Ag (kg)	74,448	50,061	104,86	201,07	320,0	330,2	441,3	507,7
	Pb (kg)	15 106,8	11 438,2	30 019,0	62 514,00	94 000,0	113 900,0	166 100	235 000,0
	Zn (kg)	21 009,24	11 587,0	31 406,5	54 104,30	82 000,0	103 300,0	134 400	189 600,0
	Cu (kg)	4 421,14	2 140,0	6 263,4	14 279,60	21 500,0	28 000,0	30 600	40 400,0

Kolektív 120-tich pracovníkov dosiahol v roku 2014 nasledovné výsledky :

- ťažba rudy: 42 000 t,
- ťažba jaloviny z prieskumných diel: 20 000 t,
- v rámci prieskumu bolo odvrátaných 2 511 m prieskumných vrto.
- z 1852 ton polymetalického koncentrátu bolo vyrobené :

582 kg Au, 437 kg Ag, 162 t Pb, 46 t Cu a 176 t Zn.

Možnosti do budúcnosti:

Košice – **urán, molybdén**, ruda s obsahom uránu 0,2-0,4%

Košice, (Bankov baňa s magnezitom), Jelšava, Lubeník – **horčík**

Kremnica , Detva – **zlato Au: 1,2-2g/t v rude**

Reálny výskyt zlatých a strieborných rúd evidujú slovenskí baníci v ložiskách Banská Hodruša, Brehov, Detva - Biely vrch, Dolná Lehota, Kremnica a Pezinok.

Najväčšie zásoby rúd **zlata a striebra** v objeme viac ako 25 mil. ton sa nachádzajú v dobývacom priestore **Detva – Biely vrch**.

Nasleduje ložisko **Kremnica** so zásobami zlatých a strieborných rúd na úrovni takmer 23 mil. ton. Ťažba sa v týchto dobývacích priestoroch zatiaľ nerealizuje.

Kontrolné otázky k 1. prednáške:

1. Na základe akých kritérií delíme neželezné kovy?
2. Z akých nerastných surovín získavame kovy?
3. Čím sa vyznačujú alkalické kovy a kovy alkalických zemín?
4. Čím sa vyznačujú ušľachtilé kovy?
5. Ktoré sú najznámejšie rádioaktívne kovy?
6. Ktoré prvky patria medzi polokovy a prečo ich nazývame polokovy?
7. Čo vyjadruje Harkinsovo pravidlo?
8. Kde v súčasnosti prebieha ťažba rúd na Slovensku?
9. Ktorý kov sa vyrábal vo Vajskovej z domácich surovín?

2.
Klasifikácia rúd a minerálov
Úprava rúd
Prípravné operácie

Ruda je komplexná surovina, ktorá v prirodzenom stave obsahuje *minerály* *záujmového, prípadne ďalšieho kovu*, ako aj *hlušinu* (alebo jalovinu).



Vytažená ruda



*Ruda s obsahom chalkopyritu.
Chalkopyrit je minerál Cu (CuFeS_2)*



*Strieborná ruda. Tmavé minerály
obsahujú Ag, ružové - rodochrozit
(MnCO_3)*

Mineralogický rozbor – stanovuje zastúpenie jednotlivých nerastov, ich typ a obsah.

Chemický rozbor - určuje prvkové zloženie a percentuálny obsah záujmových kovov (kovnosť), z ktorého vyplýva i ekonomickosť a efektívnosť ďalšieho spracovania.

Niektoré kovy sa môžu vyskytovať v prírode **v rýdzej forme (Au, Ag)**, niektoré naopak sú veľmi reaktívne a v zemskej kôre alebo v morskej vode sa môže vyskytovať **len vo forme zlúčenín (Al, Mg)**, napr. ako oxidy, fosforečnany a pod.

Ak ruda obsahuje viac záujmových kovov – **polymetalická ruda** - možno z nej kovy získať postupnými úpravnickými a metalurgickými procesmi.



galenit + sfalerit + kremeň, kalcit ...

Rozdelenie minerálov

Forma	Príklad zloženia	
Čistá kovová forma		Au, Ag, vzácnejšie Bi, Cu, Pt
Zlúčeniny kyslíka	oxidy	Cu ₂ O, Al ₂ O ₃ , .nH ₂ O, Fe ₂ O ₃ , SnO ₂ , MnO ₂ , TiO ₂
	kremičitany (silikáty)	Al ₂ O ₃ .SiO ₂ , LiAlSi ₂ O ₆ , Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈
	uhličitany (karbonáty)	MgCO ₃ , BaCO ₃ , SrCO ₃ , ZnCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , CaCO ₃ .MgCO ₃
	sírany (sulfáty)	PbSO ₄ , BaSO ₄ , CaSO ₄ .2H ₂ O
	dusičnany (nitráty)	NaNO ₃ , Ba(NO ₃) ₂
	fosforečnany (fosfáty)	(La,Ce,Nd)PO ₄
Zlúčeniny síry , arzénu a antimónu		Cu ₂ S, CuFeS ₂ , MoS ₂ , PbS, ZnS, Ag ₃ (SbS ₃), NiAs
Zlúčeniny halogénov	Neželezné kovy Jarmila Trpčevská	CaF ₂ , MgCl ₂ .6H ₂ O, AgCl, Na ₃ AlF ₆

Obsahy kovov v rudách a koncentrátoch

Cu ruda: < 0,5% sulfidické
< 2,0% oxidické

1g/t

Koncentrát: 30-35% Cu

Ni ruda: do 5% sulfidické
~ 1% oxidické

Koncentrát: > 10% Ni

Pb ruda: 0,4 - 15% sulfidická (PbS)

Koncentrát: 45% Pb

Zn ruda: 1 – 1,5% sulfidická (ZnS)

Koncentrát: 40-58% Zn

Sb ruda: > 1% sulfidická

Koncentrát: 10-90% Sb

Sn ruda: oxidická 0,01 – 4% Sn (SnO₂)

Koncentrát: 17-58% Sn

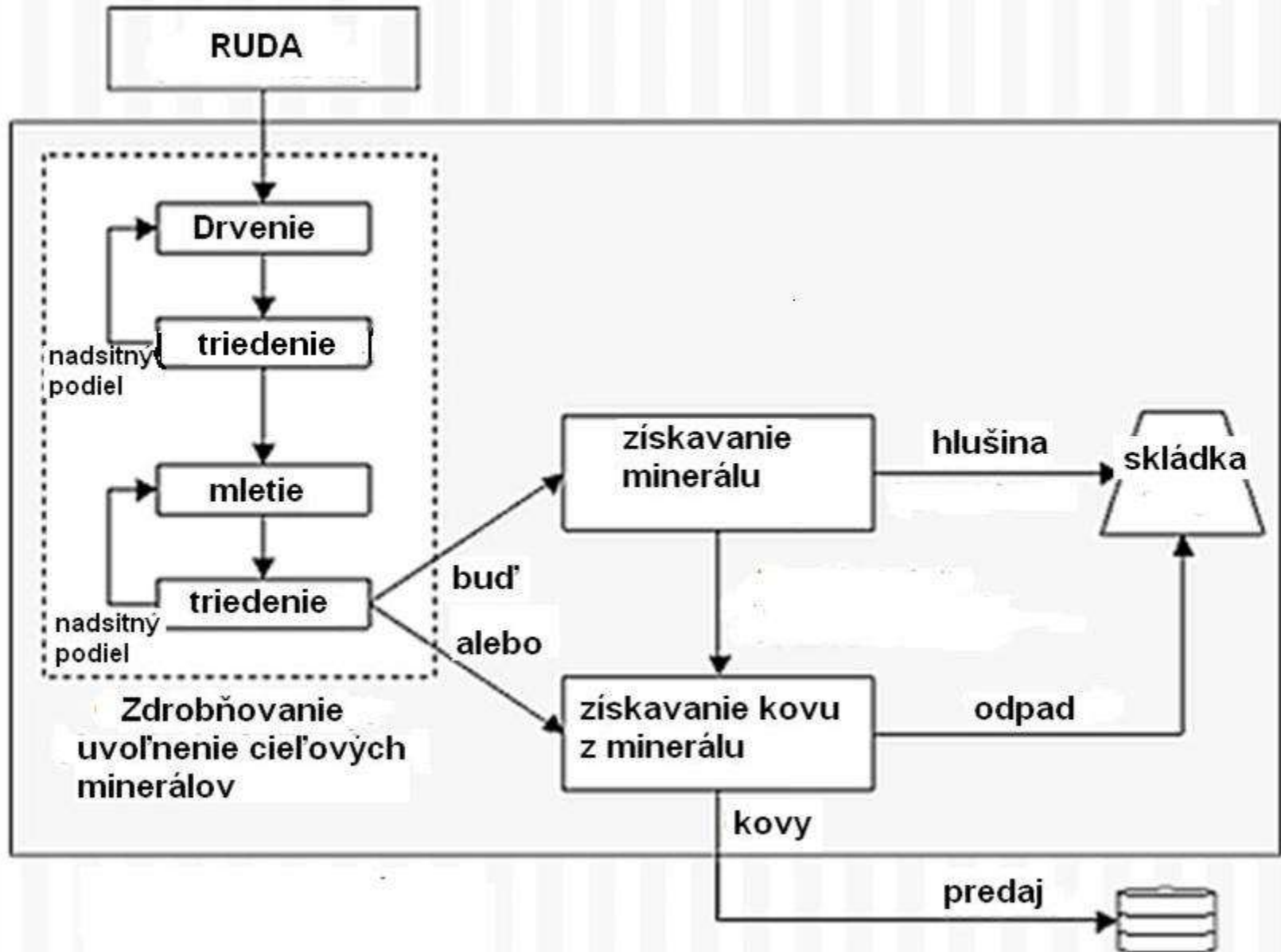
Au ruda: oxidická
sulfidická

ruda: nad

arsenopyritická (Pezinok)

Koncentrát: 40-150 g/t

Schéma získavania kovov z rúd



Úprava rúd

Rudy neželezných kovov sú menej kovnaté a nie sú vhodné pre priame metalurgické spracovanie. Rudy neželezných kovov sú zvyčajne polymetalické, musia sa pred vlastným spracovaním upraviť.

Úprava rúd zahŕňa procesy, ktorými sa ruda prevedie do formy odbytu, alebo **do formy hutnícky spracovateľnej.**

Základné úpravnícke pochody sú:

- **Zdrobňovanie: drvenie a mletie (vysoké investičné náklady, 60-70% z úpravníckych pochodov).**
- **Triedenie a rozdzružovanie.**
- **Zhutňovanie.**

Drvenie

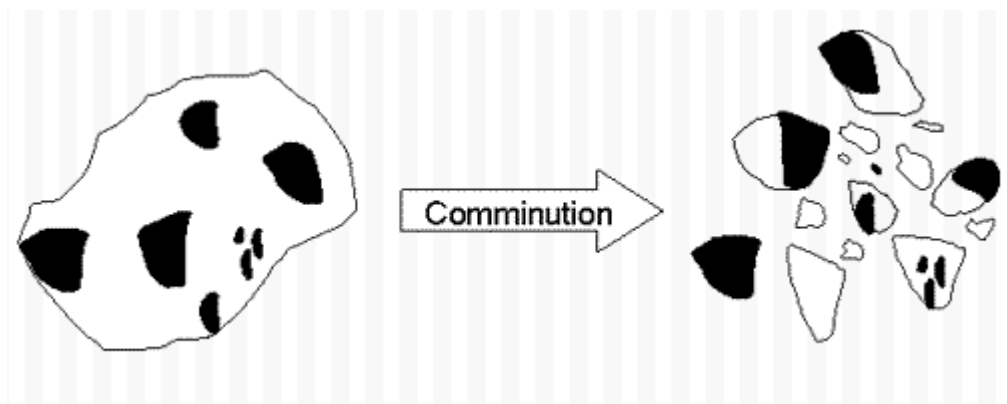
Cieľ: **uvolniť jednotlivé minerály**

Vyťažená ruda: 0,1-1 m

Stupeň drvenia: $I = D/d$

D: priemer najväčšieho kusu rudy pre drvením

d: priemer najväčšieho kusu po drvení



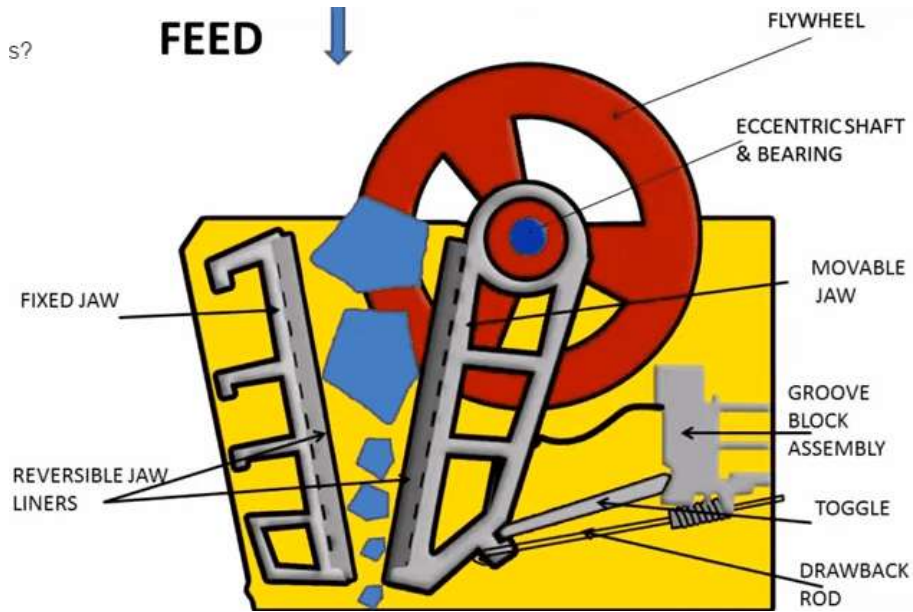
Charakteristika drvenia a mletia v závislosti od výslednej zrnitosti

Typ zdrobňovania	Výsledná zrnitosť (mm)
Hrubé drvenie	> 125
Stredné drvenie	> 25
Jemné drvenie	< 25
Mletie	< 1,25
Jemné mletie	< 0,08

Drviče: čelustové, kuželové, valcové, kladivové.

Mlyny: guľové, tyčové, vibračné.

Čeľustový drvič



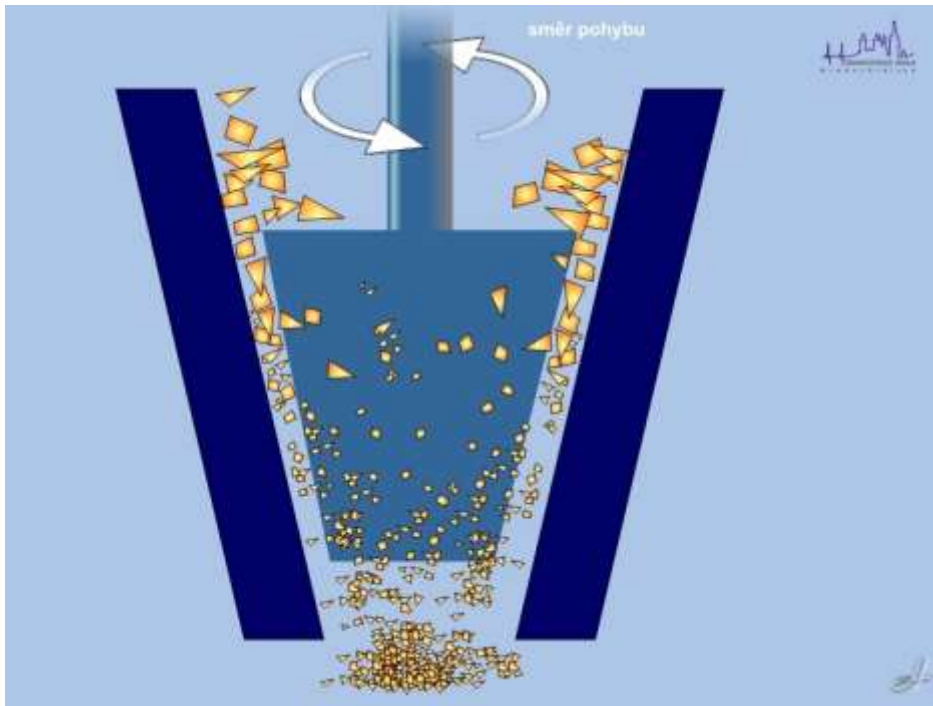
Hrubé, prípadne
aj stredné drvenie

Drvenie medzi
nepohyblivou a
pohyblivou čeľusťou

Stupeň drvenia: 5 až 6



Kuželový drvič



Nepretržite drvia materiál medzi dvomi sústredenými kužeľmi

Stupeň drvenia: 5 až 20

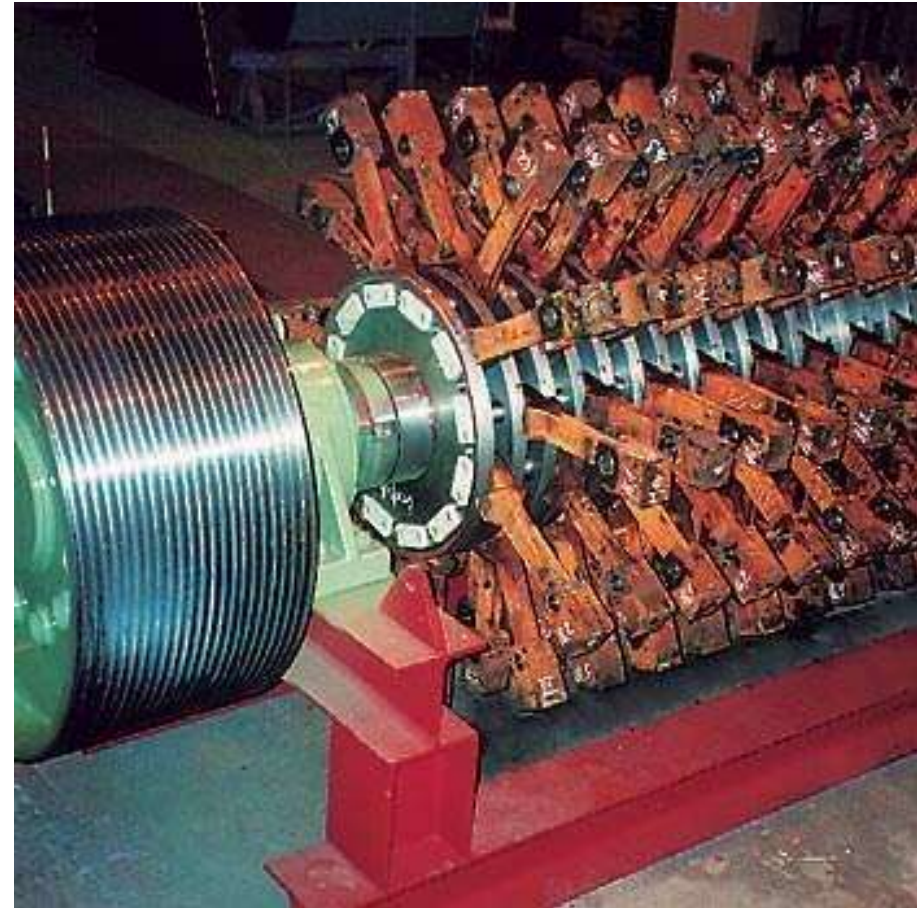
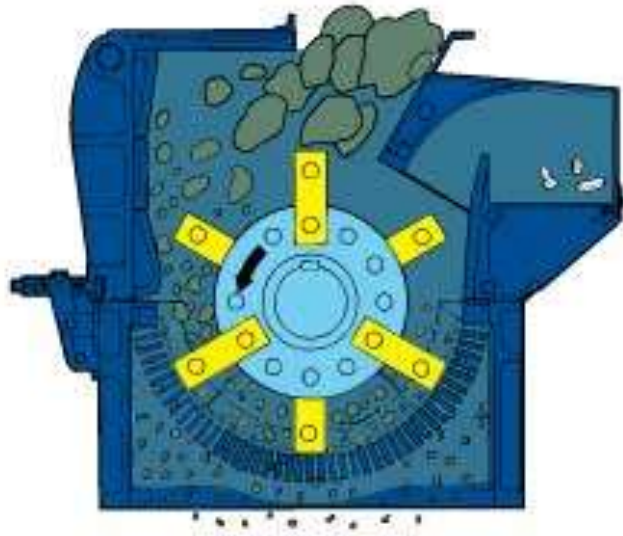
Valcové drviče



Materiál sa drví medzi dvomi proti sebe sa otáčajúcimi sa valcami

Stupeň drvenie: 3 až 10

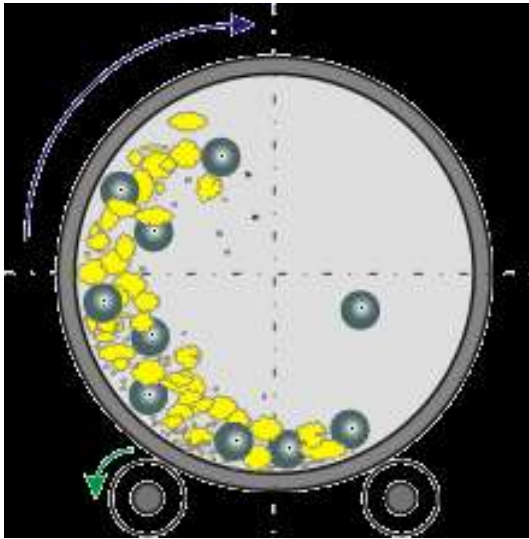
Kladivové drviče



Stupeň drvenia: 10 až 15

MLETIE

MLYNY: guľový, tyčový, vibračný



Triedenie

Triedenie je proces rozdelenia materiálu na najmenej dve frakcie, odlišujúce sa aspoň jednou **geometrickou** alebo **fyzikálnou** vlastnosťou.

Voľba možného *spôsobu triedenia* je *daná vlastnosťami materiálu* určeného na triedenie.

Vo všeobecnosti rozoznávame tieto základné spôsoby triedenia:

- 1. Mechanické triedenie,**
- 2. Prúdové** – a) pneumatické - vzduchové
b) hydraulické - vodné.

Mechanické - využíva **rozdielnu veľkosť častíc** (podsitné, nadsitné).

Prúdové - využíva **rozdielnu hmotnosť častíc**: čím je hmotnosť častice väčšia, tým väčšia gravitačná alebo odstredivá sila na časticu pôsobí (hrubý podiel, jemný podiel).

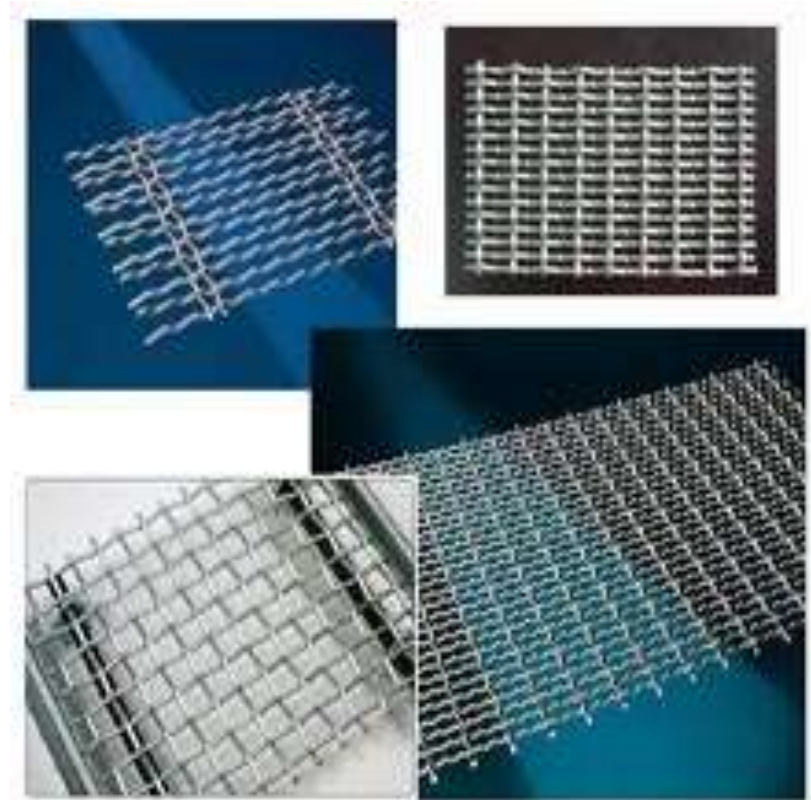
1. Mechanické triedenie – *rošty a osievadlá*

Produkty triedenia sa od pôvodného materiálu odlišujú len veľkosťou zrn. Ak zloženie jemnejších zrn je iné ako hrubších zrn, môže pri triedení dôjsť k obohateniu.

podrošťový a nadrošťový produkt
podsitný a nadsitný produkt

Efektívnosť triedenia ovplyvňuje:

- tvar zrna,
- hmotnostný obsah „nepriaznivých zrn“
- vlhkosť triedeného materiálu



Príklady sitových plôch

Rošty: pevné, pohyblivé, kmitajúce

Pevné: roštnice z banských koľajníc, profilových tyčí

Pohyblivé: roštnice sa otáčajú okolo svojej
pozdĺžnej osi



Osievadlá: natriasavé, vibračné, rezonančné, pásové



2. Prúdové triedenie

Rozdelenie zmesi zrn na triedy **s rovnakou konečnou rýchlosťou padania** vo vode, vo vzduchu alebo v iných tekutinách (hydraulické alebo pneumatické).

Zrná s rovnakou konečnou rýchlosťou padania sa nazývajú **súpadné**.

Súpadné triedy obsahujú menšie zrná väčšej hustoty spolu s väčšími zrnami menšej hustoty.

Prúdové triedenie **využíva rozdielnu hmotnosť častíc**: čím je hmotnosť častice väčšia, tým väčšia gravitačná alebo odstradivá sila na časticu pôsobí.

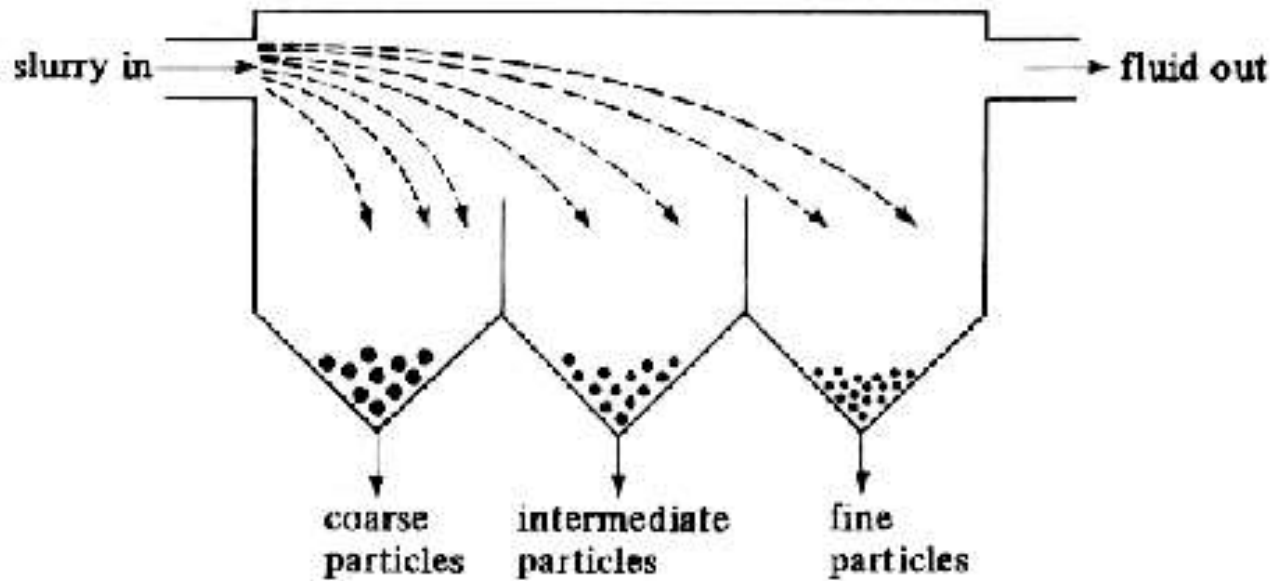
Hmotnosť častice závisí od jej objemu: $m = \rho \cdot V$

Pneumatická klasifikácia: pre sypké drobnozrnné suroviny s nízkym obsahom vody.

Typy hydraulických triedičov:

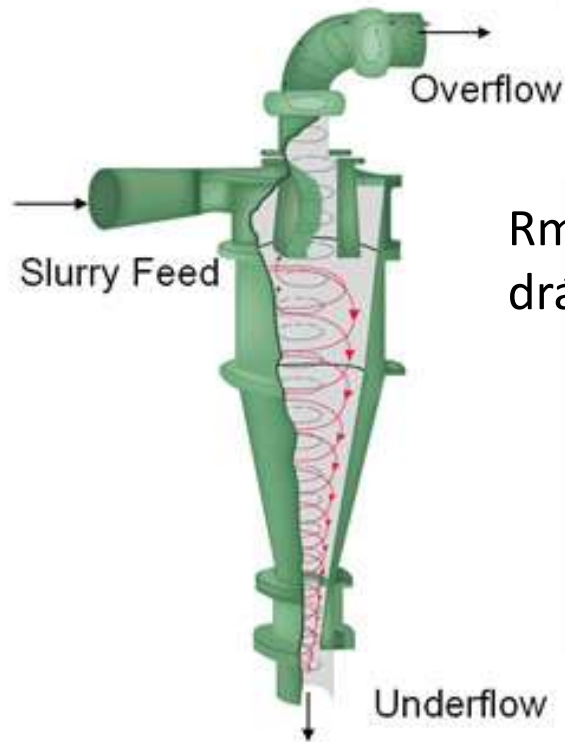
hydraulické protiprúdové (žlabový triedič s voľným padaním zrn),
kuželové,
odstredivé (hydrocyklóny).

Hydraulický triedič



Materiál sa triedi na základe **rozličných rýchlosti** spôsobených **gravitačnou silou**

Hydrocyklón – odstredivý triedič



Rmut sa pohybuje po skutkovej dráhe

Delenie zrn na základe **rozličných rýchlostí spôsobených odstredivou silou.**

Väčšie a ťažšie zrná sa držia pri obvode kužeľa, putujú smerom dolu.

Ľahšie a menšie sa dostanú do stredu osi hydrocyklónu a stredné vzostupné prúdenie ich vynáša nahor.

Rozdružovanie

Oddelovanie zložiek na základe **rozdielných fyzikálnych, fyzikálno-chemických vlastností zložiek**.

Cieľ: rozdeliť po rozomletí rudy do rôznych produktov a to na:

- **koncentráty**, ktoré sú surovinou pre hutnícke spracovanie,
- **na odpad**, ktorý ide na odval,
- **na repetičný materiál**, ktorý sa vracia na mletie a prípadne do rozdružovacieho procesu

Metódy rozdružovania:

1. **Ručné preberanie (odlišná farba alebo lesk)**
2. **Gravitačné metódy**
3. **Flotácia**
4. **Elektromagnetické rozdružovanie**
5. **Elektrostatické rozdružovanie**

Gravitačné metódy

Rozdružovanie na základe **rozdielu hustoty** zložiek úžitkového materiálu a jalovej horniny.

Rozdružuje sa kvapalnom prostredí (*oxidické minerály*).

Ak má kvapalné prostredie väčšiu hustotu ako voda, je to

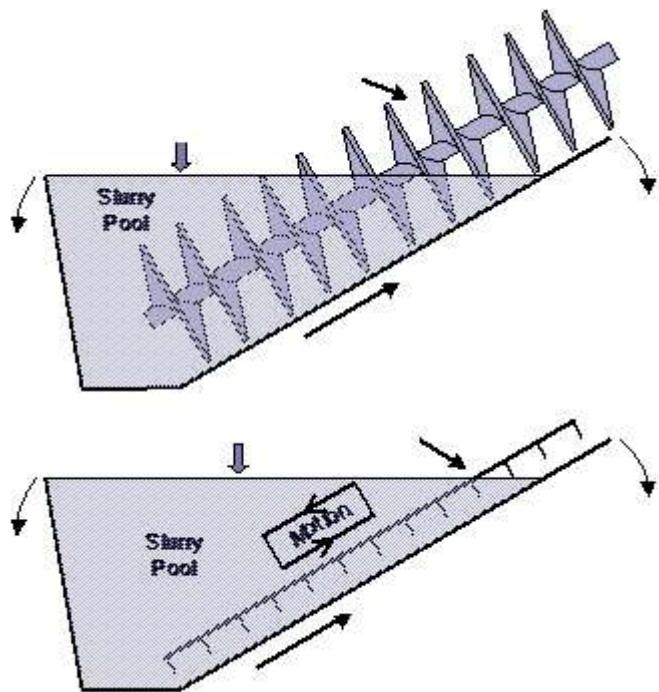
rozdružovanie v ťažkej kvapaline.

- 1. Ťažké organické kvapaliny alebo roztoky organických solí .**
- 2. Suspenzie jemných častíc tuhých telies vo vode** (suspenzie magnetitu, galenitu, ferosilícia, ...)

Rozdiely v hustotách sú rozhodujúce, ostatné vplyvy, ako veľkosť a tvar sú nepatrné.

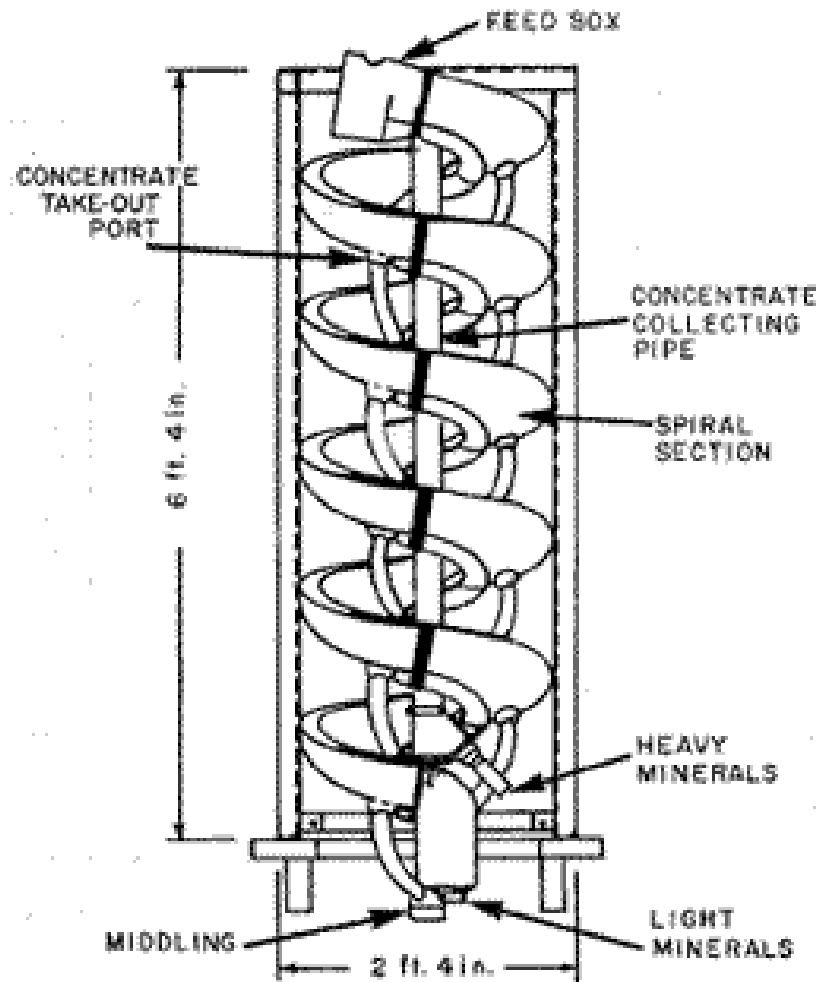
Rozdružovanie sa robí v najrôznejších typoch **rozdružovačov** (**závitové rozdružovače, splavy**).

Závitový rozdrůžovač

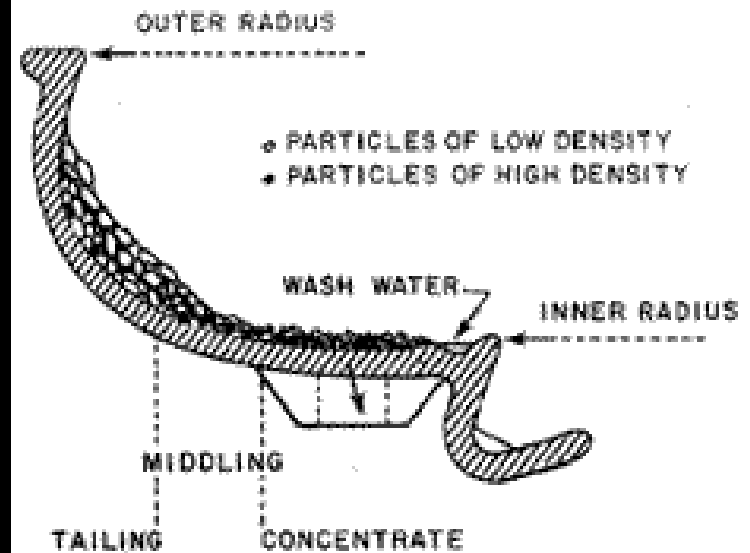


Ukážka závitového rozdrůžovača v praxi.

Špirálový (závitkový) rozdružovač



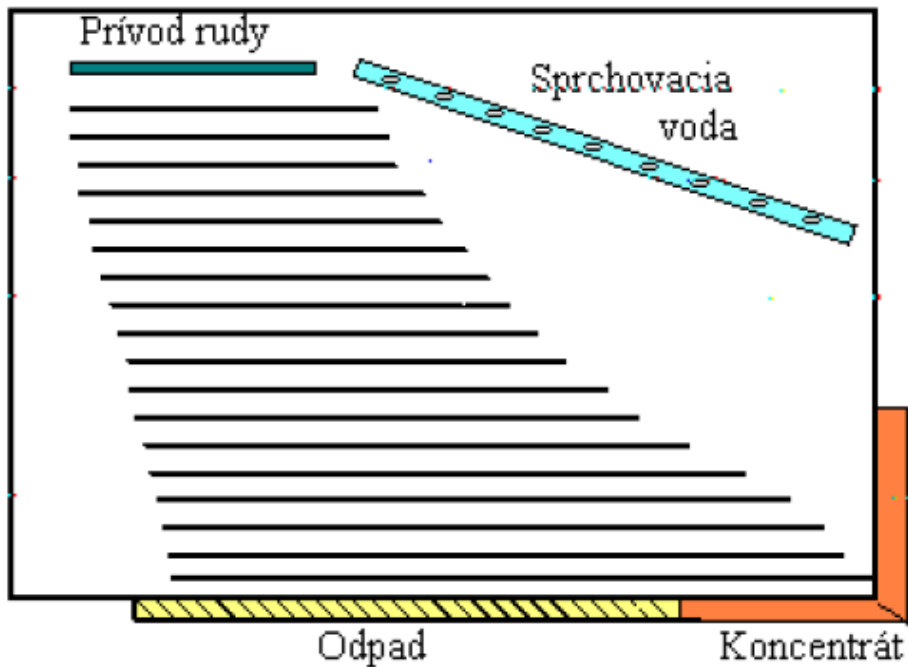
Pretože špecificky ľahšie zrná majú väčšiu rýchlosť, pôsobí na ne aj väčšia odstredivá sila, ktorá ich unáša ďalej od osi rozdružovača



Špirálový rozdrůžovač v praxi



Rozdružovanie na splavoch

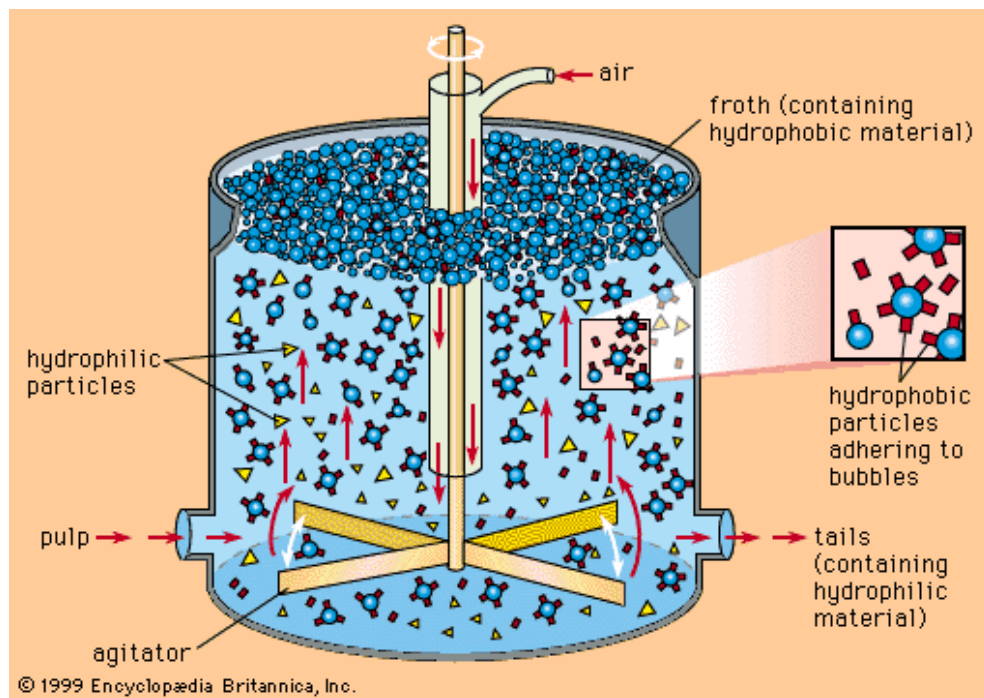


Rozdružovanie jemnozrnných látok zložených zo zŕn rozličnej hustoty
uložených v tenkej vrstve vody na naklonenej ploche.

Flotácia

Flotácia je **výberové spájanie vzduchových bubliniek s minerálnymi zrnčkami** (sulfidické minerály).

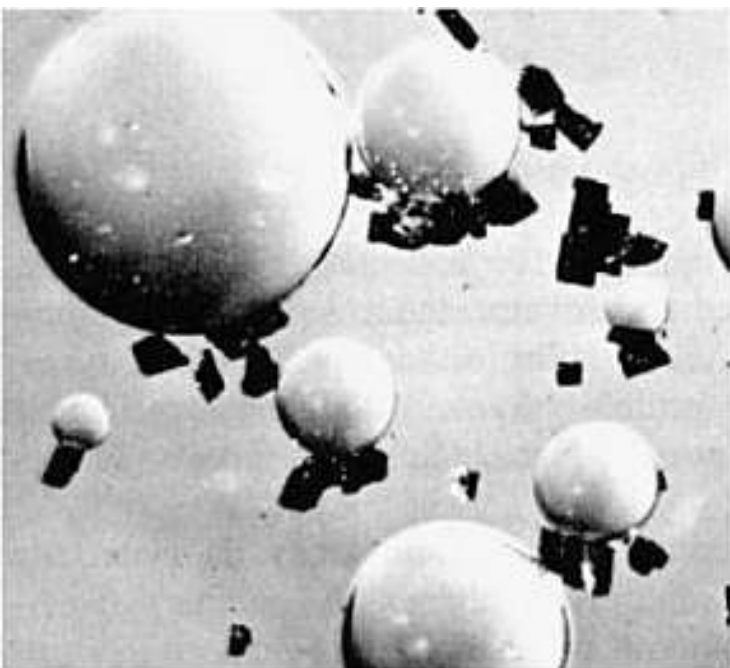
Flotácia: pre častice veľmi jemne mleté 0,1 až 0,2 mm



Bublina vzduchu **prilne** a vytvorená častica rudy a vzduchu má menšiu hustotu ako voda a vypláva na povrch (dávajú sa peniče, aktivátory, depresory,...)

Hydrofóbia – nezmáčavosť.

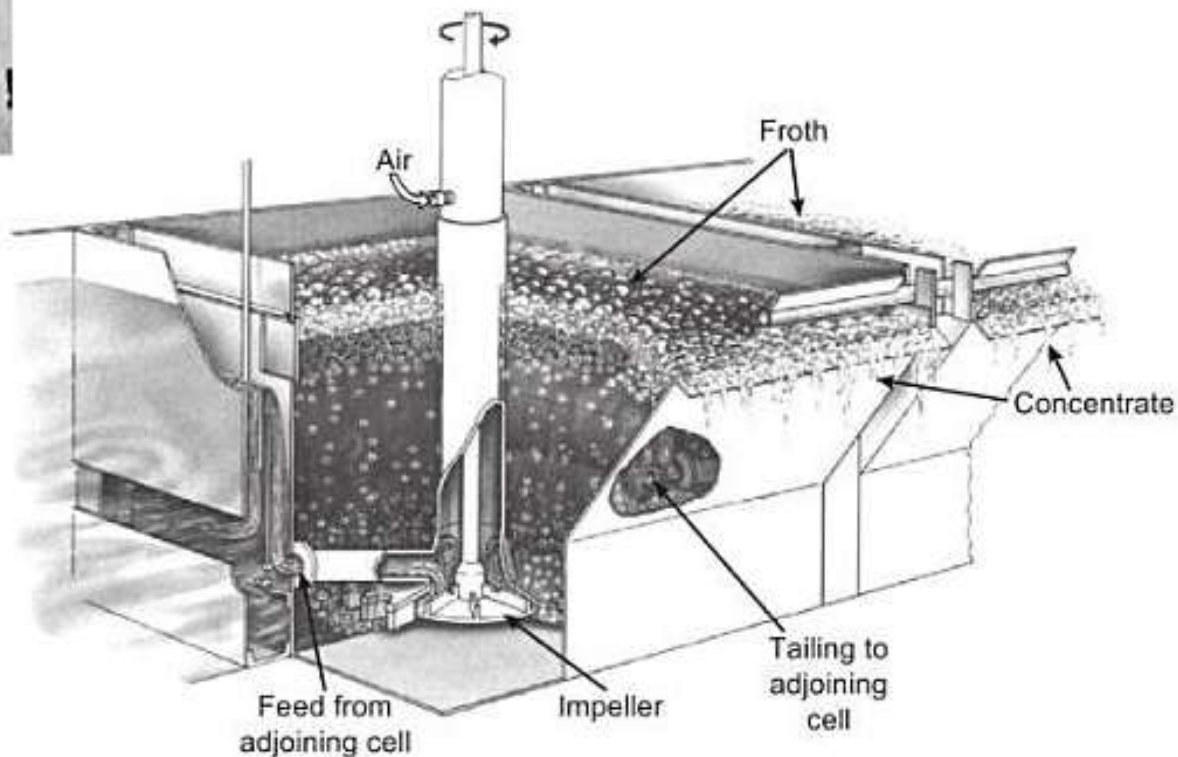
Je snaha, aby častice rudy sa nezmáčali vodou, ale aby na nich prilnula bublina vzduchu a vyniesla ich hore.



Minerály priľnuté k vzduchovej bublinke.

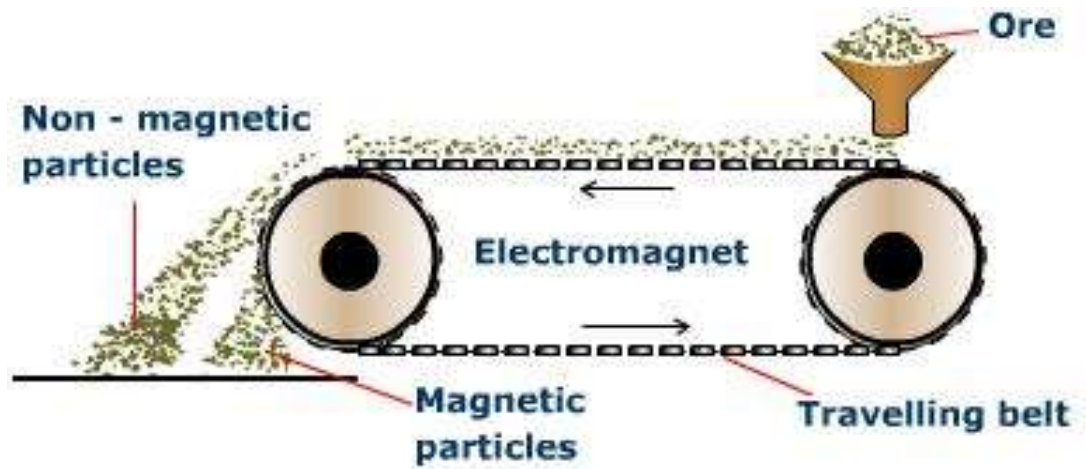
Penovú flotáciu charakterizujú deje uskutočňujúce sa **na rozhraní 3 fáz:**

1. tuhá fáza (minerálne častice)
2. kvapalná fáza (voda, resp. vodný roztok)
3. plynná fáza (vzduch)



Magnetické rozdzružovanie

Využíva sa rozdiel v magnetických vlastnostiach minerálov



Elektrostatické rozdzružovanie

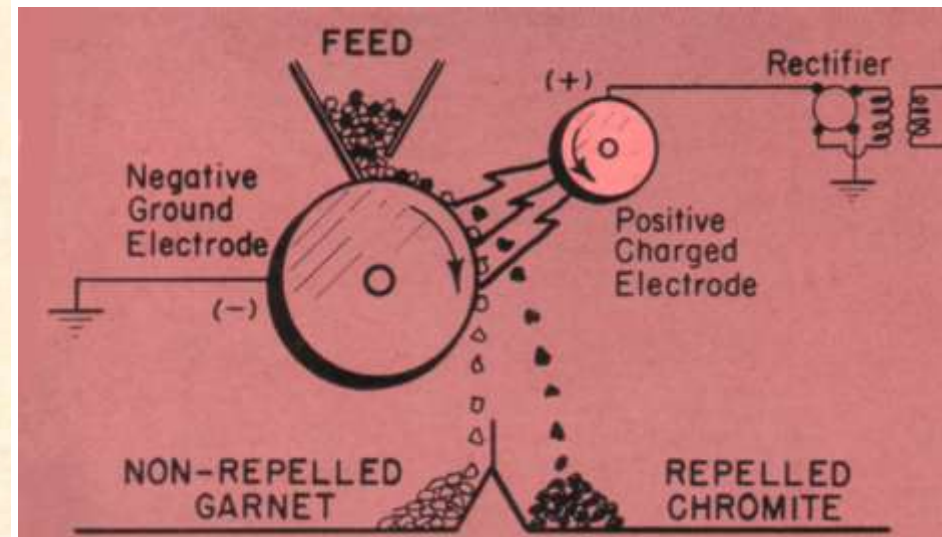
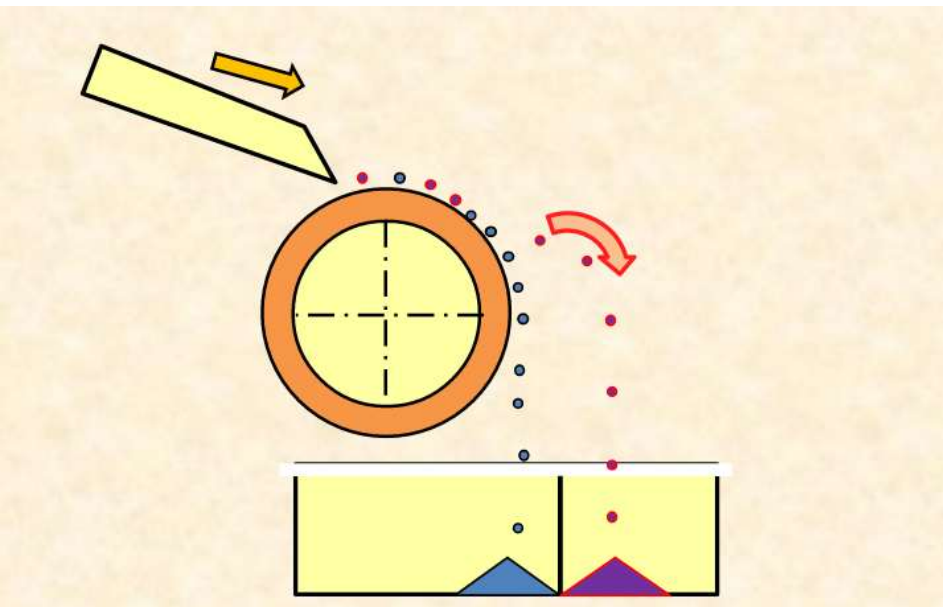
Využíva sa rozdiel v elektrických vlastnostiach minerálov v elektrickom poli

Používa sa na jemnú zmes vodivých a nevodivých látok

Na bubon sa privedenie jednosmerné napätie (25-35 kV)

Vodivé zrná sa nabijú rovnakým nábojom a sú od valca odpudzované.

Nevodivé padajú priamo.



Chromit – vodivý
Granát - nevodivý

Zhutňovanie

Keď máme vyrobený koncentrát - je to zvyčajne jemný práškový materiál.

Úprava kusovosti: 1.briketácia, peletizácia pri normálnej teplote alebo 2.spekaním (aglomeráciou) pri vysokých teplotách.

Peletizácia – pre veľmi jemné mleté koncentráty.

Prevaľovanie koncentrátu v tanieroch alebo bubnoch s kritickou vlhkosťou.

Pelety – môžu byť použité vlhké (zelené) alebo vypaľované.

Častice sa spájajú vplyvom kapilárnych síl a povrchového napätia vo vlhkosti medzi nimi.

Briketovanie - v briketovacích lisoch. Briketovanie bez alebo s prísadami (vápenec, živice, kaly, hlinité materiály). Tlak až 150 MPa.

Spekanie (aglomerácia) – pri teplotách v blízkosti T_{tav} . vsádzky – prebiehajú chem. reakcie v spekacích strojoch. Obyčajne sa materiál speká s koksom (palivo). Vrstva vsádzky je obyčajne 25-30 cm.

Peletizační bubon



Sušenie a kalcinácia

Sušenie – odstránenie vody z rudy alebo koncentrátu odparovaním. Odstraňuje sa **voľná voda**, prípadne rozpúšťadla.

Podmienka: Parciálny tlak vyparovanej vody je väčší ako parciálny tlak vody v okolitej atmosfére.

- a) ohrevom nad bod odparovania vody pri normálnom tlaku okolitej atmosféry,
- b) znížením atmosférického tlaku pod tlak vodnej pary pri danej teplote.

Kalcinácia – odstraňuje sa **voda chemicky viazaná** z hydrátov, alebo iných plynov, ako napr. CO₂ z uhličitanov.



Prípravné operácie

Praženie

pyrometalurgická operácia prebiehajúca *v tuhom stave*.

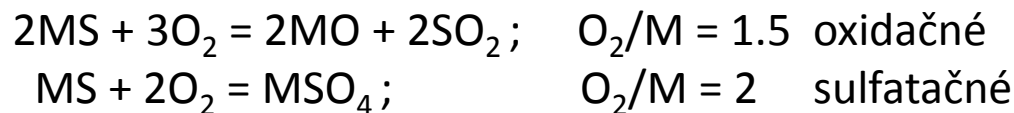
Niekedy je spojené s aglomeráciou častíc koncentráту po flotácii do agregátov.

Cieľ: zmena chemického stavu tak, aby vyhovovalo nasledujúcej operácii.

1. oxidačné (najčastejšie)
2. sulfatačné
3. redukčné
4. chloridačné

Oxidačné a sulfatačné praženie (prchavé):

- a) čiastočná oxidácia (cca 500°C) – cieľ odstrániť isté množstvo síry
- b) oxidácia na sulfáty
- c) úplné odstránenie síry (praženie na mŕtvo) – praženie sulfidov Pb a Zn

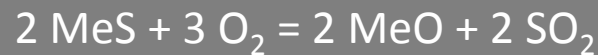


Oxidačné praženie prevádza sulfidy na oxidy



Dôvody: Oxidy následne redukuje na surový kov (Pb, Zn, Sb), resp. sulfidy sa ťažko rozpúšťajú – nutne ich premeniť na oxidy. Oxidy sa dajú lúhovať.

Sulfatačné praženie prevádza sulfidy na sulfáty, ktoré sú rozpustné vo vode / slabej kyseline

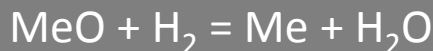
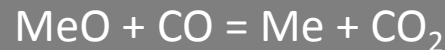


Nižšie T ako u oxidačného praženia a viac kyslíka vyžaduje, príprava suroviny pre HM

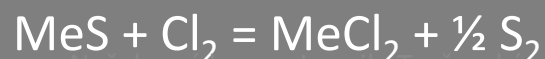
Redukčné praženie

pôsobenie redukčných plynov – H₂, CO, CH₄ za zvýšených teplôt, čím dochádza k redukcii

- Cieľ: selektívna redukcia oxidov



Chloridačné praženie v prostredí reakčného plynu: plynný Cl₂, zmes CO+Cl₂,...



Chloridy sú dobre rozpustné, vypariteľné

Zariadenia na praženie:

1. etážové pece
2. rotačné pece
3. fluidné pece

Etážová pec:

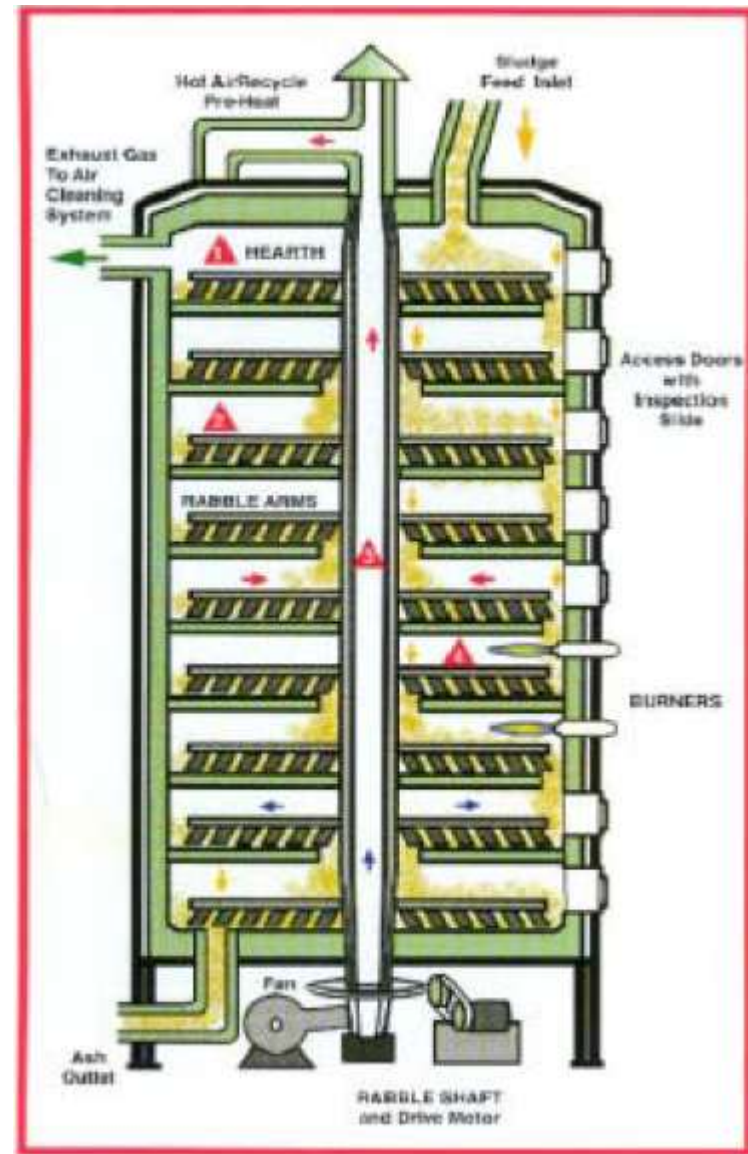
Vertikálna valcovitá pec s etážami rotujúcim hriadeľom a hrablami.

Hrable striedavo zhŕňajú pražený materiál k obvodovým alebo centrálnym otvorom, materiál klesá dole.

Vsádza sa dávkuje na najvyššie podlažie.

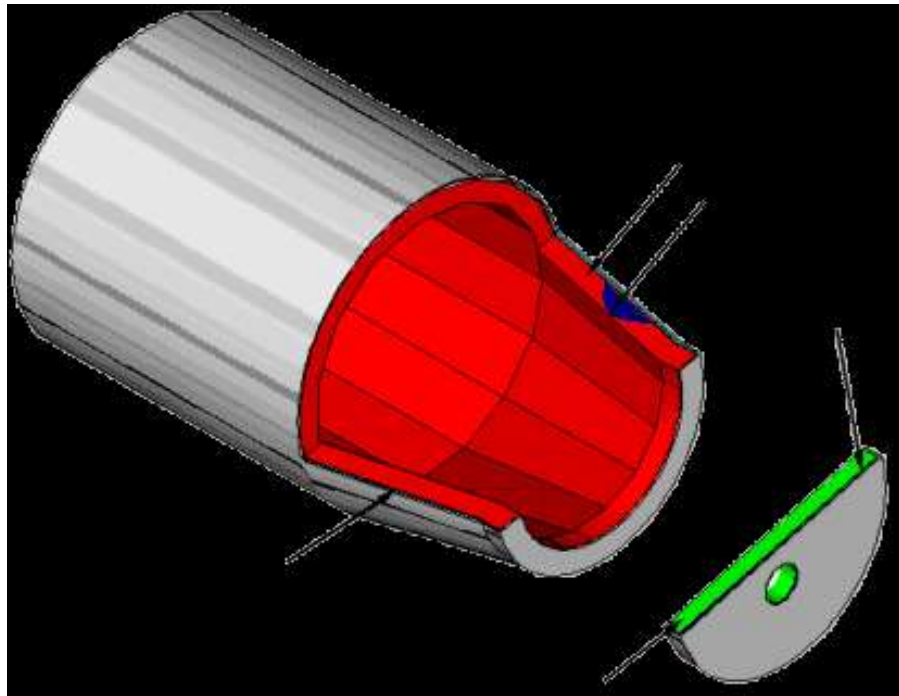
Prepadové otvory sú striedavo umiestnené pri hriadeľoch a pri plášti pece (predlžuje sa dráha pohybu materiálu v peci).

Praženec sa odvádza zo spodnej etáže, pražné plyny vrchom



Etážová pec

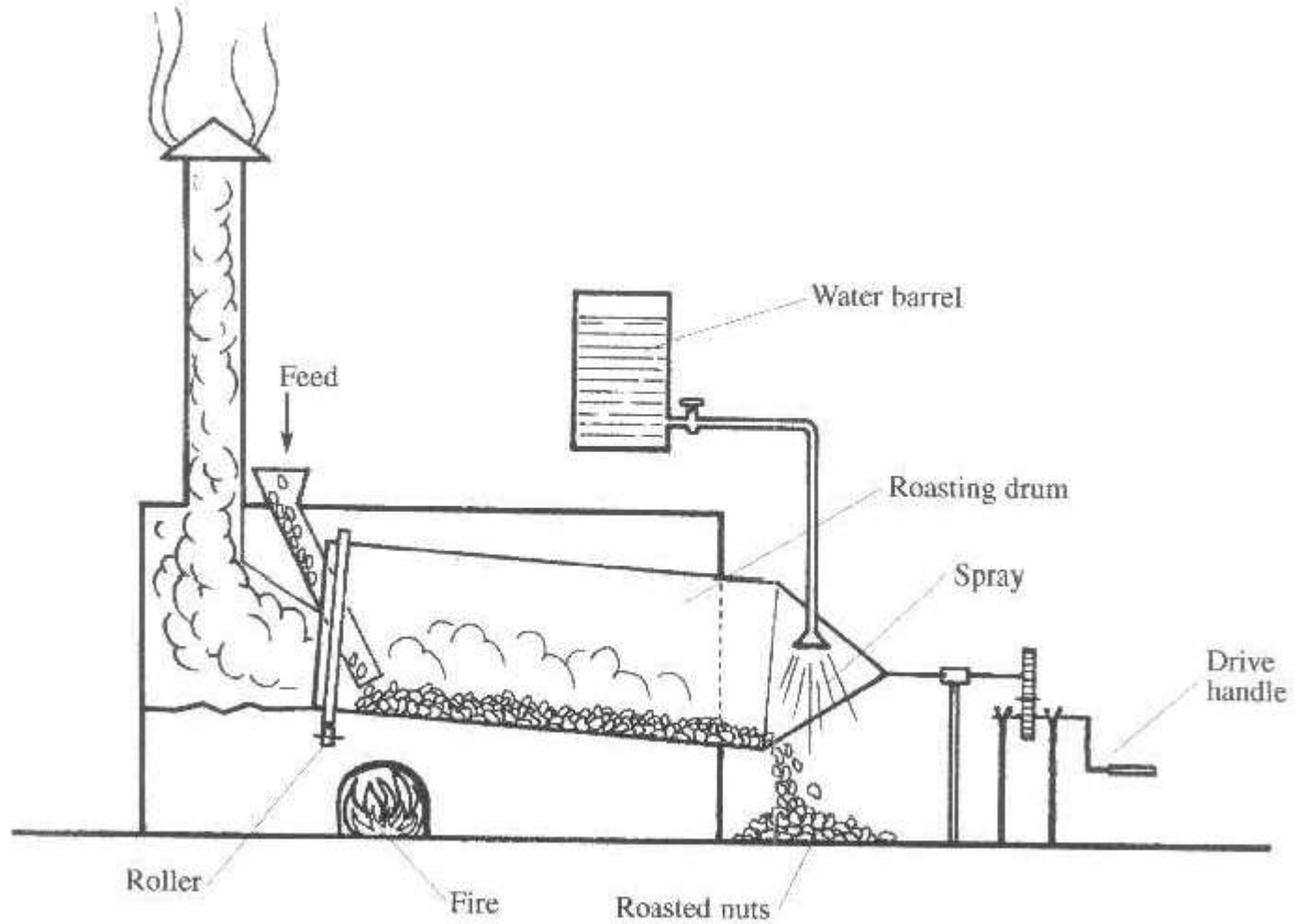
Rotačná pec



Šikmo uložený valec s ocelovým plášťom, vnútri žiaruvzdorný materiál.

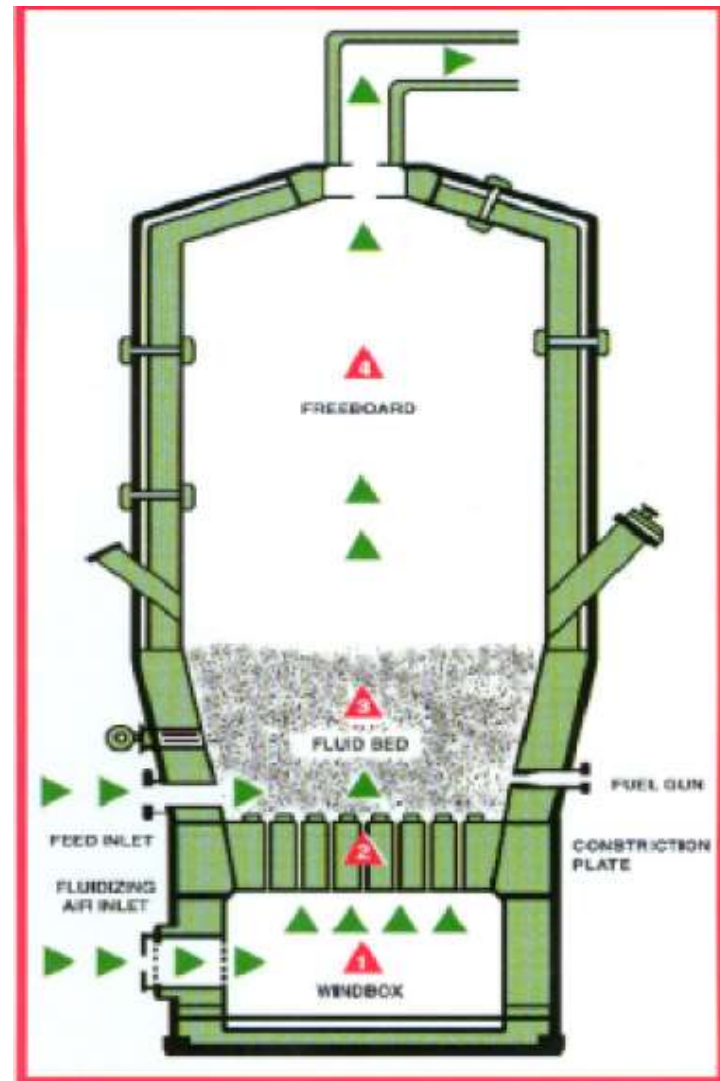
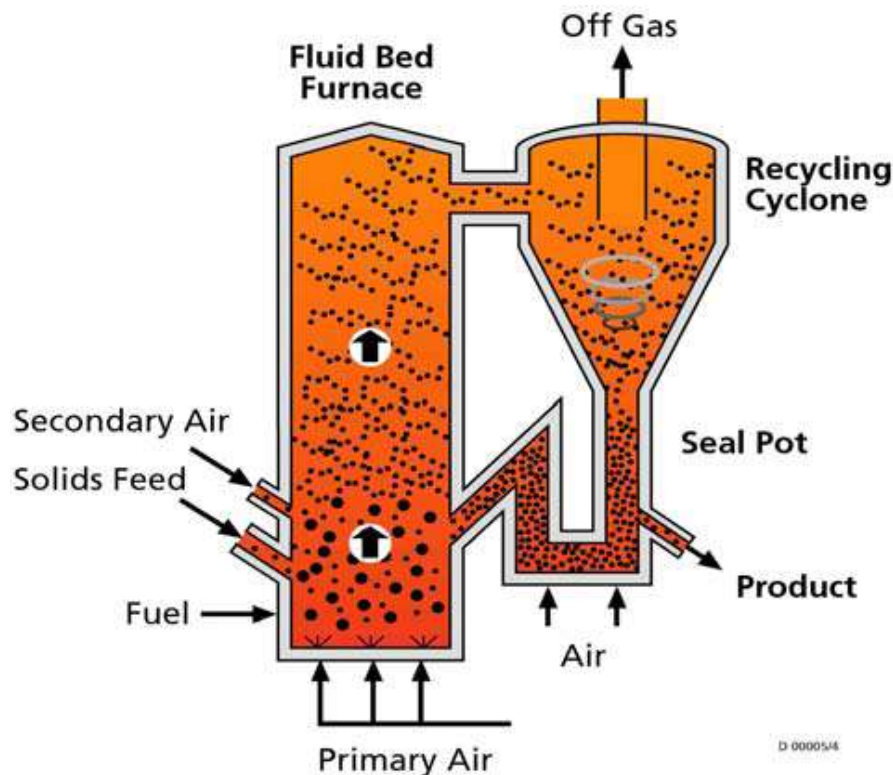
Materiál sa vsádza do RP do vyššie uloženého konca pri protiprúdnom spôsobe praženia tadiaľ odchádzajú aj pražné plyny. Vsádzka sa v dôsledku otáčania pece pohybuje smerom k nižšie uloženému koncu.

Časť plynného oxidačného média sa privádza do nižšie uloženého konca pece a časť cez otvory po obvod plášťa.



Princíp praženia v rotačnej peci.

Fluidné pece – určené pre praženie vo vznose a vo vírivej vrstve



Najdôležitejšou časťou pece je rošt s otvormi, ktorými sa privádza vzduch, udržiavajúci materiál vo vírivej vrstve. Musí zabezpečovať rovnomerný prívod zvirujúceho média a zabraňovať prepadávaníu materiálu. Materiál sa privádza najčastejšie bočnou stenou alebo klenbou pece.

Produkt sa odvádza otvormi umiestnenými na úrovni hladiny fluidnej vrstvy.

Fluidná vrstva:

aerodynamický stav, pri ktorom častice sú vynášané smerom hore prúdom média a nachádzajú sa vo vrstve zníženej hustoty.

Pre vznik fluidnej vrstvy je potrebná určitá rýchlosť média, závislá od veľkosti častíc, ich hmotnosti a pod.

Pece fluidné:

- možnosť spracovania jemno-zrnitých a prachových surovín
- vysoký výkon absolútny i merný
- vysoká intenzita prenosu tepla

Kontrolné otázky k 2. prednáške:

1. Čo určuje mineralogický a chemický rozbor.
2. Aký je cieľ drvenia rúd.
3. Aké typy drvičov a mlynov sa využívajú pri zdrobňovaní surovín?
4. Vymenujte základné spôsoby triedenia rúd.
5. Uveďte metódy rozdružovania.
6. V akom prostredí sa realizuje gravitačné rozdružovanie?
7. Aký je podstatný rozdiel medzi peletizáciou a briketáciou?
8. K akým dejom dochádza v priebehu sušenia a kalcinácie?
9. V akých peciach sa realizuje praženie?
10. Napíšte rovnice oxidačného praženia.

3.

**Výroba kovov pyrometalurgickým
postupom**

Taviace procesy

Spôsoby rafinácie tavenín

Pyrometalurgický spôsob výroby kovov

Tavenie

- suroviny obsahujú: hlavný kov a sprievodné kovy
- snaha: do kovu užitočné zložky a do trosky jalové zložky
- roztavením dochádza k oddeleniu zložiek
- **vznik viacerých produktov: kov, kamienok, miešanka a troska, úlety a prach**

Pri ohreve vsádzky nad bodom tavenia: získame **kov** alebo **zlúčeninu kovu**.

Typy tavenia:

Tavenie za vzniku zlúčenín kovov – koncentračné tavenie (ak kov, ktorý chceme získať skoncentrujeme tavením vo forme zlúčeniny do samostatného produktu, z ktorého sa dá kov v ďalšej operácii jednoducho získať). Napr. kov s vysokou afinitou ku síre skoncentrujeme **do kamienka**). Sulfidické Cu a Ni rudy.

Tavenie za vzniku surového kovu – redukčné tavenie (niektoré kovy sa vyrábajú priamo z oxidických surovín, napr. Sn, Mn, alebo Cr). Pri výrobe olova a zinku sa sulfidická ruda najprv praží za vzniku oxidov, ktoré sa potom redukujú (C, CO, H₂).

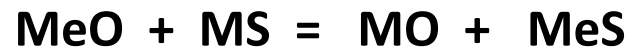
Konvertorové tavenie (Cu, Ni)

Plazmové tavenie – uplatňujú sa veľmi vysoké teploty, 15000°C

Tavenie za vzniku zlúčenín kovov – koncentračné tavenie

Najrozšírenejšie je tavenie nepražených alebo čiastočne pražených sulfidických koncentrátov za prítomnosti troskotvorných prísad na kamienok a trosku.

Základnou reakciou pri tvorbe kamienkov je:



Oxidy typu MO, ktoré touto reakciou vznikajú sa koncentrujú v špecificky ľahšej troskovej fáze, v ktorej sú viazané na troskotvorné prísady, ako napr. SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , ktorých časť je prítomná už v koncentráte a časť sa pridáva.

Pri tomto spôsobe tavenia nejde iba o afinitu kovov k síre, ale aj o afinitu kovov ku kyslíku.

Základnou zložkou kamienkov je sulfid železnatý a základnou zložkou trosiek z koncentračného tavenia je oxid železnatý.

Tavenie za vzniku surového kovu

Niektoré kovy sa vyrábajú priamo z oxidických surovín, napr. cín, mangán alebo chróm. V iných prípadoch, napr. pri výrobe olova a zinku sa sulfidická surovina najprv praží za vzniku oxidov, ktoré sa potom redukujú.

Iba z oxidov ušľachtilých kovov možno získať kov priamo disociáciou.

Oxid strieborný sa rozkladá pri teplote 200°C, oxid platinatý pri 500°C a oxid paladnatý pri 200°C.

Všetky ostatné oxidy sa pri výrobe kovov rozkladajú pôsobením redukovačla, ktorým môže byť uhlík, oxid uhoľnatý, vodík alebo v špeciálnych prípadoch iný kov s vyššou afinitou ku kyslíku.

Najväčší priemyselný význam majú: uhlík, oxid uhoľnatý a vodík.

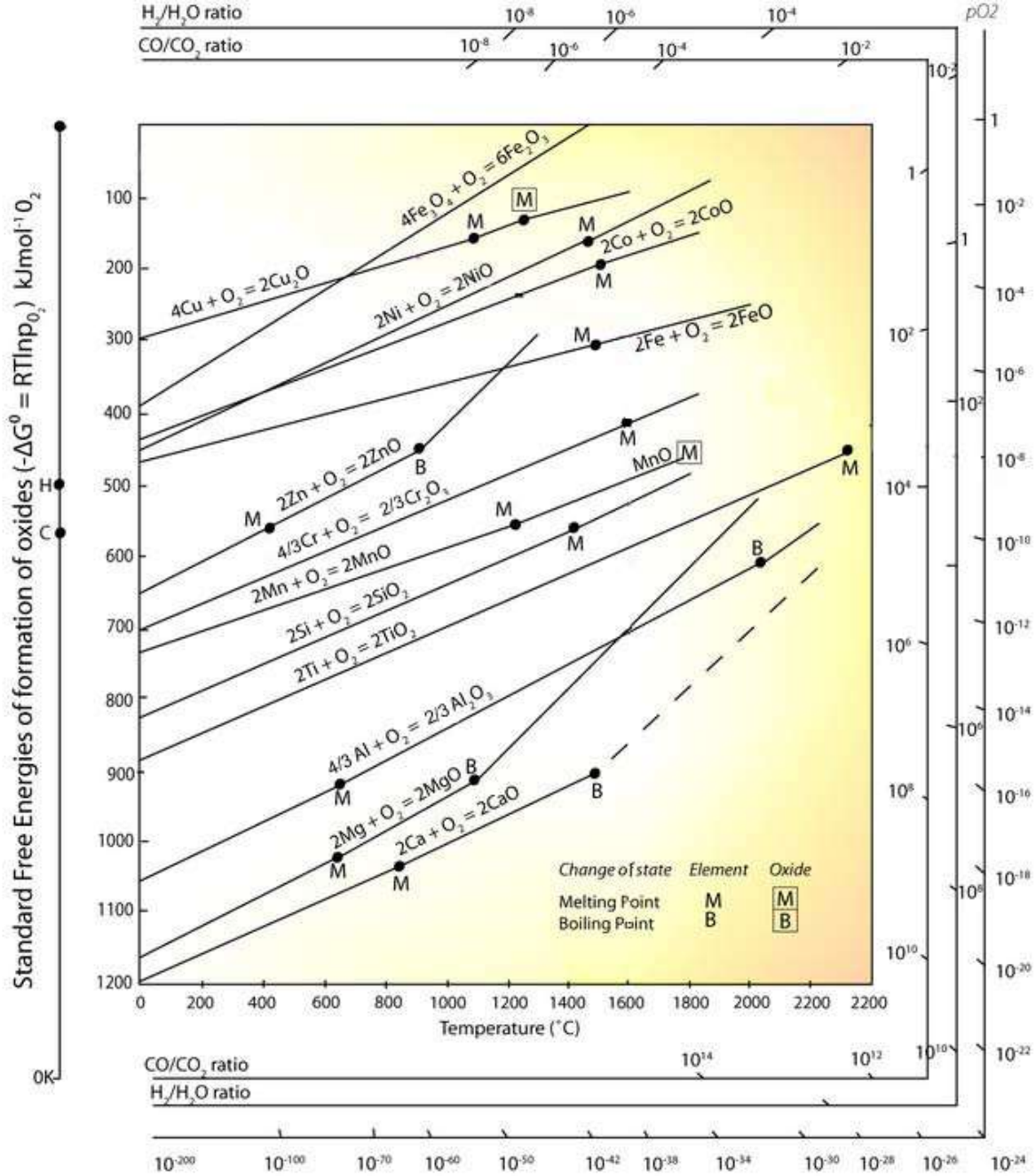
Stabilita akéhokoľvek oxidu kovu je tým väčšia, čím negatívnejšie je ΔG° jeho vzniku.

Ellingahamov diagram:

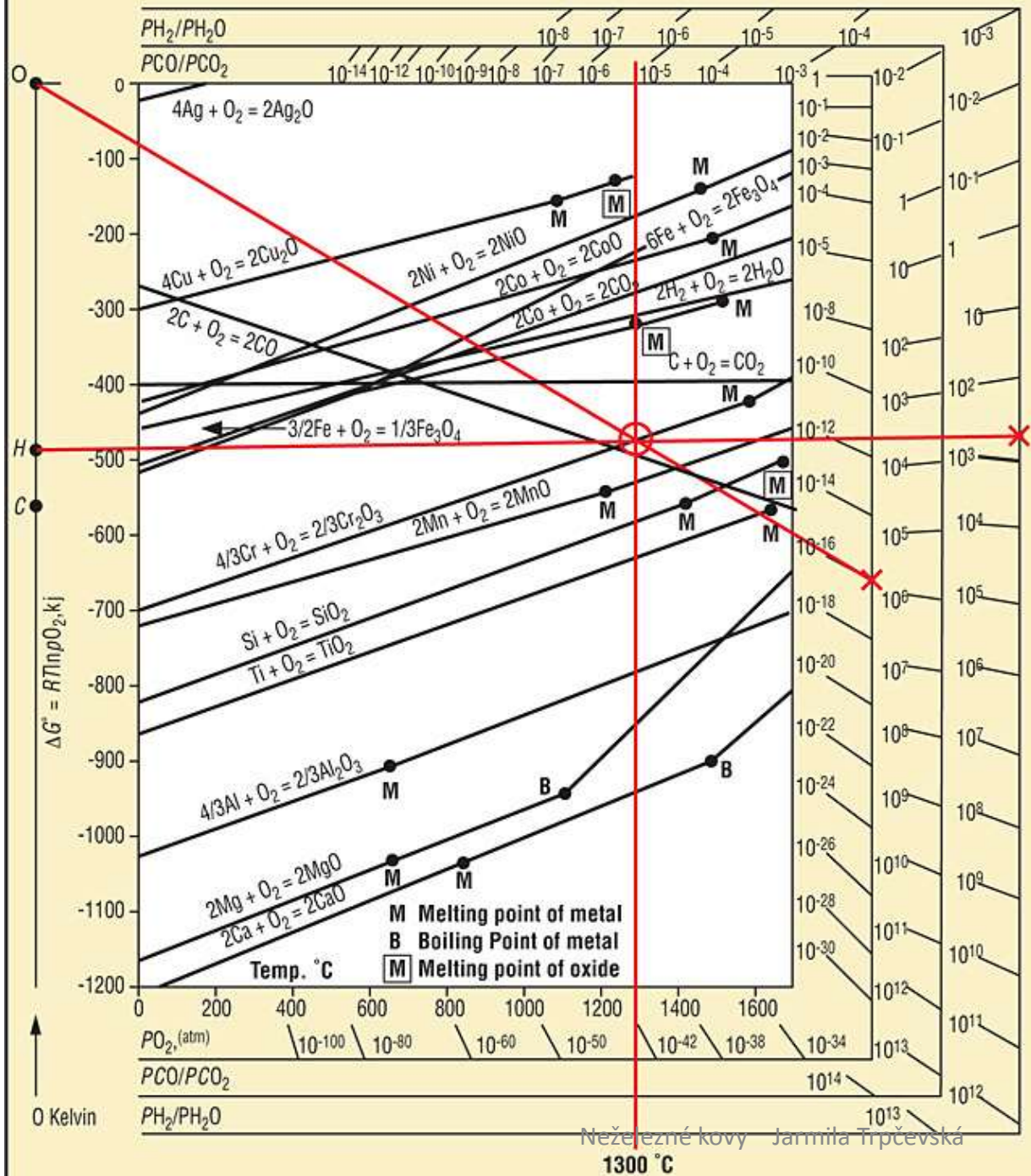
závislosť hodnôt štandardnej Gibbsovej voľnej energie reakcií vzniku oxidov kovov od teploty.

Najstálejšie oxidy: CaO, MgO, Al₂O₃.

Najmenej stále: Ag₂O, HgO.



Ellinghamov diagram



Hodnota ΔG° vzniku oxidov je mierou afinity prvkov ku kyslíku, pričom platí, že čím je táto hodnota zápornejšia, tým je oxid stabilnejší.

Stabilitu oxidov možno posudzovať aj relatívne. Napr. Al_2O_3 je pri všetkých teplotách stabilnejší ako TiO_2 .

Pomocou Richardonovej nomografickej stupnice na pravom okraji Ellinghamovho diagramu možno určiť rovnovážny tlak kyslíka ktorejkoľvek oxidačnej reakcie znázornenej v Ellinghamovom diagrame pri ľubovoľnej teplote.

PRODUKTY TAVENIA

1. TROSKY

Troska je zliatina oxidov kovových a nekovových prvkov (+ málo: sulfidy, plyny, kovy).

Úloha: koncentrovať nepotrebné zložky do jednej tekutej fázy vo forme oxidov rozpúšťaním alebo tvorbou zlúčenín

Troska vytvára ľahšiu kvapalnú fázu.

Správna voľba vlastností trosiek a jej zloženie ovplyvňuje úspech tavenia.

Podľa charakteru

Zásadité (MgO , CaO , FeO)

Kyslé (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3)

Neutrálne

$$\text{Bázicita trosky } v = \frac{\sum MeO \text{ zásaditá } [\%, kg]}{\sum MeO \text{ kyslá } [\%, kg]}$$

Podľa zloženia

- Silikátové (SiO_2) – v kovohutníctve najčastejšie (**napr. fayalit: $2FeO \cdot SiO_2$**)
- Fosfátové (P_2O_5)
- Na báze kovových oxidov



Využitie trosky z výroby medi ako abrazíva.

Vzhľadom na to, že objem vznikajúcej trosky je veľký, ovplyvňuje troska a jej vlastnosti tepelný režim pece a technologické pochody vôbec.

Ak je napr. veľa Cu v troske – pri kontinuálnej výrobe medi, pridáva sa do trosky CaO a vznikajú tzv. samo-rozpadové trosky, ktoré po stuhnutí sa samé rozpadnú (následne sa drvia a melú)

Štruktúra silikátových trosiek:

Troska je zliatina alebo roztok. Vo forme roztoku – kovy ale aj nekovy – vo forme iónov.

Katióny:

1. **Modifikátory** (Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+})

Do trosky sa dostávajú v podobe oxidov, ktoré v tavenine disociujú.

Malý náboj, veľký iónový polomer, viažu sa s kyslíkom.

2. **Komplexotvorné** (Si^{4+} , Al^{3+} a Fe^{3+}) vyznačujú sa veľkou energiou väzby s kyslíkom a vytvárajú s ním komplexné anióny.

Anióny:

1. Jednoduché (O^{2-} , S^{2-})

2. Komplexné ($\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$, $\text{Al}_x\text{O}_y^{z-}$)

Chemické vlastnosti trosiek

- až 100 mineralogických zložiek

Fyzikálne vlastnosti trosiek

Teplota tavenia – najdôležitejšia vlastnosť

Trosky nemajú bod tavenia určený jednou teplotou, tavia sa v intervale teplôt.

FeO: 1369 °C

SiO₂: 1723 °C

CaO: 2570 °C oxidy vytvárajú eutektika s podstatne nižšími T_{tav.} (1100-1200°C)

Al₂O₃: 2020 °C

MgO: 2800 °C

V praxi je snaha, aby bola T tavenia čo najnižšia.

Naproti tomu, troska, kt. sa taví pri nízkych teplotách, je v mnohých prípadoch nevýhodná (napr. pri redukčnom tavení- ľahkotaviteľná troska zmáča povrch aglomerátu a zabraňuje prechod redukčného plynu do pórov)

Teplota tavenia – približne 22,5% toho tepla, ktoré je potrebné na ohriatie trosky z O K pod bod tavenia trosky.

Hustota trosiek

Rozdiel v hustote trosky a kamienka, resp. kovu – nutný pre oddelenie týchto produktov.

Fayalit pri 1300 °C 4,2 g.cm⁻³

Reálne trosky cca 3,5 g.cm⁻³

Povrchové napätie

Ovplyvňuje javy prebiehajúce na medzifázovom rozhraní kov - troska.

pri 1300 °C v intervale 0,38 – 0,52 N.m⁻¹

Elektrická vodivosť: pri 1360 °C ,
(dôležité v elektrických peciach)

FeO: 280 Ω⁻¹.cm⁻¹

2FeO.SiO₂ : 4,49 Ω⁻¹.cm⁻¹

FeO.SiO₂ : 0,66 Ω⁻¹.cm⁻¹

Viskozita

ovplyvňuje oddeľovanie trosky, závisí od teploty a chemického zloženia

CaO, MgO, Na₂O ↓ viskozitu, SiO₂, Al₂O₃ ↑ viskozitu

Požiadavky, ktoré má spĺňať troska:

1. Nízka cena.
2. Nízky obsah vyrábaného kovu alebo jeho zlúčenín.
3. Podpora žiadaných metalurgických pochodov.

Troska sa dá lacno pripraviť vtedy, keď:

- a) celkové množstvo trosky je malé**
- b) tepelný obsah trosiek je nízky**

Množstvo trosky je malé vtedy, keď ruda alebo koncentrát, ktorý zhutňujeme obsahuje málo hlušiny a pomer kyslých a zásaditých zložiek tejto hlušiny je taký priaznivý, že možno dostať vhodnú trosku buď bez prídavku alebo s iba malým prídavkom troskotvorných látok.

Množstvo troskotvorných látok možno znížiť tým spôsobom, že sa prispôbujeme charakteru hlušiny v surovine. To znamená, že pri kyslom charaktere sa snažíme vytvoriť kyslú a pri zásaditom charaktere zásaditú trosku.

2. KAMIENKY

Kamienok je produkt **koncentračného tavenia** a je **zliatinou sulfidov kovov**.

Koncentrujú sa v ňom kovy s **veľkou afinitou ku síre**.

Začínajú sa taviť pri pomerne nízkych teplotách.

Základnou zložkou prakticky všetkých kamienkov je FeS

Podľa základného kovu ich delíme na:

Medené ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$)

Niklové ($\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{FeS}$)

Oloveno-medené ($\text{PbS}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{FeS}$) – pri výrobe Pb, ak v koncentráte je Cu

Medeno-niklové ($\text{Cu}_2\text{S}, \text{Ni}_3\text{S}_2, \text{FeS}$) – pri výrobe Ni, ak je prítomná Cu

Podľa chemické zloženia ich delíme na:

Surové (vyrábaný kov/Fe < 1)

Koncentrované (vyrábaný kov/Fe > 1)

Biele (praktický čistý sulfid kovu, Cu_2S)

3. MIEŠANKY

Ide o poloprodukt vznikajúci *pri koncentračnom tavení Ni a Co* rúd s vysokým obsahom As a Sb a

Vznikajú pri výrobe Pb redukciou v ŠP, ak surovina obsahuje veľa As a Sb.

Zložky miešanky sú: *arzenidy* a *antimonidy* Ni, Co a Cu.

troska
kamienok
miešanka
kov

Usporiadanie produktov tavenia podľa mernej hmotnosti

4. ODPLYNY

Plynný produkt obsahujúci okrem plynných zložiek aj tuhé a kvapalné čiastočky.

ÚLET = pevný podiel v plyne.

Spôsoby rafinácie:

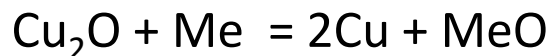
1. **Chemické** (oxidácia, sulfidácia, odstriebovanie, chlorácia, karbonyly)

2. **Fyzikálne** (vyced'ovanie, destilácia)

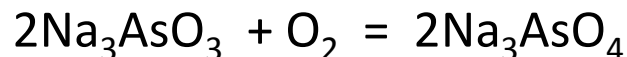
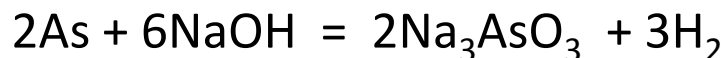
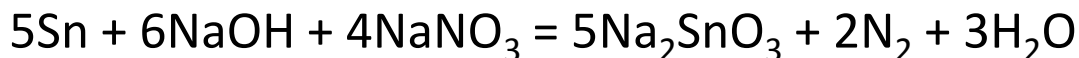
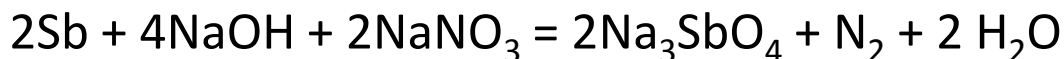
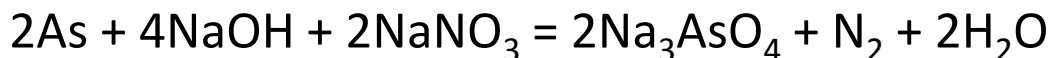
Oxidácia:

Pri výrobe Cu (odstránime Fe, S, Zn,... oxidy do trosky)

Typický príklad je ohňová rafinácia medi od prímiesí. Oxidácia nečistôt sa uskutočňuje pomocou vzniknutého Cu_2O podľa reakcie:



Iný príklad je rafinácia surového Pb Sn, As, Sb. Aj v tomto prípade možno oxidovať vzdušným kyslíkom, ale proces je pomalý, energeticky náročný a straty olova sú vysoké. Preto sa na oxidačnú rafináciu využíva **Harrisov proces** – pri ktorom prebiehajú oxidačné reakcie medzi NaOH, vzdušným kyslíkom a NaNO_3 .

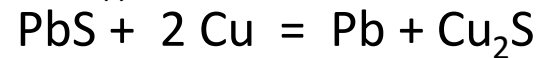
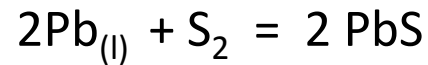


Sulfidizácia:

Využíva sa vyššia afinita medi ku síre, než olova k síre.

Používa sa na rafináciu olova od medi. Prebieha v kotle.

Vzniká Cu_2S - sa stiahne zvrchu.



Cu_2S má menšiu hustotu ako olovo a je v ňom nerozpustný a môže byť z hladiny stiahnutý vo forme pevných sulfidických sterov.

Odstriebrovanie:

Parkersov proces – odstraňovanie striebra (resp. Au) z olova.

1. Obmedzená rozpustnosť zinku v olove.
2. Zinok tvorí so striebrom a zlatom intermetalické zlúčeniny.

Po pridaní zinku do tekutého olova obsahujúce striebro (resp. Au) ako kontaminant, striebro prednostne migruje do zinku. Pretože zinok je nemiešateľný s olovom, zostáva ako oddelená vrstva na povrchu a ľahko sa odstraňuje.

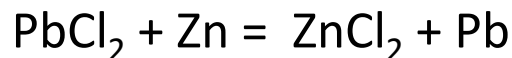
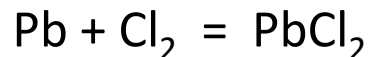
Vznik intermetalických zlúčenín:

Ag_2Zn_3 , AuZn , Ag_2Zn_5 – ako pena sa stiahne – menšia merná hmotnosť.

Chlorácia:

Následné odstránenie Zn z olova: pridáme chlór – vytvorí sa ZnCl_2 (rafinuje sa Pb od Zn).

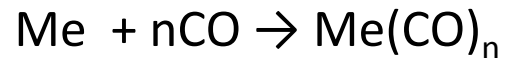
Vyššia afinita zinku ku chlóru sa využíva na rafináciu olova od zinku.



Proces je rýchly, jeho nevýhodou je práca s chlórrom.

Karbonylový spôsob:

Tento spôsob rafinácie je založený na fakte, že určité kovy reagujú s CO a tvoria prchavé zlúčeniny nazývané karbonyly:



Po ohreve na vyššiu teplotu karbonyly môžu byť rozložené na pôvodné zložky.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$, má nízky bod vyparovania: vhodné na odstránenie Ni.

Nie všetky kovy vytvárajú karbonyly.

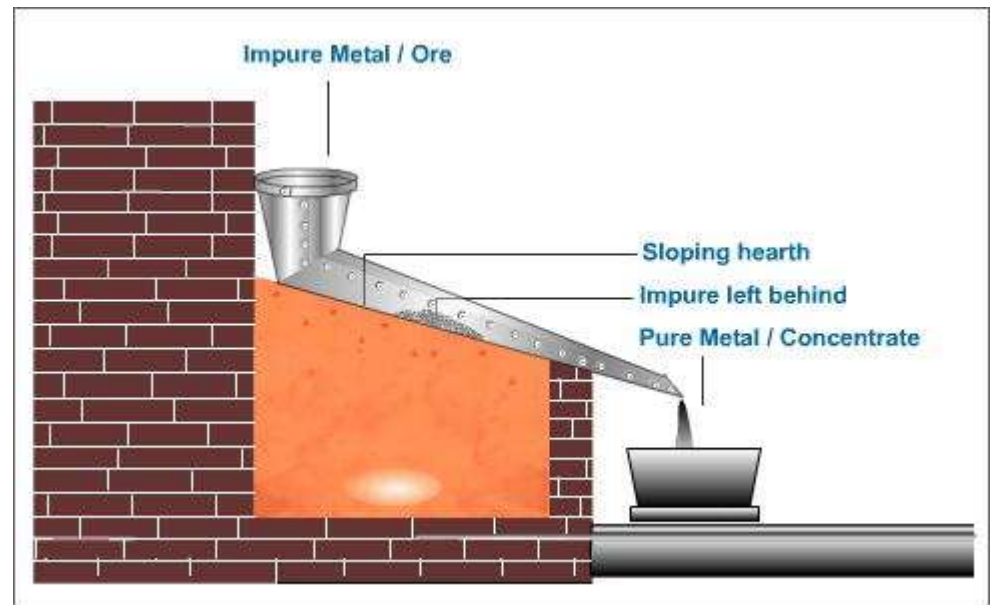
Pozor:
Oxid uhoľnatý je jed, ktorý zapríčinil pravdepodobne najviac otráv v histórii ľudstva.

Vycedovanie

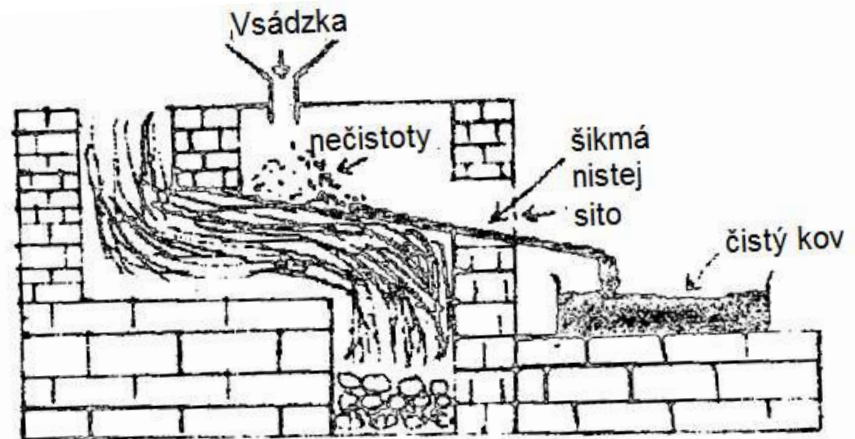
(napr. odmeďovanie olova)

využitie rozdielov

- a) v T_{tav}
- b) v rozpustnosti
- c) v hustote



Proces sa používa na kovy s nízkou teplotou tavenia ako je Pb, Sn, Bi, Hg,.... Nečistý kov sa umiestni na šikmú nistej, pričom sa udržiava teplota nad teplotou tavenia kovu.



Kov sa roztaví a stečie dole po šikmej nisteji zanechávajúc tuhé nečistoty .

Destilácia

Pri tomto spôsobe rafinácie sa na oddelenie kovov od seba využíva ich rozdielny bod varu.

Napríklad: Zinok sa rafinuje od kadmia (Cd : $T_{\text{varu}} - 767^{\circ}\text{C}$ a Zn: $T_{\text{varu}} - 906^{\circ}\text{C}$)
Oddeľovanie ortuti z amalgámov.

Vákuová rafinácia

Rafinácia prchavých kovov ako je ortuť, zinok,... realizuje sa destiláciou.
Používa sa pre kovy s vysokým tlakom pár pri relatívne nízkych teplotách.

Pásmová rafinácia

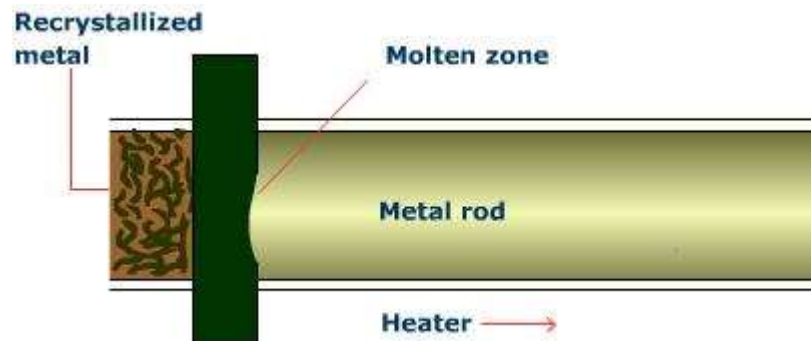
Pásmová alebo zonálna rafinácia má unikátnu pozíciu medzi rafinačnými postupmi.

Používa sa na výrobu **extrémne čistých materiálov** pre polovodičové účely.

Kov vo forme dlhej tyče sa pomaly pohybuje cez horúcu zónu alebo indukčný prstenec.

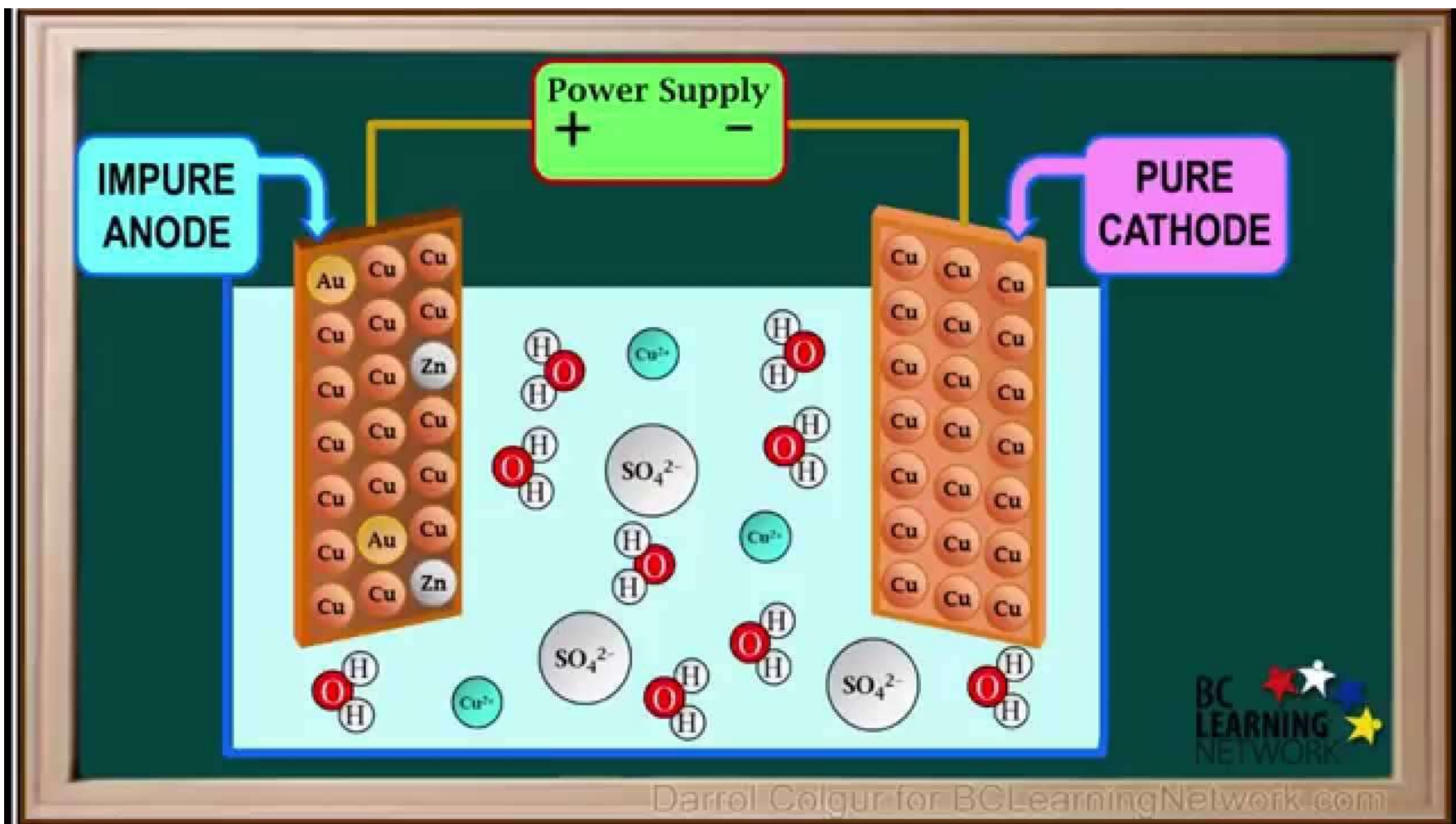
Pritom sa pásmo či zóna kovu natavuje a po opustení horúcej zóny znova tuhne.

Výsledkom je, že nečistoty, ktoré sa nakoncentrujú v roztavenej fáze prechádzajú na jeden koniec tyče.



Elektrolýza rafinačná:

Týmto spôsobom sa rafinujú kovy ako Cu, Ag, Au, Mn,...



Darrol Colgur for BCLearningNetwork.com

Kontrolné otázky k 3. prednáške:

1. Aké produkty môžu vznikáť pri tavení.
2. Pre aké suroviny sa používa koncentračné tavenie?
3. Aké redukčné činidlá sa uplatňujú pri redukčnom tavení?
4. Čo vyjadruje Ellinghamov diagram?
5. Ktoré oxidy kovov sú veľmi stabilné?
6. Aký je rozdiel medzi kamienkom a troskou?
7. Uvedte delenie kamienkov podľa chemického zloženia?
8. Aké sú hlavné zložky miešanky?
9. Uvedte známy spôsob rafinácie olova od striebra.
10. Ktorý kov má vyššiu afinitu k síre než ku kyslíku?

4.

Výroba medi, vlastnosti a použitie

Základné vlastnosti medi:

Teplota tavenia: 1083°C

Teplota varu: 2595°C

Merná hmotnosť: 8,94 g.cm⁻³

Kryštálová mriežka: K - 12

- Jeden z najstarších kovov, privesok z medi (8700 pñl).
- 3. najpoužívannejší kov (Fe, Al, Cu).
- Častejšie v čistom stave ako vo forme zliatin.
- **Jediný kov červenej farby.**
- Vysoká elektrická a tepelná vodivosť.
- Vysoká tvárnosť za tepla i za studena.
- Vysoká odolnosť voči korózii.

Použitie

1. v elektrotechnike viac ako 50% (vodiče elektrického prúdu, vinutie motorov, transformátorov, na rozvody, drôty, laná, káble v silnoprúdovej elektrotechnike, rôzne súčiastky v slaboprúdovom priemysle), v tepelnej technike, automobilovom priemysle, stavebnom priemysle, pri výrobe potrubí, strojárstve, stavbe lodí, letectve a presnej mechanike.

2. široká paleta mosadzí (asi $\frac{1}{4}$ spotreby Cu) a **bronzov.**

Mosadze: podvojnú (Cu + Zn) alebo viackomponentovú (Cu + Zn + ďalší kov).

Vlastné mosadze majú obsah Cu < 80%.

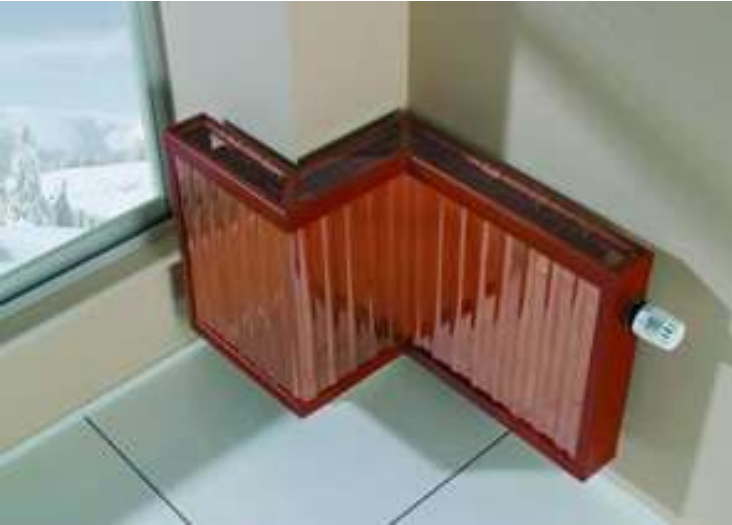
Tombaky: ak obsah Cu > 80 % (5 – 15 % Zn).

Bronzy: kedysi zliatiny Cu + Sn.

Bronzy do 9 % Sn - pre tvárnenie, s vyšším obsahom Sn - zlievarenské účely.

- hliníkové bronzy (dobré mechanické, antifrikčné a antikoročné vlastnosti),
- olovené bronzy (dobré antifrikčné vlastnosti),
- berýliové bronzy (značne namáhané pružiny),
- kremíkové bronzy (vysoké mechanické hodnoty).

Príklady použitia medi



81 ton Cu plechu
– tepané na hrúbku 2.3 mm



Rýdza meď je pomerne zriedkavá a preto jej význam je z praktického hľadiska malý. Špania Dolina je jedno z miest na Slovensku, kde sa rýdza meď aj ťažila.

Suroviny:

Najdôležitejšie Cu minerály:

Sulfidické:

Chalkopyrit CuFeS_2 (34,5% Cu)

Chalkozín Cu_2S (79,9%)

Bornit $2\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{CuFeS}_2$ (63% Cu)

Kovelín CuS (56,4%)

Tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (30-45%) – výskyt aj na Slovensku

Oxidické:

Kuprit Cu_2O (88,8% Cu)

Malachit $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ (57,5%)

Azurit $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$

Významné sú najmä sulfidické minerály.

Obsah Cu v rudách.		Prevod Cu do koncentrátov.
Krajina	% Cu v rude	Prevod do koncentráту v %
Chile	0,54	91
Indonézia	0,9	84
Peru	0,4	86
Poľsko	1,64	90
USA	0,36	85
USA	0,6	84

85-90% získavanie (prevod) Cu do koncentrátov.
 Typický obsah Cu v koncentráte je **približne 30%**.

Chalkopyrit CuFeS_2



mosadznóžltý minerál

Chalkopyrit patří k najdôležitejším medeným rudám

34,5% Cu

Neželezné kovy Jarmila Trpčevská

Bornit Cu_5FeS_4



Výrazne vyšší obsah medi v porovnaní s chalkopyritom obsahuje minerál bornit. Tvorí zložku kvalitných medených rúd. Vyskytoval sa aj v mnohých rudných baniach na Slovensku

(Dokument prevzatý z internetovej adresy: <http://en.wikipedia.org/wiki/Bornite>)

(Približne 63% Cu)

Tetraedrit



Minerál tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ bol v minulosti najdôležitejšou medenou rudou v Španej Doline. Zároveň bol zložkou rúd ťažených v Rudňanoch, Nižnej Slanej, Dobšinej a v okolí Rožňavy. Tetraedrit je zároveň aj významnou antimónovou a niekedy aj striebornou rudou.

(Obrázok je prevzatý z internetovej adresy: <http://members.home.nl/pmestrom/Pictures2-Series1.htm>)

30-45% Cu



Minerál tetraedrit $(\text{Cu Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ je dôležitá medená ruda, ktorá však často obsahuje aj striebro, zinok a ortuť. Na obrázku je tetraedrit s kremeňom

(Obrázok je prevzatý z internetovej stránky: <http://www.ozdinminerals.com/>; autor: D. Ozdín)



Malachit $\text{Cu}^{2+}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ je známy ako kompaktný dekoratívny minerál, avšak v banských stôlnach a na banských haldách sa vyskytuje obvykle v podobe zelených povlakov

57,5% Cu

Banská Bystrica má historický prívlastok „medená“

Produkcia banskobystrickej medi **koncom 14. storočia niekoľko sto ton ročne.**

Zlatý vek hutníctva medi na Slovensku nastal **až od konca 15. storočia** v turzovsko-fuggerovskom mediarskom podniku v Banskej Bystrici.

V druhej polovici 16. storočia banskobystrický a ľubietovský revír si ešte udržovali kľúčové postavenie pri výrobe medi.

V 18. st. sa ťažisko medeno-rudného baníctva a hutníctva presunul do oblasti Spišského panstva s centrami v Smolníku, Gelnici a Spišskej Novej Vsi.

19. st. výroba medi sústredená na východné Slovensko (Gelnica, Smolník,...)
r. 1842 – výroba 2060 ton medi (3. až 4. miesto v medzinárodnom meradle)

Špania Dolina

Obec ležiaca asi 10 km severne od Banskej Bystrice.

Prvé bane na ťažbu Cu rudy s obsahom Ag vznikli **na prelome 1. a 2. tisícročia.**

Konjunktúra ťažby rúd v tejto lokalite bola v rokoch **1496 až 1546.**

Najbohatšie rudy obsahovali 8 až 15% Cu a 0,01 až 0,03 % Ag.

Za toto obdobie bane vyprodukovali v prepočte **58 234 ton Cu** a 111 280 kg Ag.

Až do 17. st. sa špaňodolinská meď vyvážala sa nielen do celej Európy, ale aj do Ameriky, do Indie a do Číny.

V tých dobách bol banský revír v Španej Doline najväčším producentom Cu na svete.

Zvláštnosťou je, že meď sa získavala aj z banských vôd. Tie obsahovali meď vo forme síranu meďnatého, z ktorých sa kov vyredukoval v podobe tenkej vrstvy na železe.

Stabilná vrstva sa vytvorila asi po dvoch týždňoch. Pomedžovali sa úžitkové predmety, napríklad poháre a nádoby .

Banská činnosť bola v tejto oblasti zastavená v roku 1888 a zostalo po nej asi 70 km banských chodieb a takmer 1,5 milióna m³ odvalov.

V Španej Doline sa **za celú dobu ťažby** získalo približne **670 000 ton medi.**

Ľubietová

Nachádza sa 25 km východne od Banskej Bystrice.

Ťažba medi tu mala starú tradíciu – **najmenej od polovice 14. storočia** .

Mesto sa preslávilo najmä produkciou medi, ktorá sa na tú dobu považovala za **vysoko čistú**.

Ťažba medenej rudy bola ukončená v druhej polovici 19. storočia.

Najvýznamnejšími minerálmi medených rúd Ľubietovského revíru boli **chalkopyrit a tetraedrit**.

Smolník

V okolí mesta sa ťažila strieborná a medená ruda.

Ťažba a spracovanie medi sa neskôr presunuli v 19. st. do blízkej Smolníckej Huty.



Schematický náčrt vývozu medi zo Smolníka počas 18. storočia

(Exponát Technického múzea v Košiciach)



Symbolická poslední tona rudy vytažená v Smolníku.

Gelnica

Rozkvet mesta v 14. a 15. storočí súvisel s baníctvom.

Ťažila sa tu predovšetkým medená ruda, v menšej miere zlato, striebro, olovo, ortuť a neskôr železo.

Nálepково

Vďaka **ťažbe medených** a železných rúd sa z pôvodnej osady stalo v 15. storočí poddanské mesto.

Rudňany

Obec v blízkosti Spišskej Novej Vsi.

V 20. st. to bola oblasť s najvyššou koncentráciou ťažby rúd v Československu.

Pôvodný názov obce bol Koterbach.

Spočiatku sa tu ťažili **medené a strieborné rudy (na konci 18. a začiatkom 19. st.)**

Neskôr sa vybudoval podnik na získavanie ortuti.

V meste sídli nedávno založený „Banícky cech“
a buduje sa tu „Archív rudnianskeho baníctva“.

Slovinky

V okolí Sloviniek **sa v minulosti ťažila meď** a striebro a neskôr železná ruda. **Novodobá história** baníctva sa v Slovinkách začína v roku 1885, keď sa tu začala ťažiť železno-medená ruda, ktorá sa **následne spracovávala v blízkych Krompachoch**.

Krompachy

V rokoch **1787 až 1809 bol v blízkej Štefanskej Hute hámor na spracovanie medi**. **Elektrolýza bola zavedená v roku 1890**. Bola to druhá elektrolýza medi v priemyselnom rozsahu vo svete (po Hamburgu).

V druhej polovici 19. storočia dochádza k celkovému poklesu ťažby medi na Slovensku, v súvislosti so znížením ceny rúd v dôsledku ich dovozu z Ameriky.

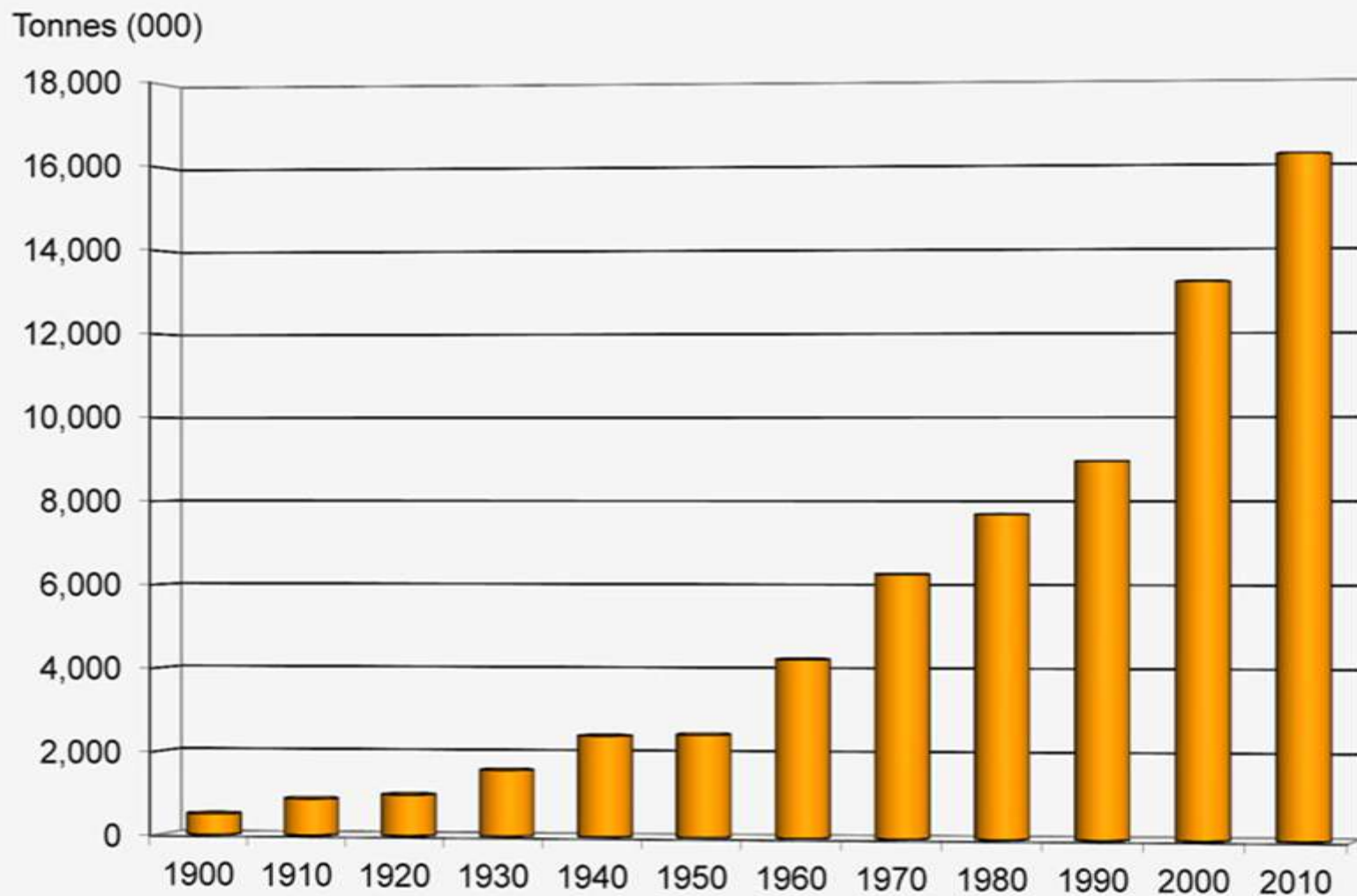
Výroba medi začína svoju históriu **v 30. rokoch 20. st. a po r. 1958 sa stali Kovohty n.p. jediným výrobcom medi v bývalom Československu**.

Výroba medi

Svetová výroba medi v roku 2014: viac ako 18,5 mil. ton v roku

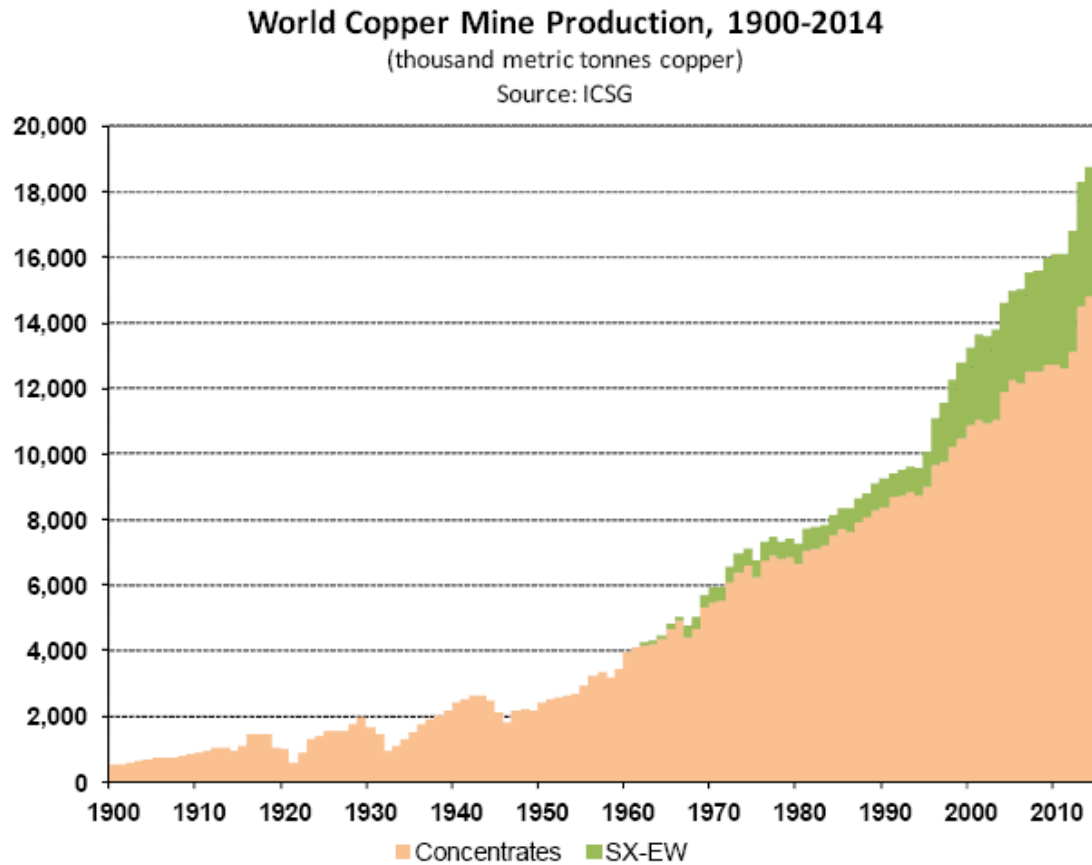
Rank ↕	Country/region ↕	2014 copper production (thousand tonnes) ↕
	World	18,500
1	 Chile	5,750
2	 China	1,760
3	 Peru	1,380
4	 United States	1,360
5	 Congo, Democratic Republic of the	1,030
6	 Australia	970
7	 Russia	742
8	 Zambia	708
9	 Canada	696
10	 Mexico	515
	Other Countries	3,600

Rast výroby medi vo svete od začiatku 20. storočia



Source: International Copper Study Group

Podiel výroby Cu z koncentrátov (pyrometalurgicky) a hydrometalurgicky (metóda SX-EW)



Približne 30% svetovej ťažby Cu rúd je v Čile. Ukážka povrchovej bane v Čile.



Chuquibambilla, Chile

4.3 km dĺžka, 3 km šírka a 850 m hĺbka

Najväčšia baňa do roku 2007

Druhá najhlbšia na svete.



Escondido, Chile

V súčasnosti najväčšia baňa.

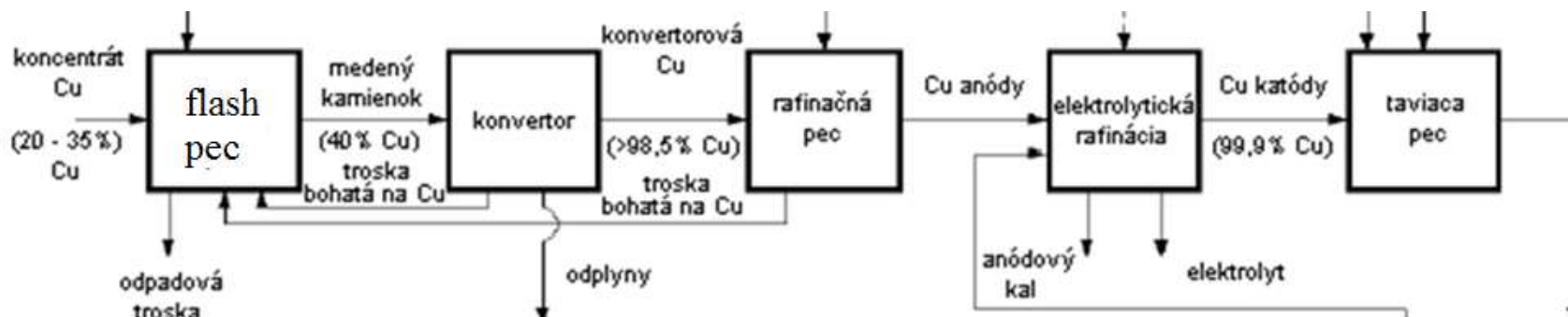
Ťažba medi v Chile : Atacama

Atacama je púštna oblasť, nachádzajúca sa na západnom pobreží Južnej Ameriky.



PYROMETALURGICKÝ SPÔSOB VÝROBY MEDI

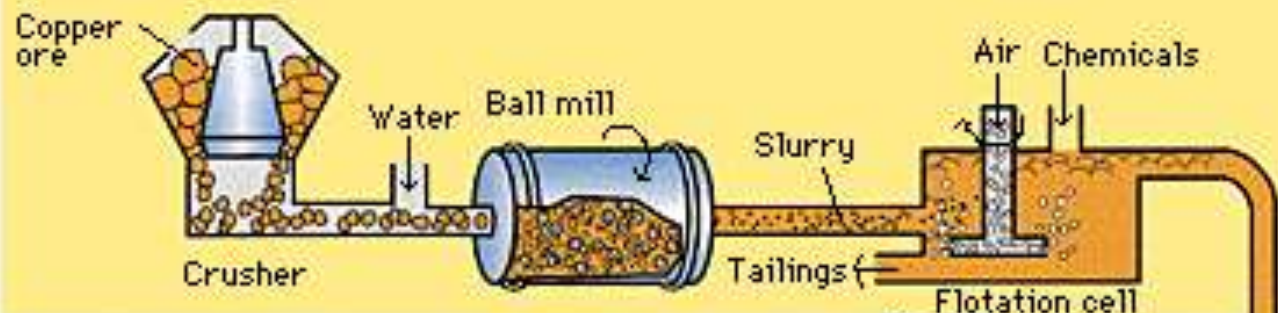
1. Koncentračné tavenie
2. Konvertorovanie
3. Pyrometalurgická rafinácia – žiarová rafinácia
4. Elektrolytická rafinácia



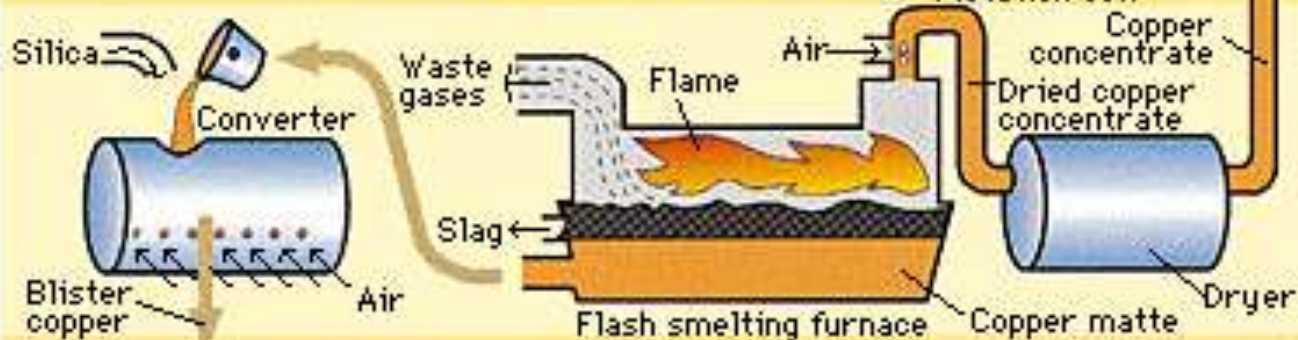
Koncentrát (po flotácii):

Obsahuje približne **30% Cu**, **30-35% Fe** , **30-35% S**

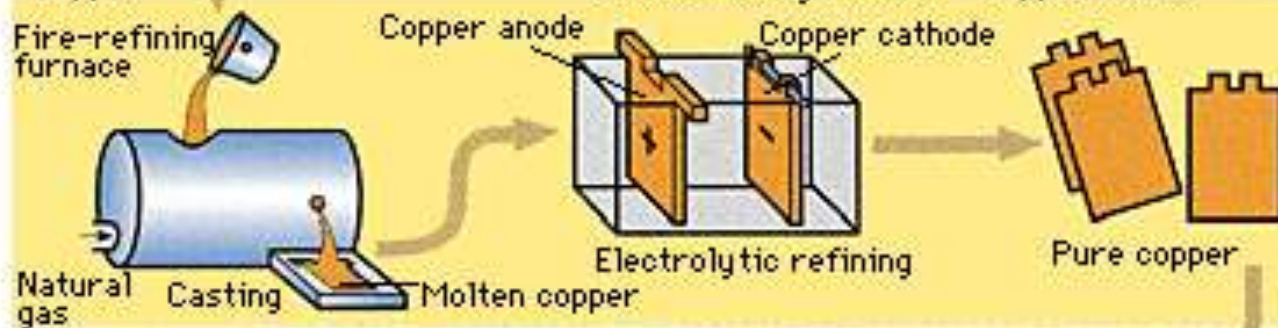
Milling



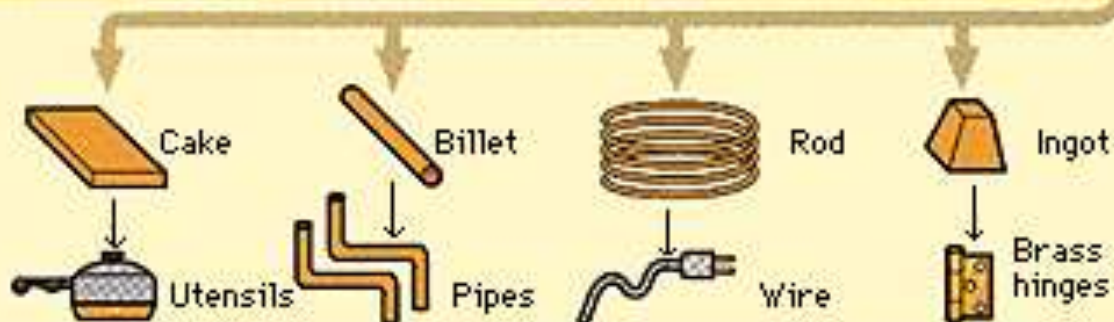
Smelting



Electrolytic refining



Final processing



1. Koncentračné tavenie

Cieľ tavenia: oxidácia síry a železa (väčšiny) a tvorba medeného kamienka.

-skoncentrovanie kovonosnej časti koncentráту do kamienka (tavenina sulfidov)
a k oddeleniu nežiaducich prímiesí do trosky (tavenina oxidov).

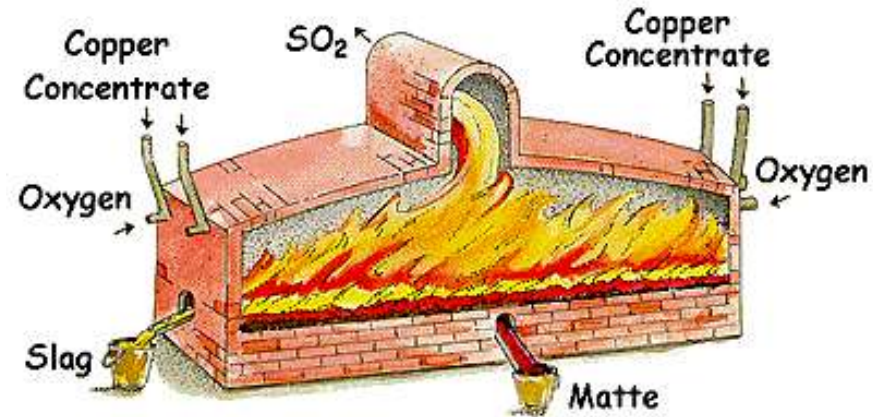
Vstup:

1. **medený koncentrát**
2. troskotvorná prísada (kremeň, vápenec),
3. vratná konvertorová troska

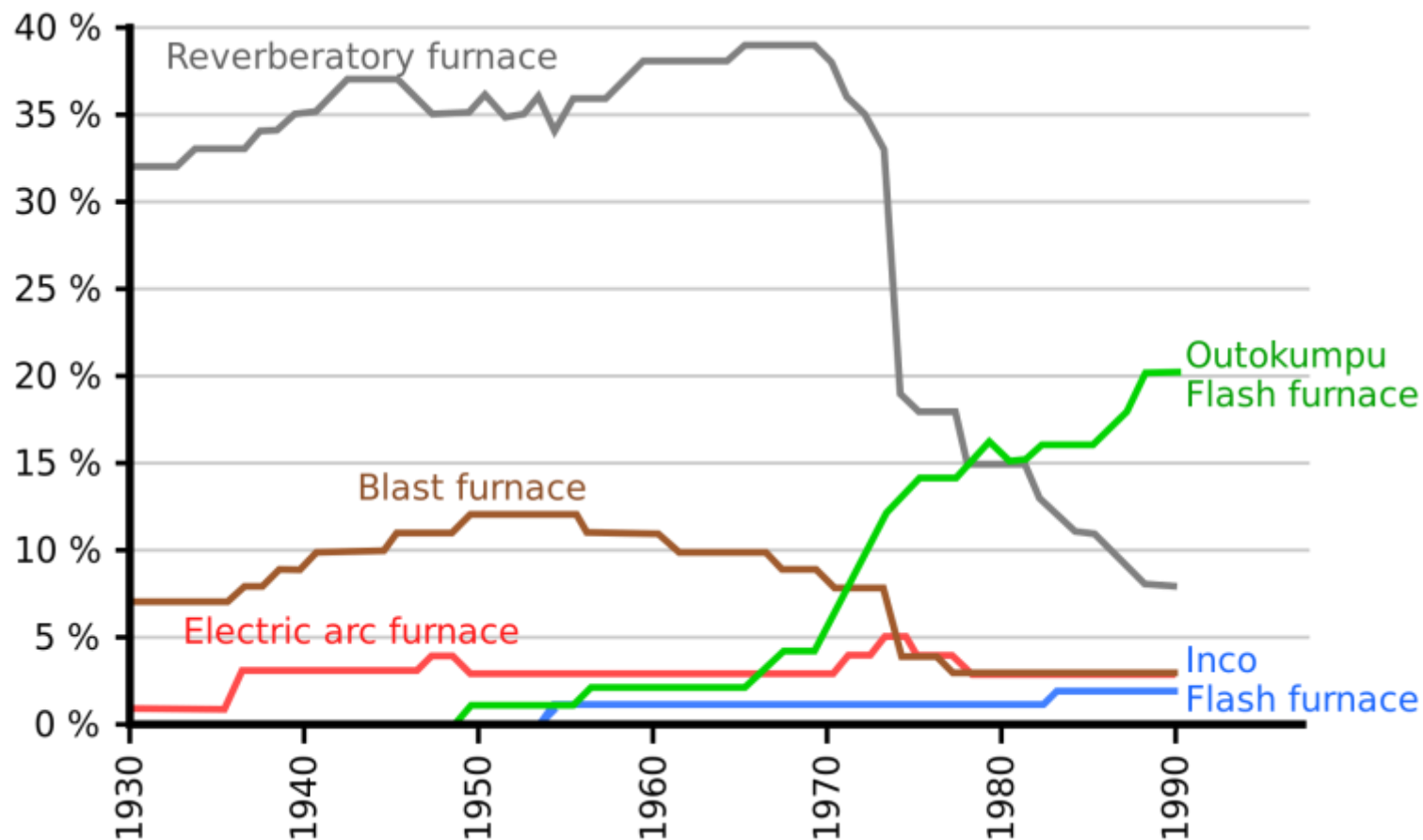
Tavenie vo „flash“ peciach pri $T \sim 1250^\circ\text{C}$.

Výstup:

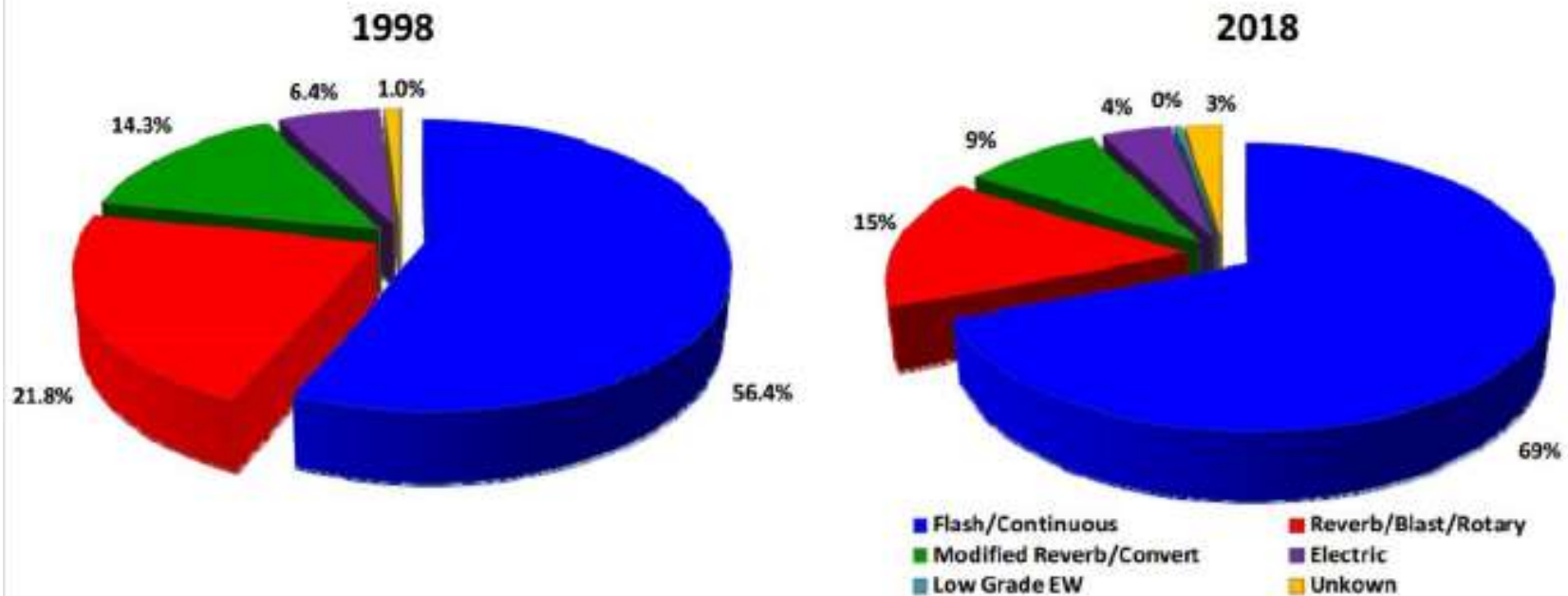
medený kamienok (45 až 75% Cu),
odvalová troska
úlety



Medený kamienok je tvorený sulfidmi **medi (Cu_2S)**, ale aj sulfidmi iných kovov, hlavne (**FeS**), ale aj ušľachtilé kovy **Au, Ag, kovy Pt** skupiny.

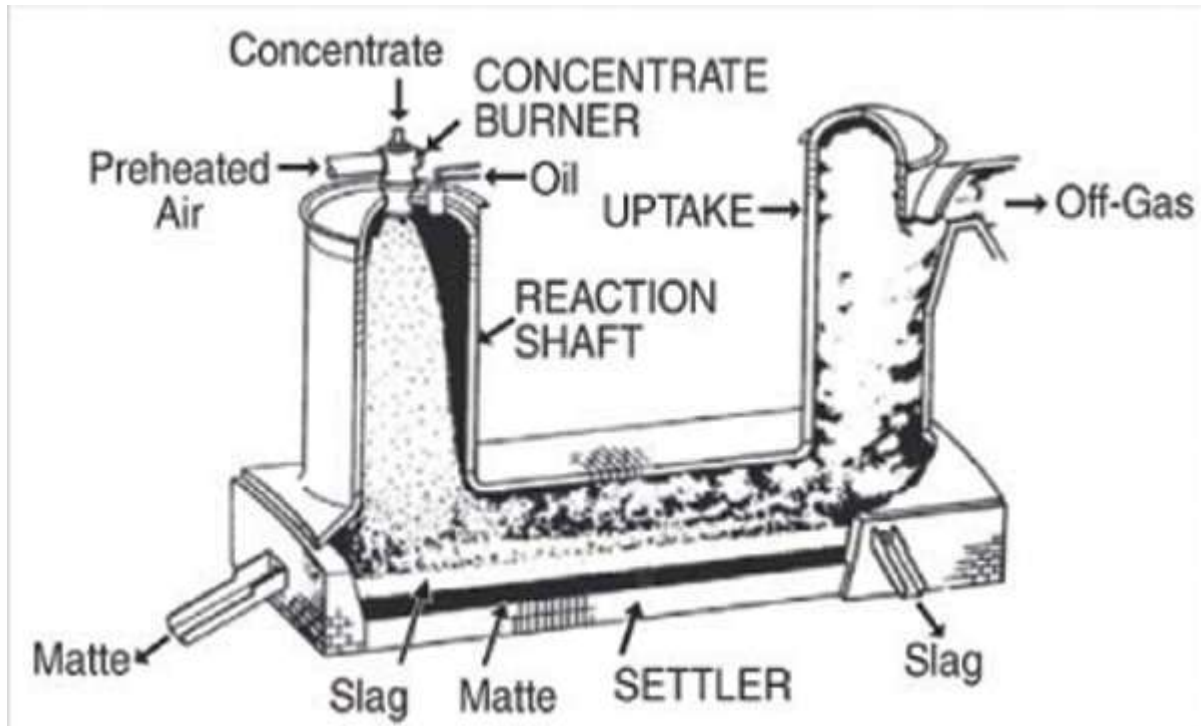


Zmena podielu taviacích pecí, nárast použitia „flash“ pecí v období 1930-1990.



Podiel použitia „Flash“ pecí pri výrobe medi v súčasnosti

„Flash“ pec



Koncentračné tavenie



Troska obsahuje FeO z oxidácie Fe a SiO₂ z troskotvornej prísady.

Prístup veľkého množstva kyslíka by znamenalo zvýšenú oxidáciu Fe obsiahnutého v koncentráte, čo by viedlo k nižšiemu obsahu sulfidu Fe v medenom kamienku.

To by znamenalo na jednej strane tvorbu medeného kamienka bohatšieho na Cu .
Na strane druhej by došlo aj k oxidácii medi na Cu₂O.
Tento oxid by sa rozpúšťal v troske – čo je neprípustné.

Preto je potrebné **také množstvo kyslíka**, aby sa vytvoril medený kamienok vhodného zloženia bez tvorby trosky, ktorá by bola veľmi bohatá na Cu.

To znamená, pri koncentračnom tavení dochádza k oxidácii väčšiny železa a síry.

Pri koncentračnom tavení prebieha rozklad sulfidov, oddelenie sulfidov medi od ostatných tuhých látok, tvorba kremičitanov, predovšetkým kremičitanov železa.

Meď má k síre väčšiu a ku kyslíku menšiu afinitu ako všetky ostatné bežné kovy.

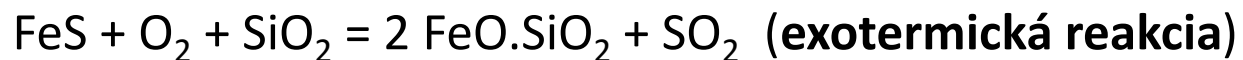
Prečo nechávame aj Fe? (prečo neskoncentrujeme len Cu)?

Po koncentračnom tavení nasleduje konvertorovanie.

Konvertor je valcová nádoba s nalievacim otvorom, dole sú fúkače na vzduch (oxidačný plyn), teplo sa nedodáva, nie je horák.

Zdroj tepla:

kamienok (tekutý) z panve do konvertora (zdroj tepla) + FeS (nosič energie)



Ďalší dôvod: časť Cu by prešla do trosky (na základe rozdeľovacieho koeficientu).

2. Konvertorovanie

Konvertorovanie je **oxidačný proces** - oxidácia sulfidov železa a medi.

Do medeného kamienka sa fúka vzduch, resp. zmes vzduchu a kyslíka pod hladinu taveniny **za prítomnosti kremeňa**.

Je to proces autogénny, pri ktorom sa teplo získava z prebiehajúcich reakcií.

1. perióda: **oxidácia FeS** a jeho troskovanie ako fayalitu za prídavku kremeňa

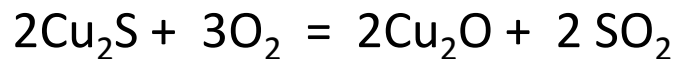


vzniká **biely kamienok (Cu₂S)**.

Odstráni časť železa a časť síry.

Konvertorová troska sa zleje (ide do koncentračného tav. 10-12% Cu) a začína 2. perióda.

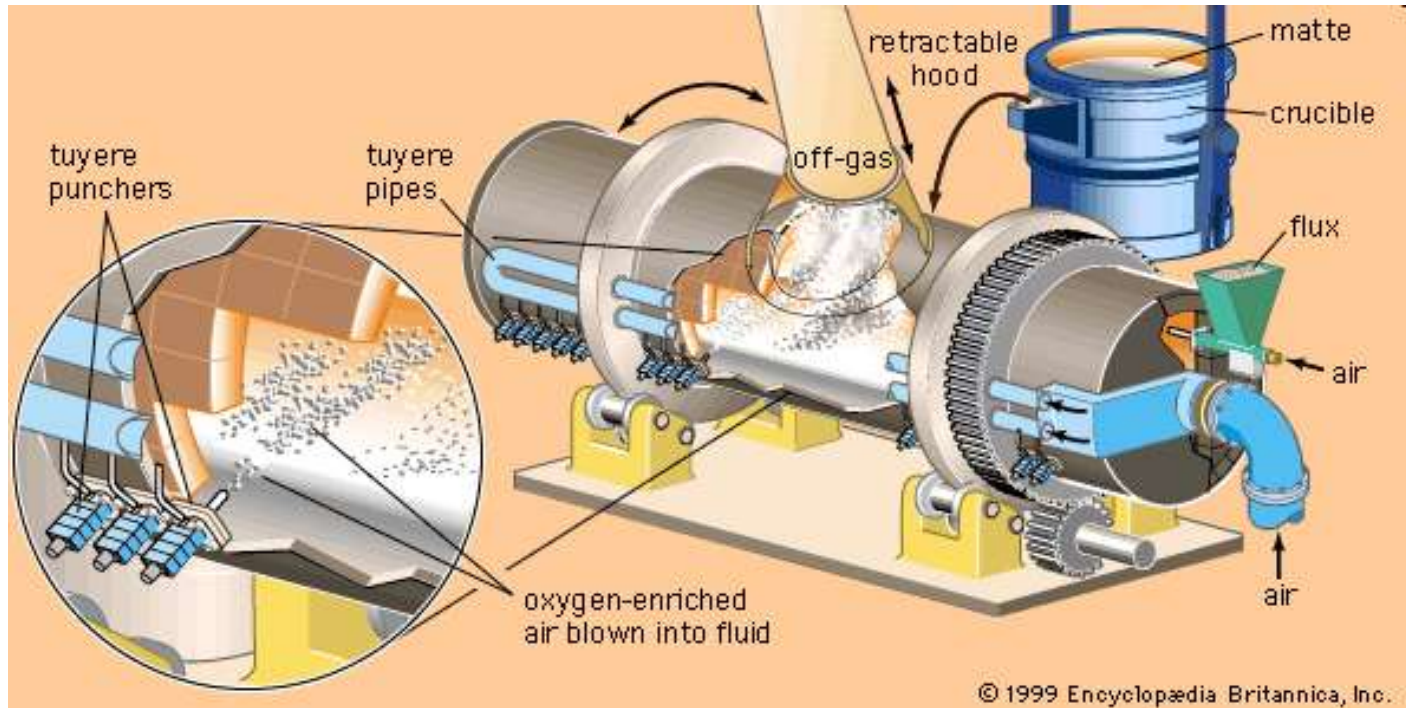
2. perióda: **oxidácia bieleho kamienka** Cu₂S na med'



+ Au, Ag, Pt kovy, Se, Te,....

Konvertorová troska a úlety sa vracajú do koncentračného tavenia.

Konvertor



3. Pyrometalurgická rafinácia (ohňová)

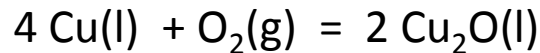
Prebieha v rafinačnej peci (plameňová pec), menšia hĺbka, väčší povrch s prídavkom troskotvornej prísady (kremenný piesok).

Dochádza k prednostnej oxidácii tých prímiesí, ktoré majú vyššiu afinitu ku kyslíku ako meď, (odstráni sa zvyšok síry, zinok, železo,....)

Periódy:

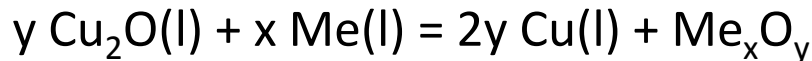
- 1. perióda:** Fúka sa vzduch do roztavenej medi pri teplote 1150-1200°C. Odstráni sa podstatná časť primiešanín ich oxidáciou.

Oxidy idú do trosky, alebo prchajú.



Cu_2O sa veľmi rýchlo rozpúšťa v medi (až 12,4% pri 1200°C).

Rozpustený Cu_2O reaguje s rozpustenými nečistotami podľa reakcie:



- 2. perióda:** Troska sa stiahne a potom nasleduje „**pólovanie**“.

Redukcia pomocou kmeňov listnatých stromov (pod hladinu kovu) alebo plynom.

Výstup: odlievanie anód - **anódová meď** (>99,00%),

Rafinačná troska sa vracia do procesu konvertorovania.



Odlievanie anód (anódovej medi) po pyrometalurgickej rafinácii

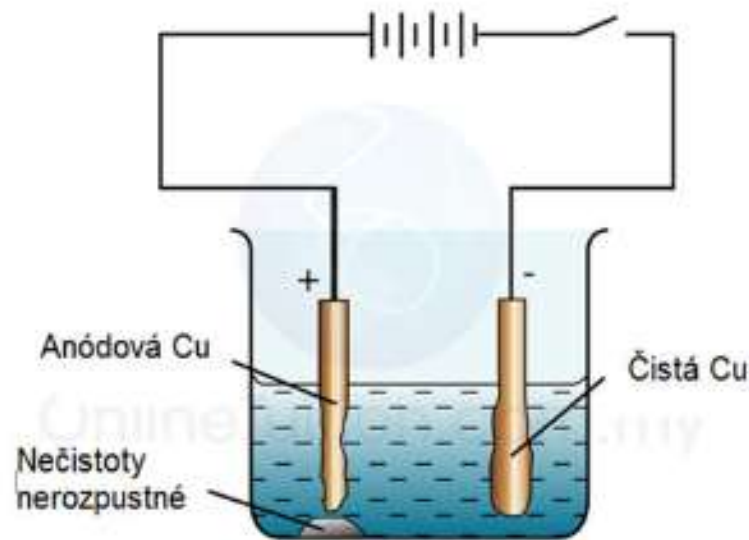


Medené anódy

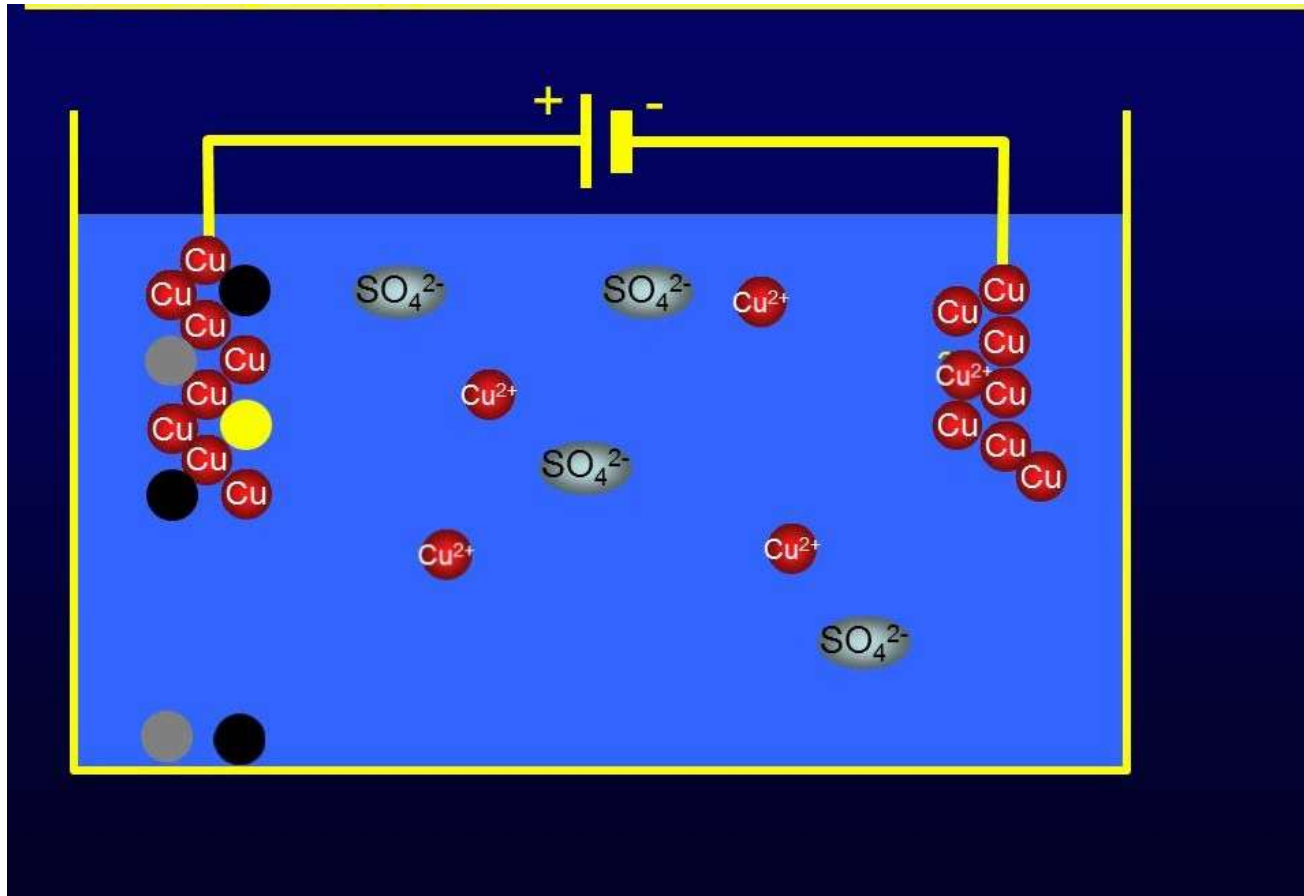
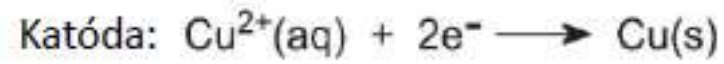
4. Elektrolytická rafinácia

Anódová meď sa rafinuje elektrolyticky vtedy, ak:

- vyžaduje sa meď vysokej čistoty.
- obsahuje väčšie množstvo *ušľachtilých a vzácnych kovov* (Au, Ag, Pt, Se, Te)
- obsahuje nečistoty ťažko odstrániteľných ohňovou rafináciou (As, Sb, Bi).



Princíp elektrolytickej rafinácie



Elektrolyt (typický): 40-50 g/L Cu, 170-200 g/L H₂SO₄, 10-20g/L Ni, až do 20g/L As a iné....

Teplota elektrolytu: 60-65°C.

Katóda je tvorená plechom z nehrdzavejúcej ocele.

Proces depozície Cu na katóde: 7-10 dní.

1. Kovy ušľachtilejšie ako meď (Au, Ag, Pt) a ťažkorozpustné (Pb) prechádzajú do anódového kalu.

Se a **Te** vo forme (zlúčenín) selenidov a teluridov medi tiež prechádzajú do kalu.

Zhromažďujú sa na dne elektrolyzéra v nerozpustnom kale.

2. Kovy menej ušľachtilé ako Cu sú v elektrolyte rozpustné ako Fe, Zn, Ni, Co a Mn.

Ni z elektrolytu sa získava kryštalizáciou ako síran nikelnatý.

3. skupina prvkov zahŕňa **nečistoty, ktorých potenciály sú blízko potenciálu medi ako As, Sb a Bi**. Tieto sa chovajú rozdielne. V závislosti od zloženia anódy a parametrov prechádzajú do kalu, alebo do elektrolytu.

Produkt: **Katódová meď (99,45 – 99,99 %Cu).**

Kontrolné otázky k 4. prednáške:

1. Akými vlastnosťami sa vyznačuje meď?
2. Aké známe zliatiny vytvára meď?
3. Kde sa ťaží najviac medenej rudy?
4. Aký je približný obsah medi v koncentrátoch?
5. Uvedte základné kroky výroby medi pyrometalurgickým spôsobom.
6. V akých peciach sa v súčasnosti najčastejšie realizuje koncentračné tavenie?
7. Kde postupuje medený kamienok na ďalšie spracovanie?
8. Aký produkt vzniká výsledkom ohňovej rafinácie medi?
9. Kde sa koncentrujú ušľachtilé kovy v procese elektrolytickej rafinácie medi?

5.

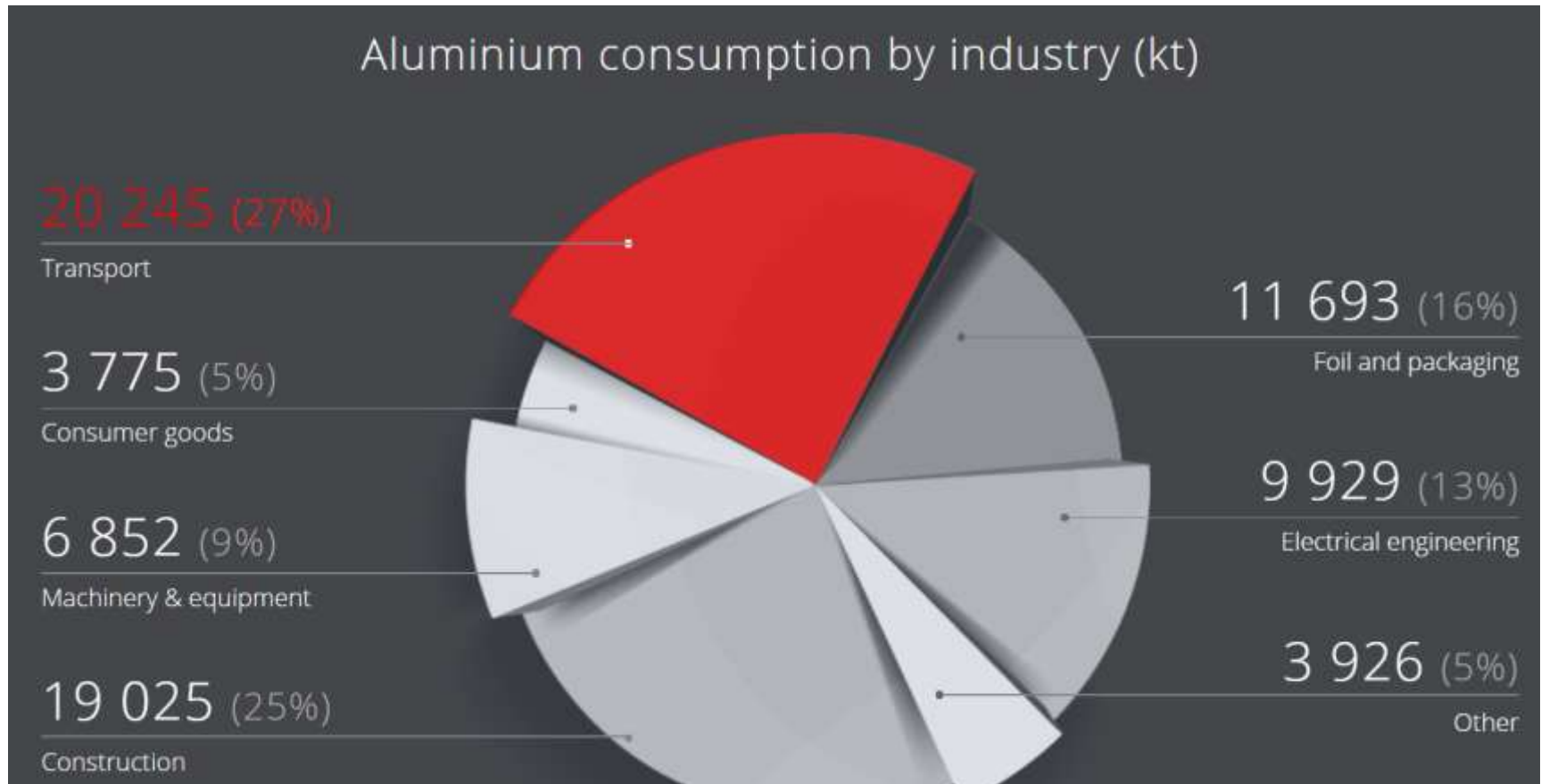
Výroba hliníka, vlastnosti a použití

Vlastnosti hliníka

Hustota (g.cm⁻³ pri 20 °C)	2.70
Teplota tavenia (°C)	660
Teplota varu (°C)	2467
Elektrická vodivosť pri 20°C	65%
Kryštalická mriežka	K 12

- Tretí najrozšírenejší prvok (7,3% podiel hmotnosti zemskej kôry).
- Objavený až na začiatku 19. st., priemyselne sa vyrába iba viac ako 100 rokov.
- Súčasná produkcia: **62 mil. ton (primárny hliník).**
- Priemysel hliníka: najmladší, ale najväčší z oblasti neželezných kovov.

Spotreba hliníka v jednotlivých sektoroch priemyslu



Zaujímavé údaje:

1913: výroba prvej Al fólie

1959: prvé nápojové plechovky z Al

Airbus A340 váži 90 000 kg a 2/3 použitých materiálov sú na báze Al.

Použitie Al v automobiloch

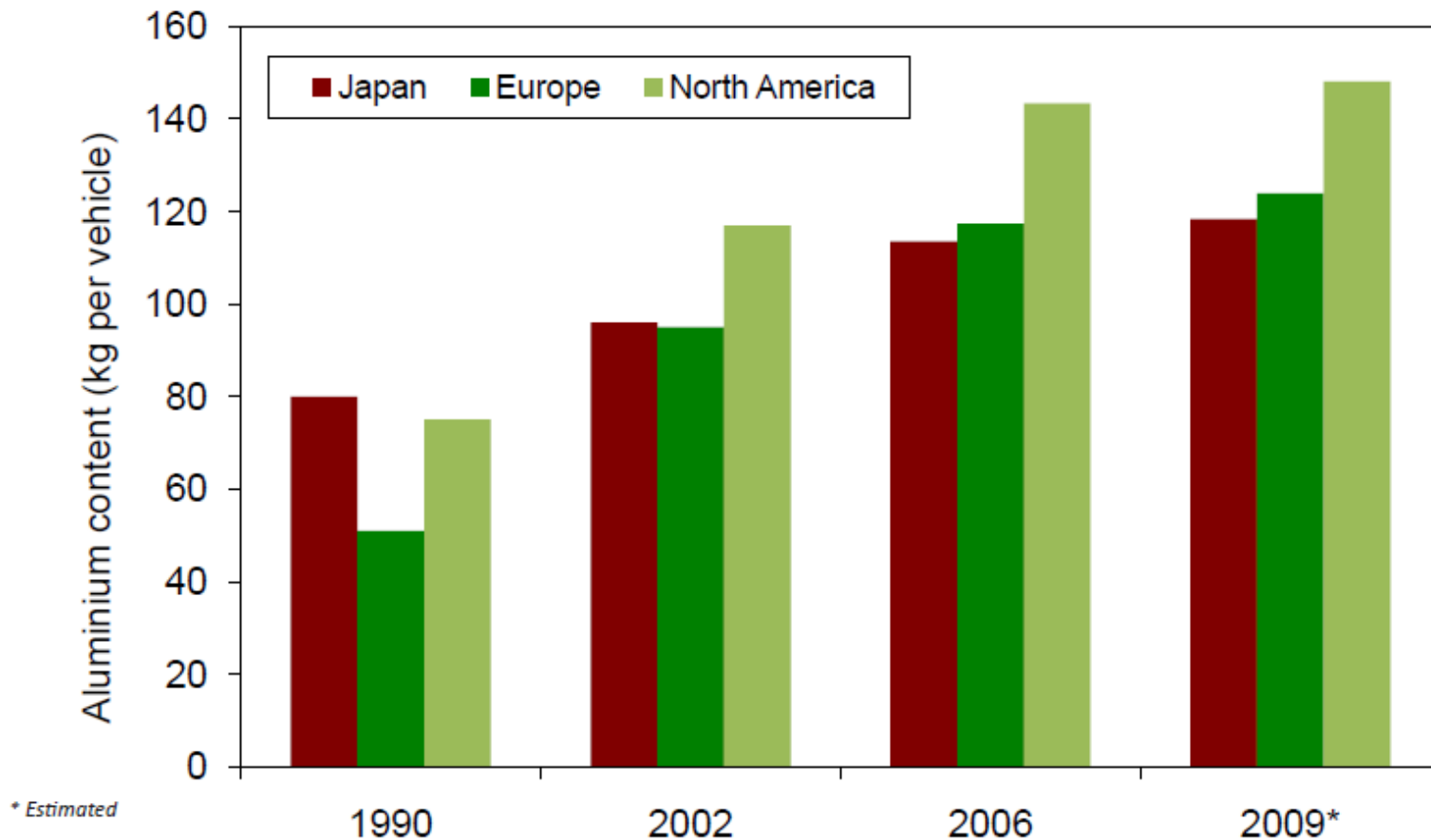
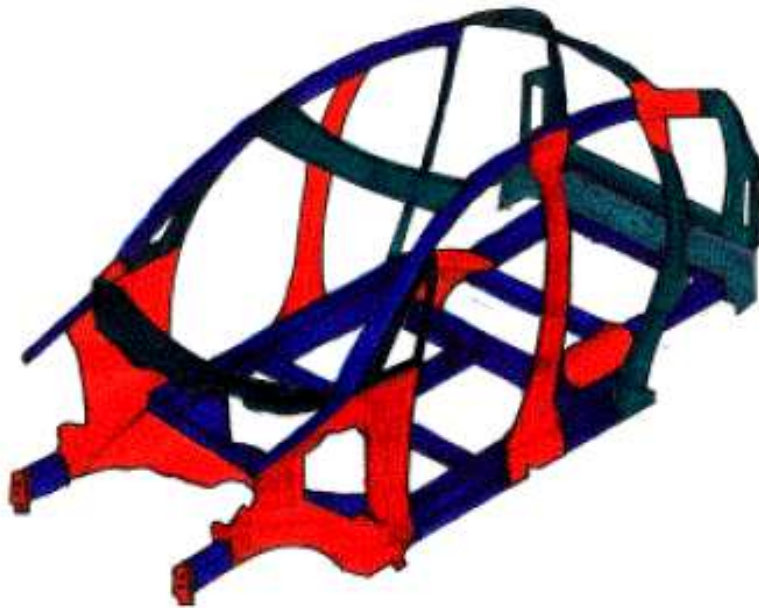


Figure 9: Average Aluminium Content in Vehicles for North America, Europe and Japan
(source: Ducker Research)

Použitie Al v automobiloch stúpa: 70-te roky: 35 kg v automobile, dnes 152 kg.
Predpoklad: v roku 2025 dosiahne obsah Al v automobile 250 kg.



Litý materiál 22% ●
Profily 16% ●
Plech 60% ●



V současnosti jsou to :

- skříně motorů,
- hlavy válců
- hnací komponenty
- kola aut, tlumiče
- části klimatizace
- hlavice řídicí páky
- hliníkové volanty
- články a svorky nápravy
- ve stále vzrůstajícím počtu také celé karoserie aut

Kostra Audi A2

Značky s vyšším podílem Al: **Audi A8, BMW, Mercedes-Benz, Porsche, Land Rover, Jaguar.**

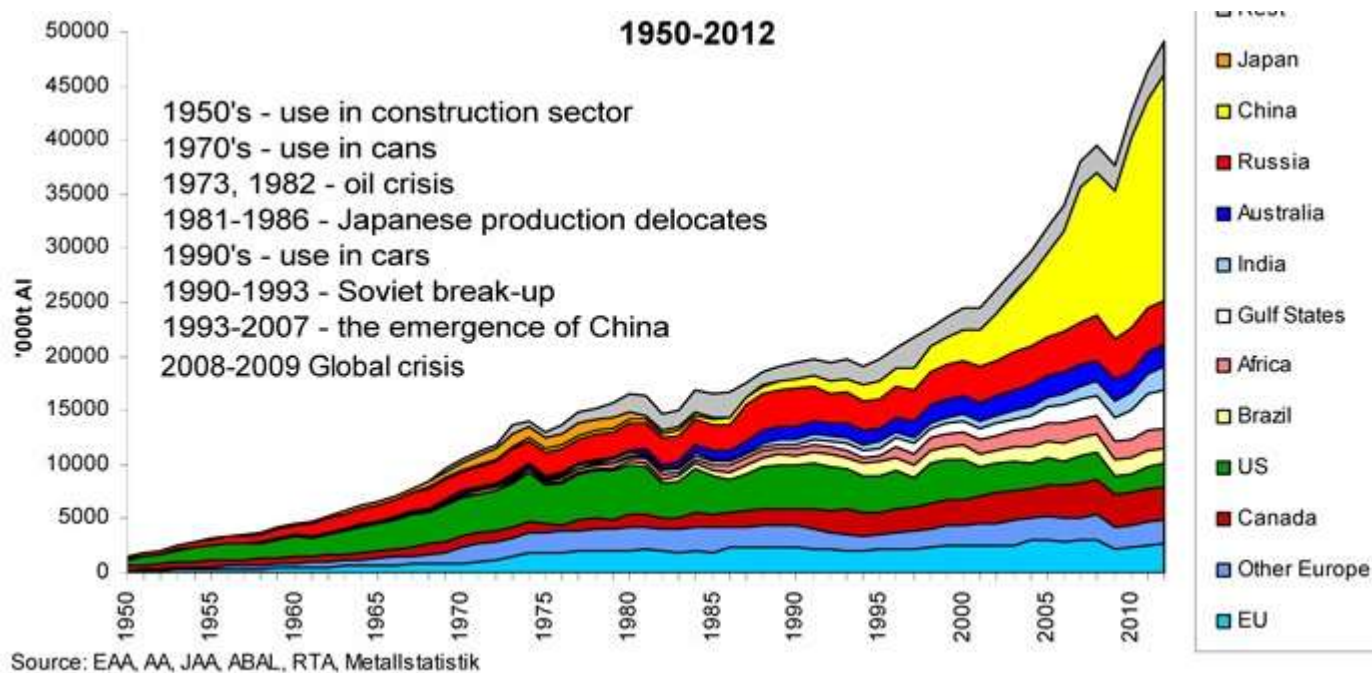
Použitie Al v stavebnom priemysle



Ing. arch. Ján Kaplický, obchodné centrum



Výroba primárneho hliníka v období 1950-2012



Hliník bude preferovaným kovom budúcich generácií.

Vstúpil do nového milénia s prívlastkom „kov tretieho tisícročia“.

Surovinové zdroje pre výrobu hliníka

Nevyskytuje sa v čistej forme, najčastejšie vo forme oxidickej

V prírode sa nachádza približne v 250 mineráloch.

Prehľad najbežnejších minerálov hliníka

Minerál	Chemický vzorec	Hmot. % Al_2O_3
korund	Al_2O_3	100
diaspor, boehmit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	85
gibbsit (hydrargilit)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	65.4
spinel	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$	71
kyanit, andaluzit, silamanit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	63
kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	39.5
alunit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$	37
nefelín	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	32.3-35.9
leucit	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	23.5
sericit	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38.4

Najvýznamnejšou ekonomicky využiteľnou rudou pre výrobu hliníka je bauxit.

Na výrobu 1 t Al sa použije 4 – 6 t bauxitu.

Slovo bauxit nezodpovedá špecifickému minerálu, ale hornine, ktorá je tvorená väčšinou z hydratovaných oxidov hliníka, hlavne gibbsitu, boehmitu a diasporu.



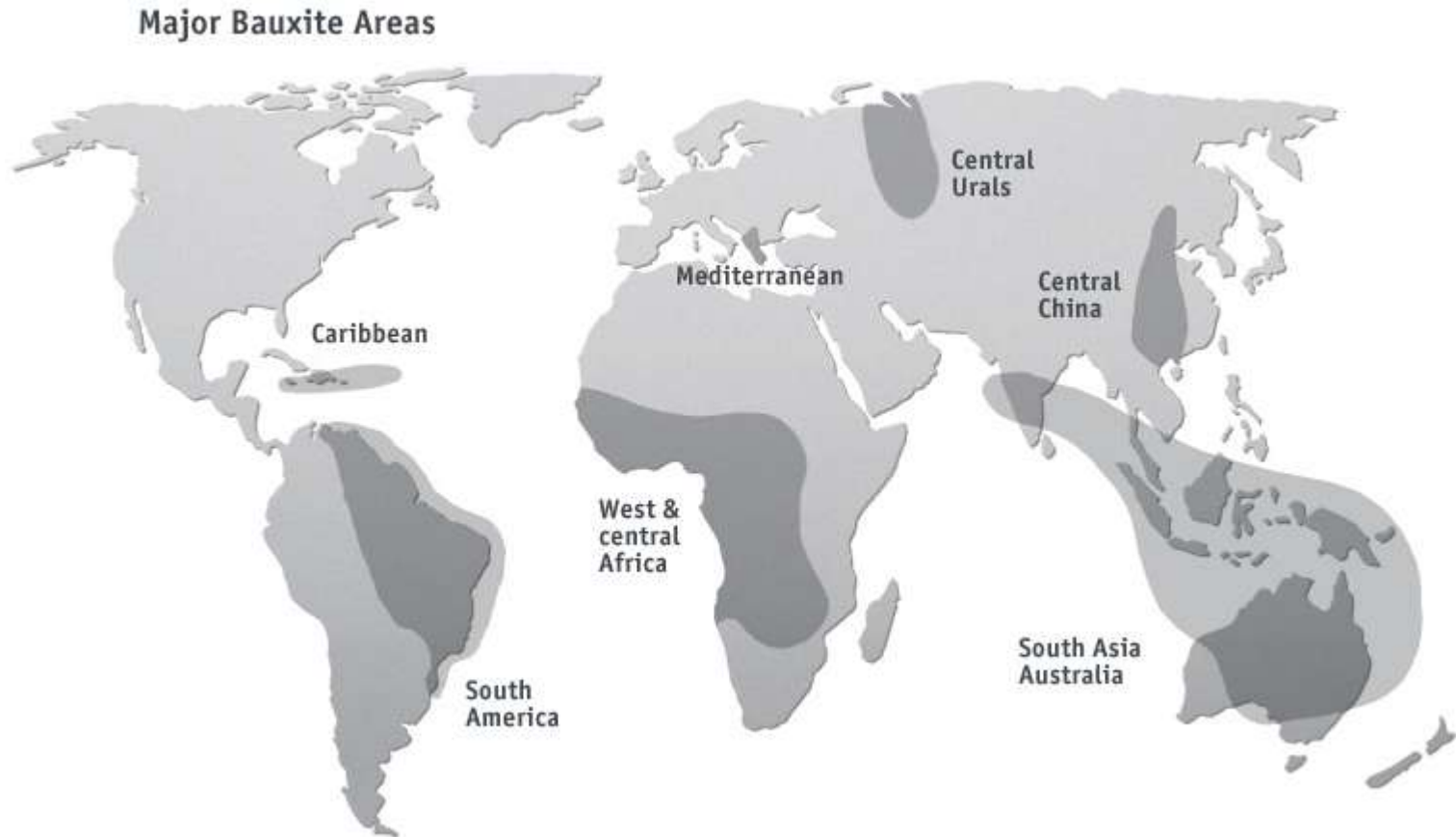
Nálezisko: Le Baux vo Francúzsku.

Tato hornina bola tvorená z 52% Al_2O_3 , 27 % Fe_2O_3 a 20.4 % H_2O .

Ťažba bauxitu: Austrália, Guinea, Jamajka, Brazília a Čína, Venezuela, India.

Výroba Al_2O_3 : USA, Jamajka, Rusko, Čína, Brazília, Venezuela, Surinam a India.

ŤAŽBA BAUXITU



Kvalita bauxitu – modul M: Al_2O_3/SiO_2

Farba bauxitov:

od červenej až k hnedej a sivej
(závisí od obsahu oxidov železa).

Kvalitné bauxity – modul: > 10

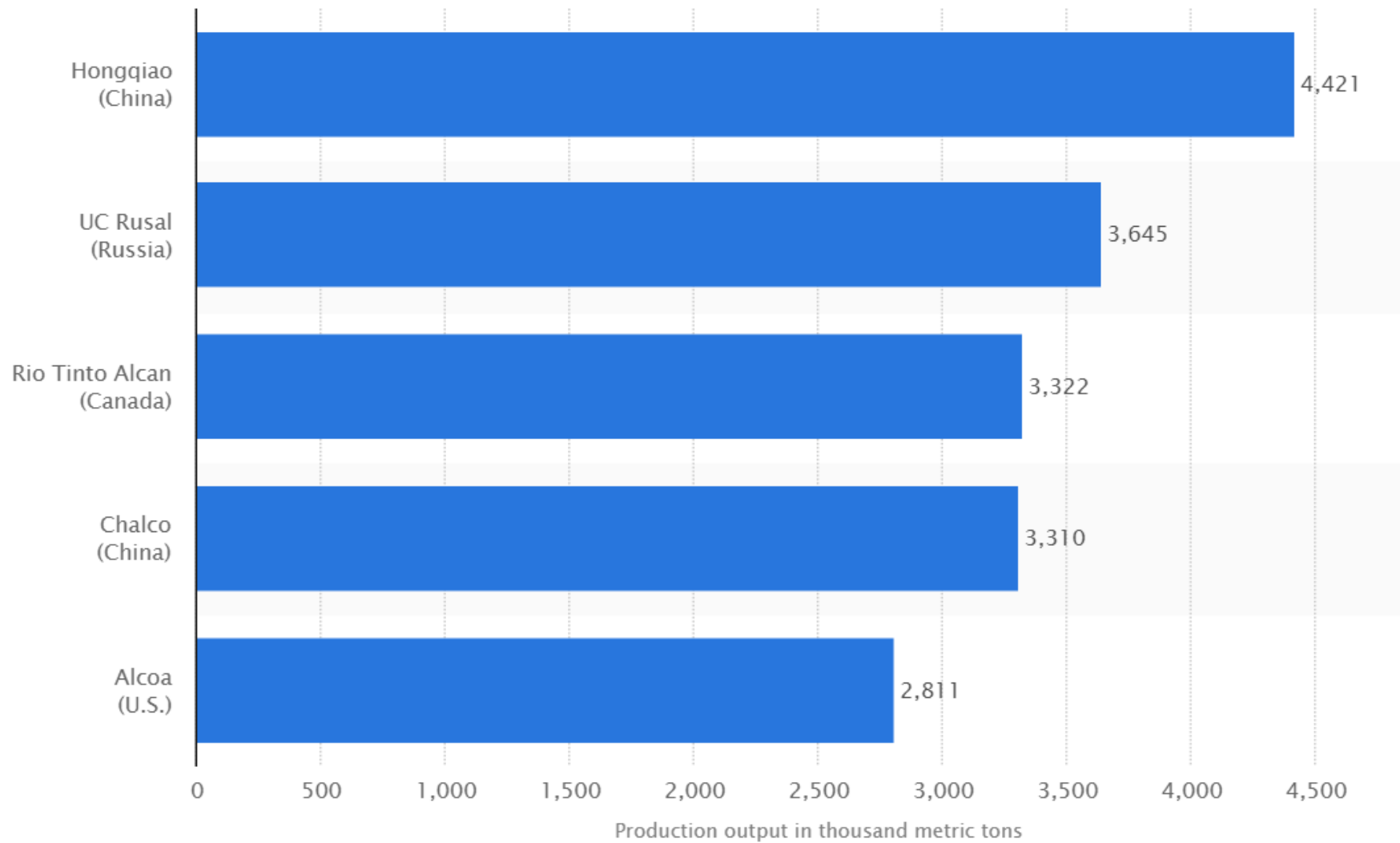
Nehodné: modul < M3

Výroba Al v jednotlivých krajinách v roku 2014

Rank ↕	Country/Region ↕	Aluminium production (thousands of tonnes) ↕
—	<i>World</i>	49,300 ^[1]
1	 People's Republic of China	23,300 ^[1]
2	 Russia	3,500 ^[1]
3	 Canada	2,940 ^[1]
4	 United Arab Emirates	2,400 ^[1]
5	 India	2,100 ^[1]
6	 United States	1,720 ^[1]
7	 Australia	1,680 ^[1]
8	 Norway	1,200 ^[1]
9	 Brazil	960 ^[1]
10	 Bahrain	930 ^[1]
11	 Iceland	810 ^[1]
12	 South Africa	735 ^[1]
13	 Qatar	610 ^[1]
14	 Mozambique	560 ^[1]
15	 Saudi Arabia	500 ^[1]
15	 Germany	500 ^[1]
17	 Argentina	425

Slovensko 30. miesto
160 tis. ton

Poradie najväčších výrobcov hliníka v roku 2015



Výroba hliníka

- energeticky extrémne náročná

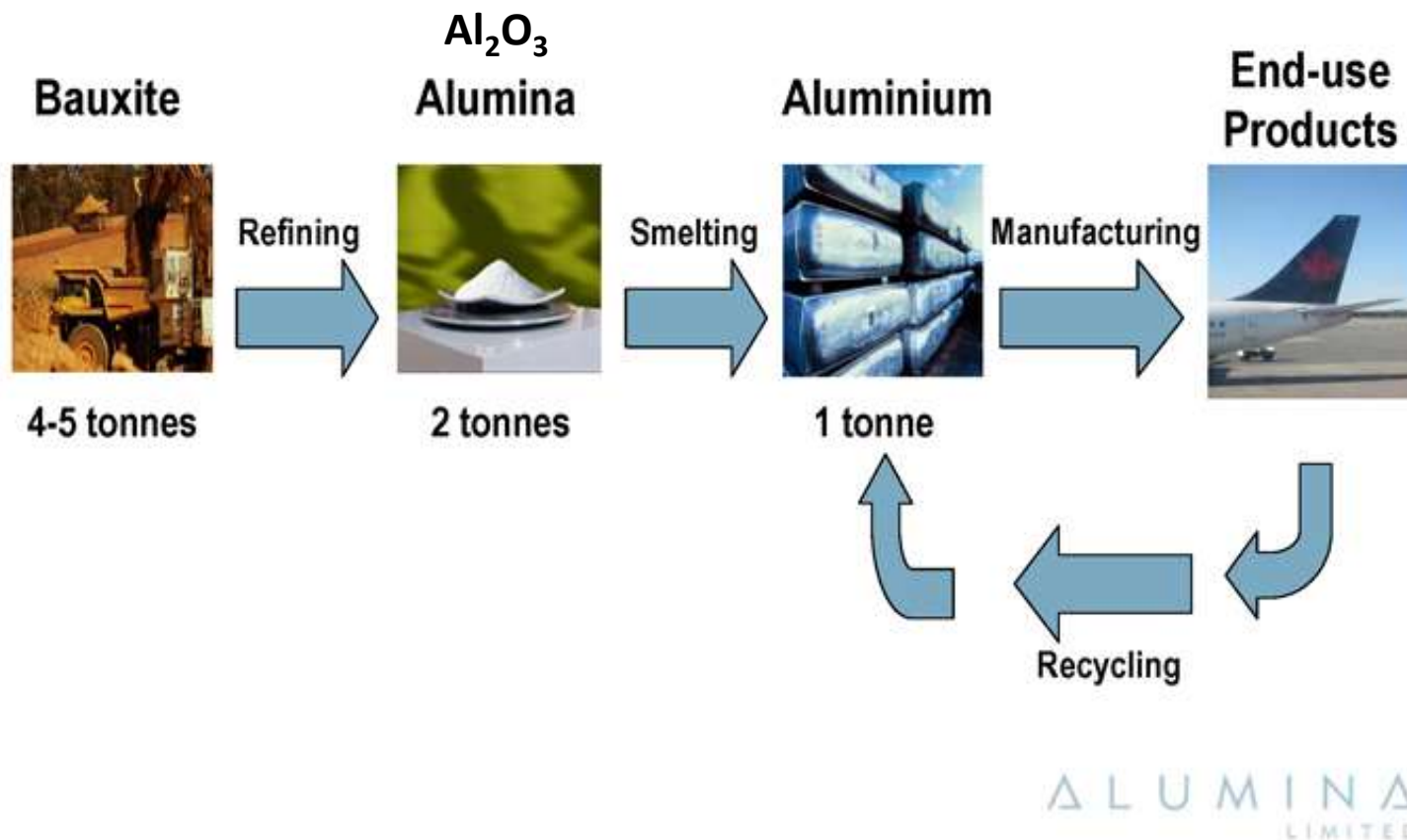
Výrobu hliníka možno rozdeliť do troch základných stupňov:

1. Ťažba bauxitov
2. Výroba Al_2O_3 - *Bayerov spôsob*
3. Elektrolýza

Najrozšírenejším a najekonomickejším spôsobom výroby Al_2O_3 je tzv. **Bayerov spôsob**.

Známy je aj spekací spôsob, ktorý je na ústupe.

Výrobný cyklus Al





Náčrt celkového postupu výroby Al

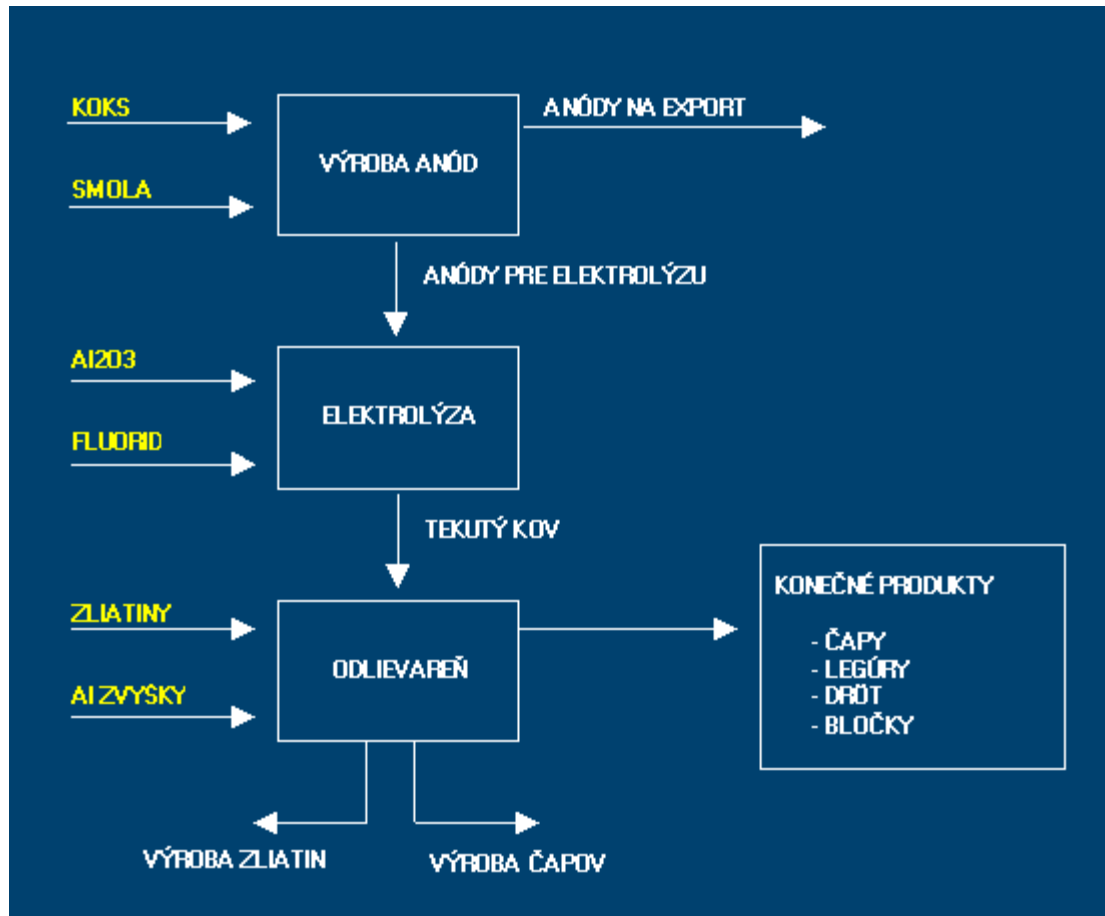


Schéma výrobného postupu v spoločnosti Slovalco v Žiari nad Hronom

Bayerova metóda výroby Al_2O_3

- Rozklad – lúhovanie oxidu hlinitého viazaného v bauxite.
- Oddeľovanie červeného kalu (nebezpečný odpad).
- Zrážanie hydroxidu hlinitého z hlinitanového roztoku.
- Odstraňovanie $\text{Al}(\text{OH})_3$ z ochladzujúceho sa presýteného hlinitanového roztoku.
- Odparovanie matečného roztoku.



Bayerovou metódou sa spracovávajú iba bauxity s malým obsahom SiO_2 : 3 – 5%.

Výroba Al_2O_3 – Bayerov spôsob

1. **Lúhovanie rozomletej rudy v roztoku NaOH (tlakové lúhovanie).** Hydratované oxidy hliníka, najmä gipsit a boehmit sú dobre rozpustné v horúcom roztoku hydroxidu sodného, zatiaľ čo ostatné oxidy sa buď nerozpúšťajú vôbec alebo len veľmi málo.



Po filtrácii sa získa hlinitanový roztok a tuhá fáza (**červený kal**). Kal po premytí končí na kalovom poli a spôsobuje ekologické problémy. Z hlinitanového roztoku, pri jeho chladnutí, precipituje hydroxid hlinitý vo forme bielej vločkovitej zrazeniny.

2. **Hydrolýza hlinitanu sodného a vznik kryštalického trihydrátu oxidu hlinitého:**



Ten po dôkladnom premytí postupuje na kalcináciu, kde sa pri teplote $1050\text{ }^\circ\text{C}$ hydroxid hlinitý rozloží na vodu a oxid hlinitý, presnejšie na gama - Al_2O_3 , ktorý sa na rozdiel od alfa - Al_2O_3 dobre rozpúšťa v kryolite. Roztok hydroxidu sodného sa recykluje a v niektorých prípadoch sa v ňom kumulujú stopové prvky, napríklad gálium, ktoré možno po nakoncentrovaní z roztoku získať.

3. **Kalcinácia:** Kryštály trihydrátu oxidu hlinitého sa filtrujú a **kalcinujú. Vzniká Al_2O_3 .**

Zlúčeniny, ktorý vznikli pri desilikácii sa neodstraňujú z autoklávu priamo, ale až po odstránení červeného kalu.

Kremičitý podiel sa odstraňuje z roztoku zrážaním vo forme sodnohlinitých hydrosilikátov. Tento proces sa nazýva desilikácia, prípadne niekedy preddesilikácia, ak sa realizuje ešte pred rozkladom v autokláve.



Červený kal sa oddeľuje usadzovaním, zahusťovaním a niekedy filtráciou.

Isté množstvo SiO_2 však stále ostáva v roztoku a znečisťuje ho.



KALOVÉ POLE

Kalové pole v Žiari nad Hronom má rozlohu 44 hektárov. Je na ňom 10 miliónov ton odpadu. Jeho výška je asi 43 metrov a celkový obvod asi tri kilometre. Kaly na ňom začali ukladať od roku 1954 až do roku 1997.

Elektrolýza - Hall Heroultov proces

vynájdený v roku 1886

Elektrolýza hliníku sa realizuje v elektrolyzných peciach, elektrolyzéroch, v ktorých sa nachádza **roztavený kryolit (Na_3AlF_6) ako hlavná zložka elektrolytu, pri teplote približne $960\text{ }^\circ\text{C}$.**

Zloženie: Na_3AlF_6 + 12.2 hm.% AlF_3 a 5 hm. % CaF_2 + 3hm.% Al_2O_3

Elektrolýzér:

uhlíková katóda izolovaná žiaruvzdornými tehliami a

uhlíková anóda zavesená na elektricky vodivom anódovom nosníku.

Elektrolýzéry sú sériovo spojené.

Elektrický prúd prechádza cez elektrolyt pri nízkom napätí, ale veľmi vysokých prúdoch. Normálne pecné napätia sa pohybujú 4 – 6 V a prúdové zaťaženia 30 000 do 300 000 A.

Do kúpeľa sa pravidelne pridáva oxid hlinitý, ktorý sa za daných podmienok v kryolite rozpúšťa, a následkom nastaveného napätia na elektrolyzéry sa rozkladá na kovový hliník klesajúci na dno ku katóde a kyslík, ktorý oxiduje uhlíkovou anódu.

Vplyvom jednosmerného prúdu dochádza k disociácii Al_2O_3 .

Roztavený hliník, ktorý je ťažší ako elektrolyt sa usadzuje na dne elektrolyzéra.

Roztavený hliník sa **periodicky odčerpáva do veľkých paniev** – a odtiaľ postupuje na výrobu zlievarenských bločkov alebo do udržiavacích pecí pre ďalšie zjemnenie či dolegovanie s inými kovmi (alebo oboje).

Primárny hliník vychádzajúci z pece **má čistotu približne 99.8%**.

Kyslík sa vylučuje na anóde, reaguje s uhlíkom a uvoľňuje **sa oxid uhličitý**, ktorý je hlavnou zložkou **anódových plynov**.

Neodmysliteľnou súčasťou **emisií sú aj zlúčeniny fluóru** vo forme tuhých častíc (NaF , AlF_3 a Na_3AlF_6), plynu (HF) a organických zložiek (CF_4 a C_2F_6).

Priemerná spotreba pri výrobe 1 kg Al: **13,5 kWh**
V roku 1950 sa spotrebovalo až **21 kWh**.

Proces tavenia je kontinuálny.

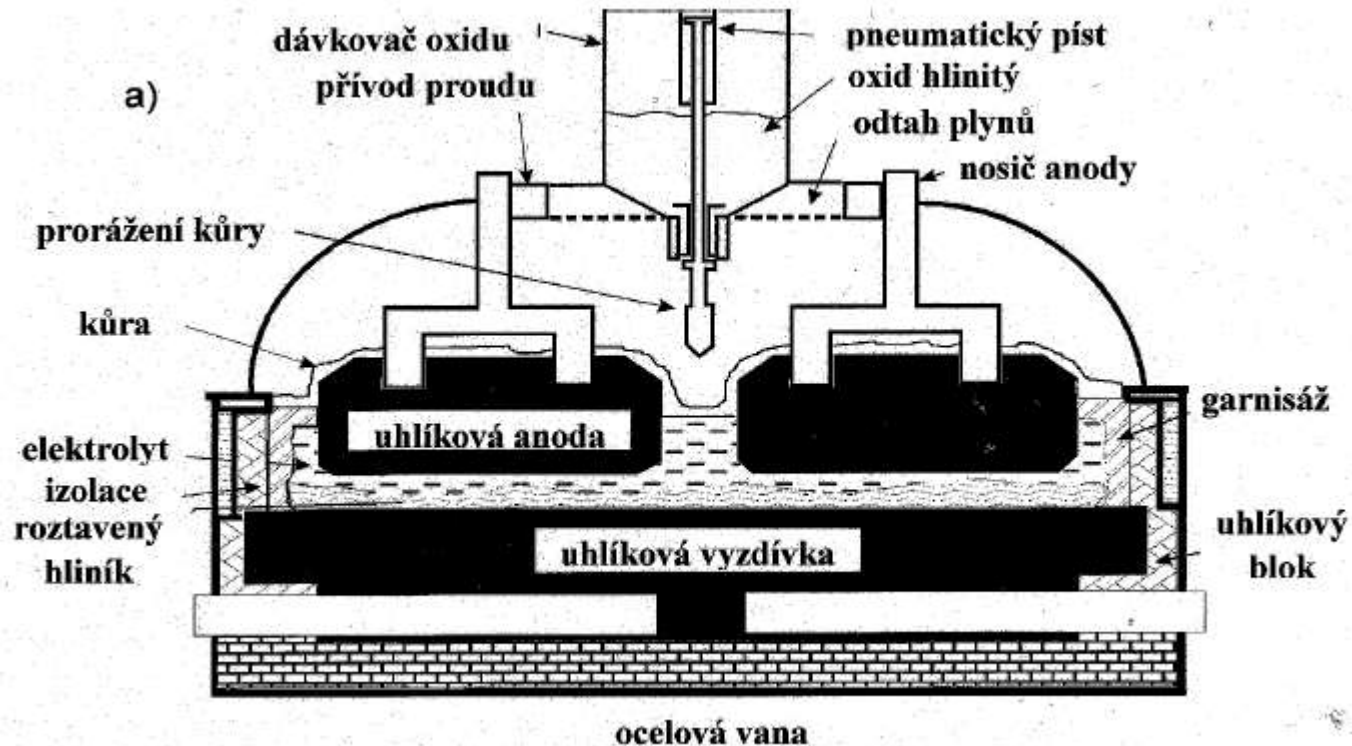
Oxid hlinitý sa pravidelne pridáva do elektrolytu.

Taviacu pec nemožno ľahko odstaviť a znovu spustiť.

Z času na čas, keď výmurovky jednotlivých vaní dosiahnu svoju životnosť sa vymieňajú.

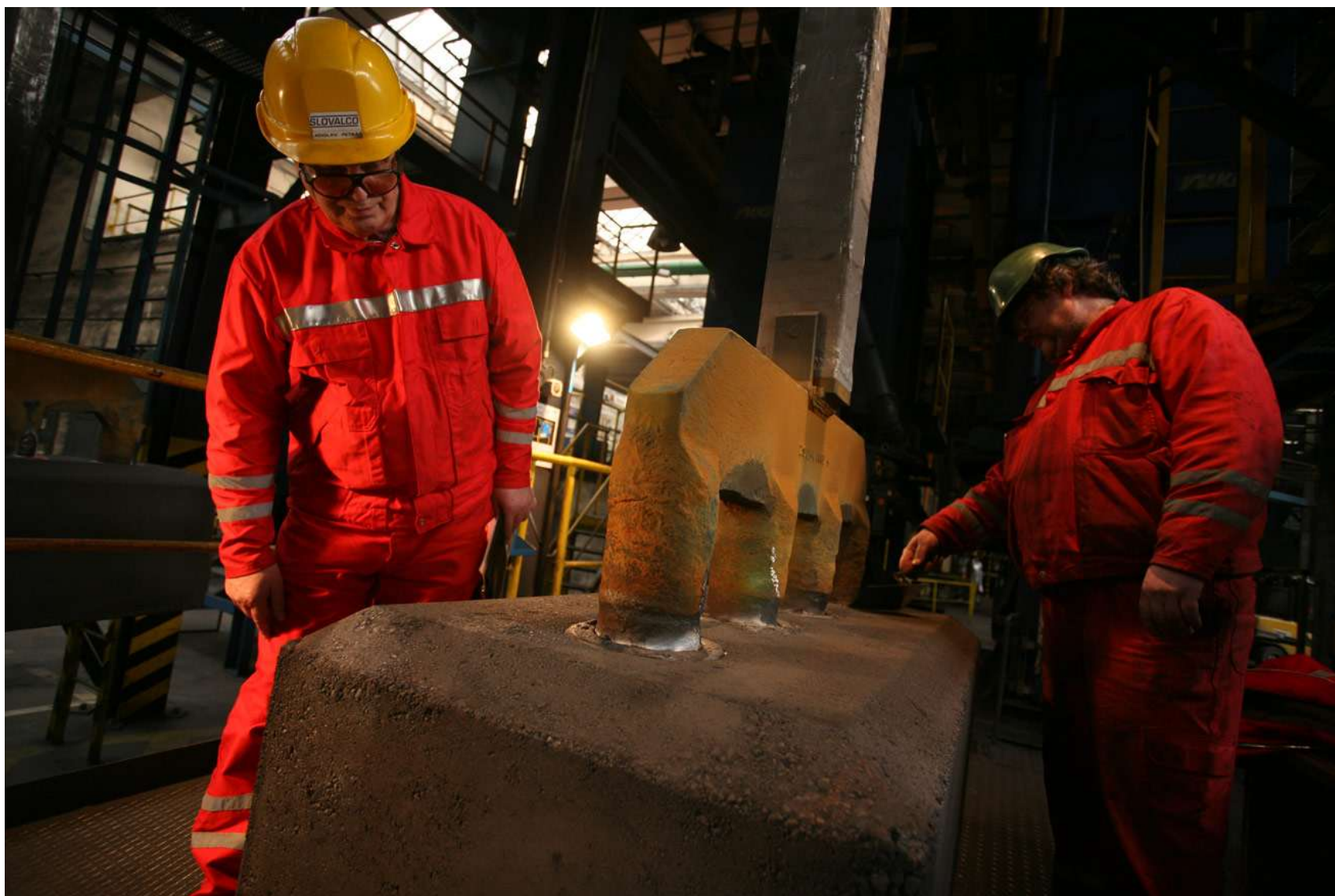
Na katóde: $\text{Al}^{+3} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

Na anóde: $\text{C}_{(\text{s})} + 2\text{O}^{2-}_{(\text{l})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$



Pravouhlá ocelová vaňa o dĺžke 9-14 m, šírke 3-4 m a výške 1-1,2 m, ktorá je zvnútra obložená žiaruvzdorným izolačným materiálom a uhlíkovou výmurovkou

Anódové bloky





Ekologická výroba hliníka - elektrolýzne
pece sú **uzatvorené a odsávané**

Slovalco: Denne sa odčerpá približne 2 tony Al (za 24 hod), 226 pecí v 2 sériách.



Tekutý hliník sa čerpá z pece do
panvy **čerpacím vozíkom**



Anodový blok sa spotrebuje za 28-29 dní,
Jeho výška je približne 60 cm.
2x15 anód na 1 pec



Pred ďalším spracovaním v odlievarni
- prelievanie kovu
do taviaco-ustaľovacej pece



Taviaco-ustaľovacia pec - dolegovanie
hliníka podľa požiadaviek zákazníka



Stará elektrolýza. Söderbergova pec



Prebíjanie kôry, dávkovanie oxidu hlinitého



História výroby Al na Slovensku:

1.1. 1951 založený závod na budúcu výrobu hliníka „**KOVOHUTY HRON**, n.p.“
v **Svätom Kríži nad Hronom**.

V r. 1954 „Kovohuty Hron“ boli premenované na „ZSNP, n. p“.

V r. 1955 „Svätý Kríž nad Hronom“ bol premenovaný na „Žiar nad Hronom“.

29. Augusta 1953 bol vyrobený prvý elektrolytický hliník.

V r. 1993 – založenie SLOVALCO, a.s.

Výroba Al_2O_3 v Žiari nad Hronom od roku 1957 do roku 1997

Ako príklad možno uviesť zloženie maďarského bauxitu z bane Halimba (1986):

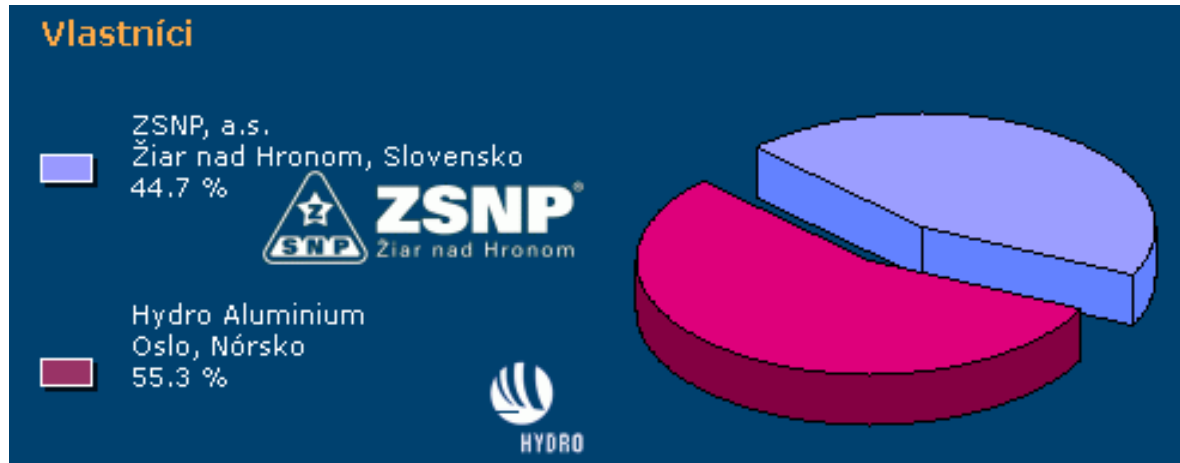
Oxid hlinitý	48,00%
Oxid kremičitý	9,60%
Oxid železitý	23,00%
Oxid vápenatý	0,90%
Oxid titaničitý	2,40%

Kremíkový modul: 5,00

Preto bola zavedená špekacia metóda výroby Al_2O_3 .

Od roku 1987 – výroba Al_2O_3 vysokotlakým lúhovaním.

Slovalco, a.s. Žiar nad Hronom



Čapy na prietlačné lisovanie



Vopred vypálené anódy

Výroba Al v Žiari nad Hronom

Söderbergova technológia – 43 rokov: vysoké objemy dechtov a fluóru

V r. 1985 bolo prijaté rozhodnutie vlády ČSSR o „Modernizácii výroby hliníka“.
V r. 1986 podpísaná zmluva s dodávateľom – nórskou firmou.

Nová elektrolýza – do prevádzky v decembri 1995

(financovanie: Európska banka pre obnovu a rozvoj a Hydroaluminium – stali sa aj akcionármi novej spoločnosti [SLOVALCO – vznik 7.6.1993](#))

Nová technológia výroby hliníka v uzatvorených elektrolýzách s vopred vypálenými anódami a s komplexným čistením plynov umožnila zlepšenie emisnej a imisnej situácie, najmä čo sa týka emisií **fluóru a **dechtu**.**

		2001	2002	2003	2004	2005
Výroba hliníka	t/rok	140 119	143 060	160 156	181 318	176 895
Prúdová účinnosť	%	94,46	94,6	94,04	93,12	94,14
Spotreba el. en.	kWh/t	13 151	13 239	13 365	13 337	13 520
Čapy	t/rok	95 066	95 699	110 752	130 664	125 923
Prim. zliev. zliatiny	t/rok	38 720	47 361	49 355	50 562	50 972
Drôt	t/rok	---	---	---	---	---
Tekutý kov	t/rok	998	1001	996	1000	999,5

Kontrolné otázky k 5. prednáške:

1. Z akej rudy sa získava hliník?
2. Kde našiel najväčšie uplatnenie hliník?
3. Čím je určená kvalita bauxitu?
4. Aké sú základné kroky výroby hliníka?
5. V akom médiu sa lúhuje pomletý bauxit v procese Bayerovej metódy výroby oxidu hlinitého?
6. Kde postupuje vyrobený oxid hlinitý pri výrobe hliníka?
7. Čo je hlavná zložka elektrolytu pri výrobe hliníka Hall Heroultovým procesom?
8. V akej spoločnosti na Slovensku sa vyrába hliník?
9. Akú čistotu dosahuje primárny hliník?

6.

Výroba kovov hydrometalurgickým postupom

- Druhy lúhovania.
- Termodynamické štúdium heterogénnych systémov vo vodnom prostredí.
- Spôsoby získavania kovov z roztokov.

Hydrometalurgické postupy výroby kovov

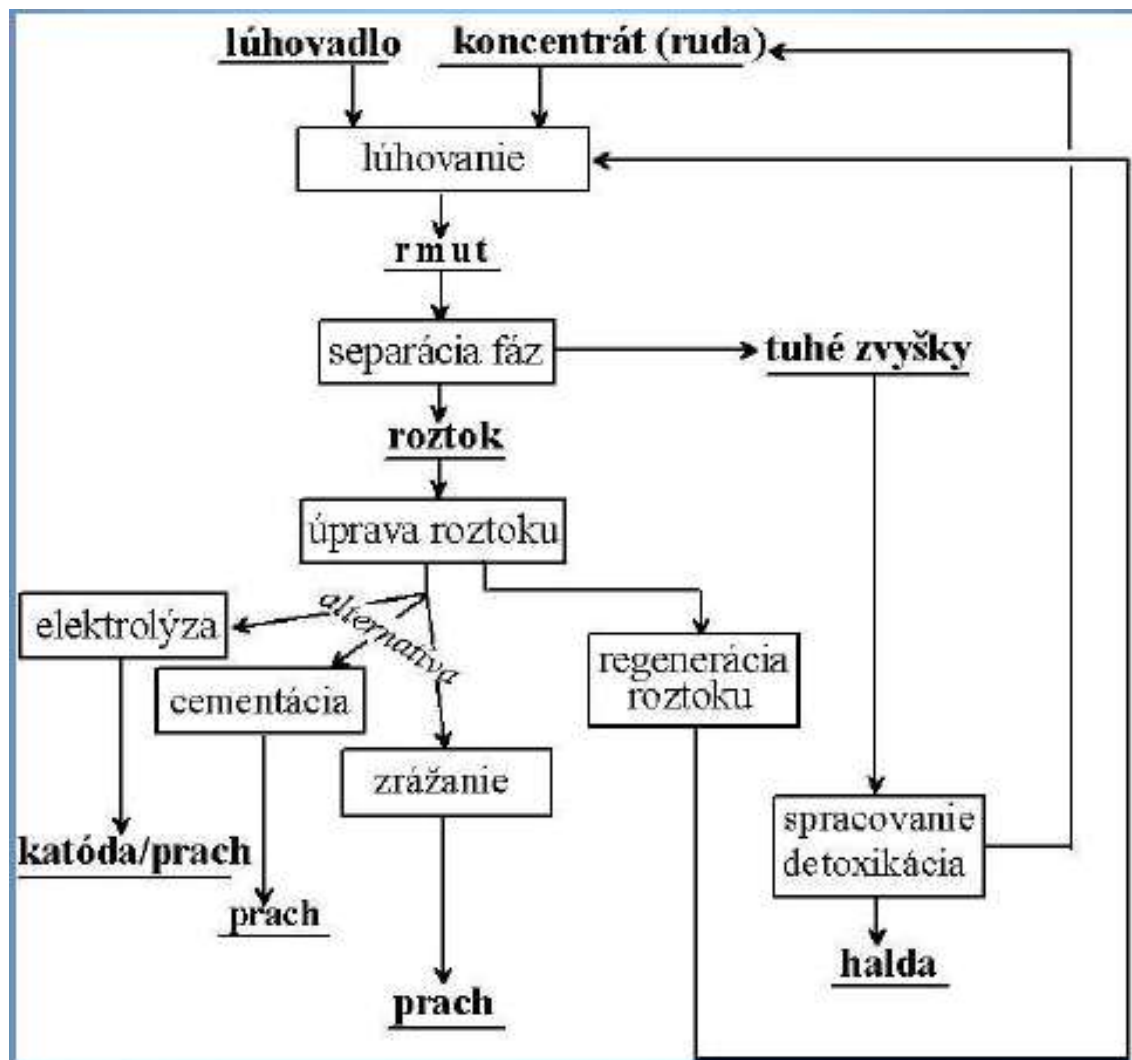
1. Prevod kovu alebo kovov z rudy alebo koncentrátu do vodného roztoku – proces známy ako lúhovanie.
2. Selektívne získavanie kovu (úžitkovej zložky) z roztoku

Kov sa vylúči z roztoku v kovovej forme alebo vo forme chemickej zlúčeniny.

Pôvod hydrometalurgie – 16. st., hlavný rozvoj nastal v 20. st. stimulovaný požiadavkou na získavanie zlata z chudobných rúd.

V súčasnosti – široká aplikácia hydrometalurgie – výroba viac ako 70 kovov.
Zlato, striebro, [zinok](#), urán, oxid hlinitý, ale aj meď, vzácne kovy.

Lúhovacie činidlá: voda, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , Na_2CO_3 , NaCl , NaCN , NH_4OH a iné.



Všeobecná schéma hydrometalurgického procesu

LŪŽENEC : pevný podiel po lúhovaní suroviny

VÝLUH : kvapalná fáza po lúhovaní a odseparovaní lúženca

Roztok (lúhovacie činidlo) + koncentrát = **rmut**

Hydrometalurgicky postup (všeobecne):

- **Príprava materiálu na lúhovanie:**

a) mechanická úprava (drvenie a mletie), b) chemická úprava (praženie)

- **Lúhovanie:** prevod kovu z východiskovej suroviny do roztoku

- **Oddelenie tuhej a kvapalnej fázy**

(usadzovanie, filtrácia, odstredovanie)

- **Príprava roztokov na vylúčenie čistých zlúčenín a kovov**

(napr. čistenie roztoku od primiešanií vylučovaním málo rozpustných zrazenín, sorpcia, extrakcia, nakoncentrovanie záujmovej zložky odparovaním atď.)

- **Vylučovanie čistých zlúčenín alebo kovov z roztoku**

napr. metódami kryštalizácie, redukciou plynmi, cementáciou a elektrolýzou.

Pyrometalurgia:

- najmä pre spracovanie bohatých sulfidických rúd

Hydrometalurgia:

- pre chudobnejšie a komplexnejšie rudy neželezných kovov

Hydrometalurgické postupy:

Prebiehajú pri relatívne nízkych teplotách: do približne 200°C.

Lúhovanie za normálnych podmienok: do 100°C a celkovom tlaku do 0,1 MPa:

- oxidačné
- neoxidačné

Pre lúhovanie pri vyšších teplotách a tlakoch sa používa zariadenie – autokláv.

Typ lúhovania: závisí od chemickej podstaty minerálu v koncentráte.



Autokláv- uzatvorené lúhovacie nádrže na lúhovanie pod tlakom

Autokláv na lúhovanie pod tlakom pri súčasnom zahrievaní môže byť :

- 1) **Horizontálny** - s povrchovým zahrievaním a mechanickým miešaním
- 2) **Vertikálny** - s vnútorným ohrevom suchou parou, ktorou sa rmut súčasne aj premiešava. Tlak suchej pary je 1,2 až 1,5 MPa.

Lúhovanie:

- neutrálne
- roztokmi kyselín
- roztokmi zásad
- biolúhovanie

Biologické lúhovanie:

Pri prevodu kovu do roztokov sa okrem chemických činidiel zúčastňujú **i mikroorganizmy**

V hydrometalurgii sulfidov majú hlavný význam *acidithiobacillus*.

Voľba lúhovacieho činidla:

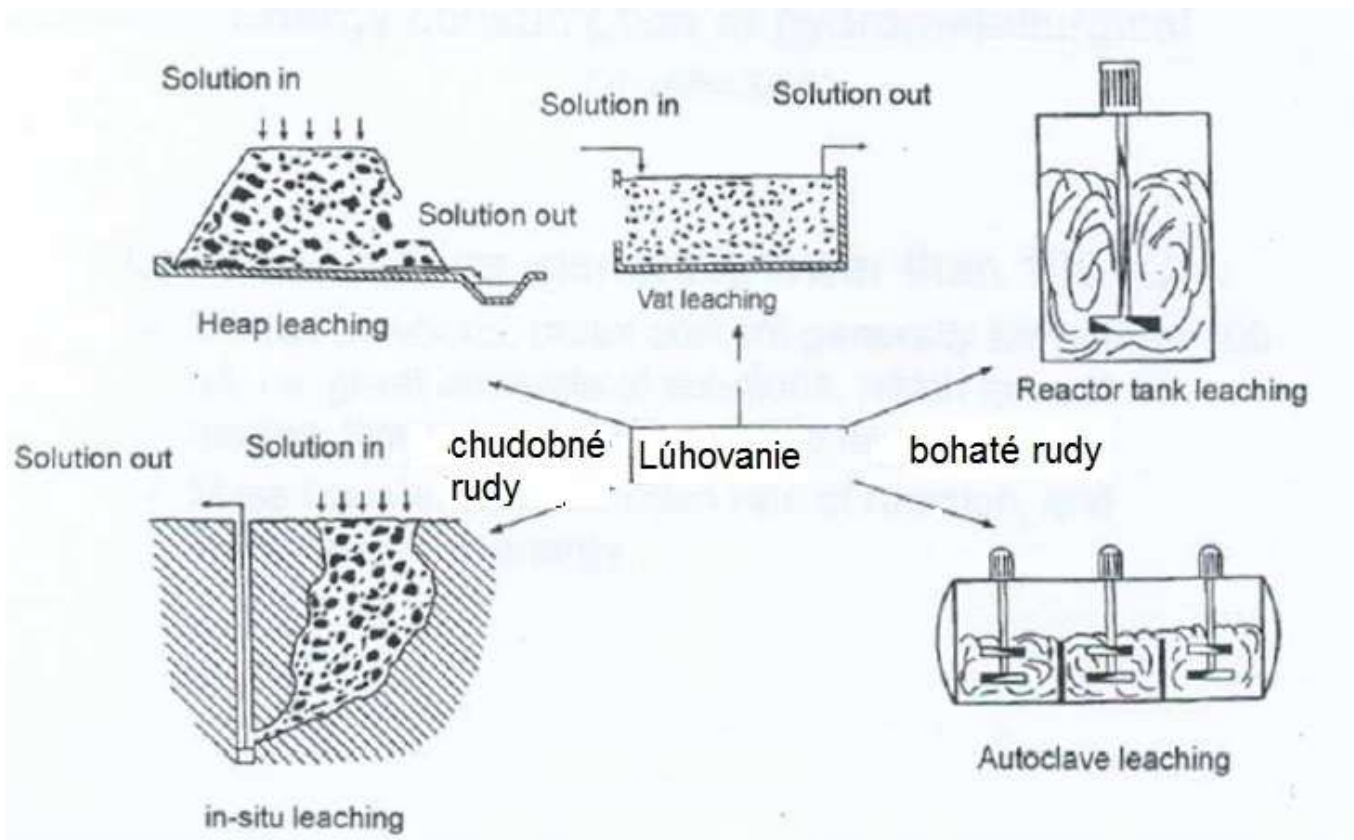
- 1) Chemický a fyzikálny charakter materiálu, ktorý sa má lúhovať
- 2) Cena lúhovacieho činidla
- 3) Korózne pôsobenie lúhovacieho činidla
- 4) **Selektivita** pre požadovanú zložku, ktorá sa má lúhovať
- 5) Možnosť regenerácie

Druhy lúhovania, lúhovanie podľa obsahu vyťaženej rudy



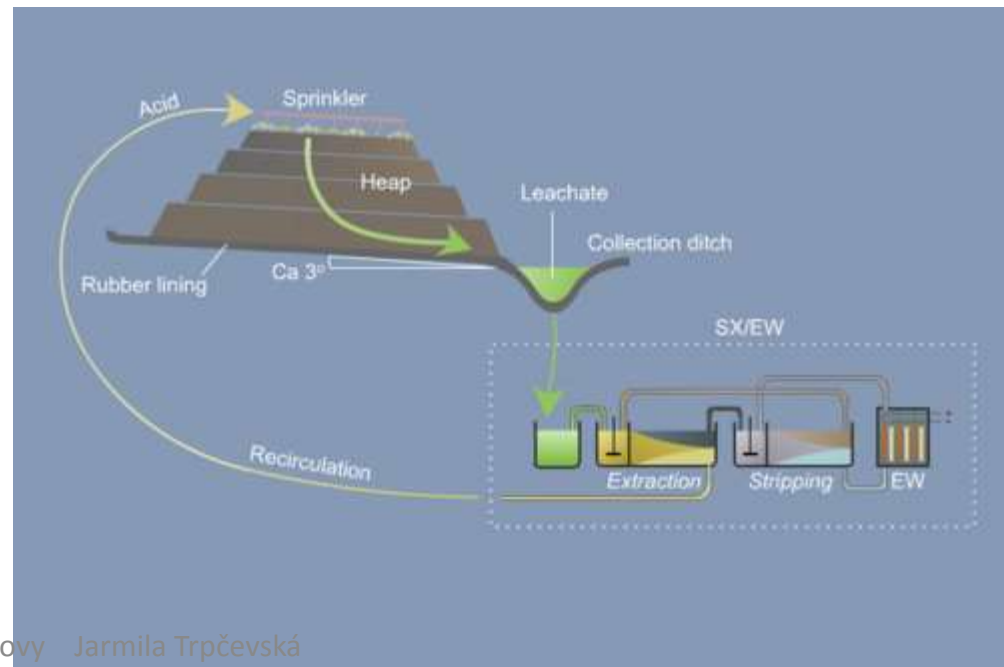
<u>číslo</u>	<u>spôsob lúhovania</u>	<u>% Me</u>	<u>H₂SO₄ [g/l]</u>	<u>doba lúhovania</u>	<u>minerál v tonách</u>	<u>koncentrácia kovu v roztoku po L [g/l]</u>
1.	In situ	0,5-1,0	1-5	5-25 rokov	4.10 ⁶	1-2
2.	L na <u>halde</u>	0,2-1	1-5	3-30 rokov	5.10 ⁶	1-2
3.	L na <u>kope</u>	0,5-1	2-10	4-6 mesiacov	10 ⁵	2-5
4.	Vat L v <u>košoch</u>	1-2	50-100	5-10 dní	10-120	30-40
5.	L v <u>nádobách</u>	20-30	50-100	2-5 hod.	350	30-50

Druhy lúhovania

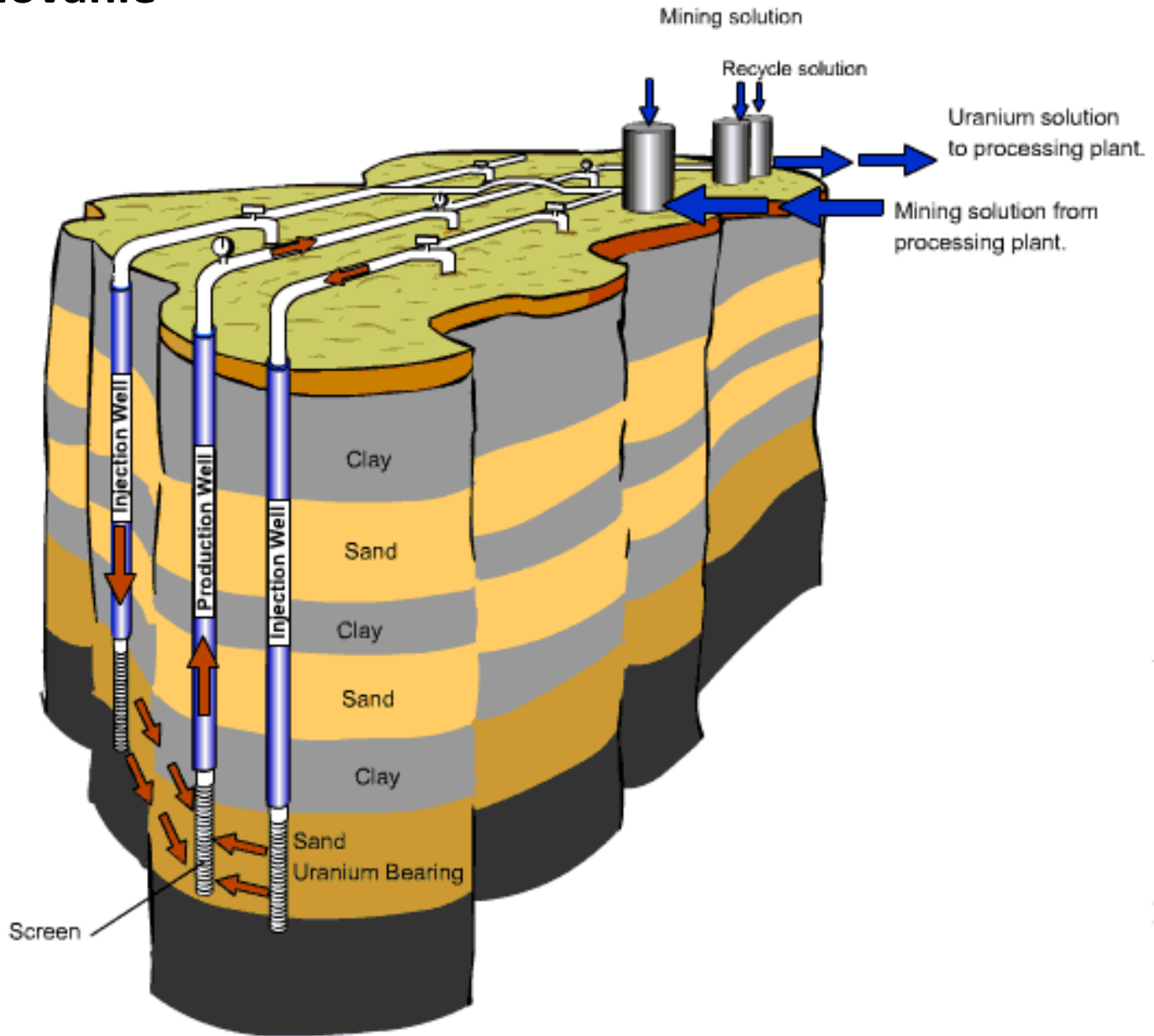




Lúhovanie na halde „Heap leaching“ (angl.)

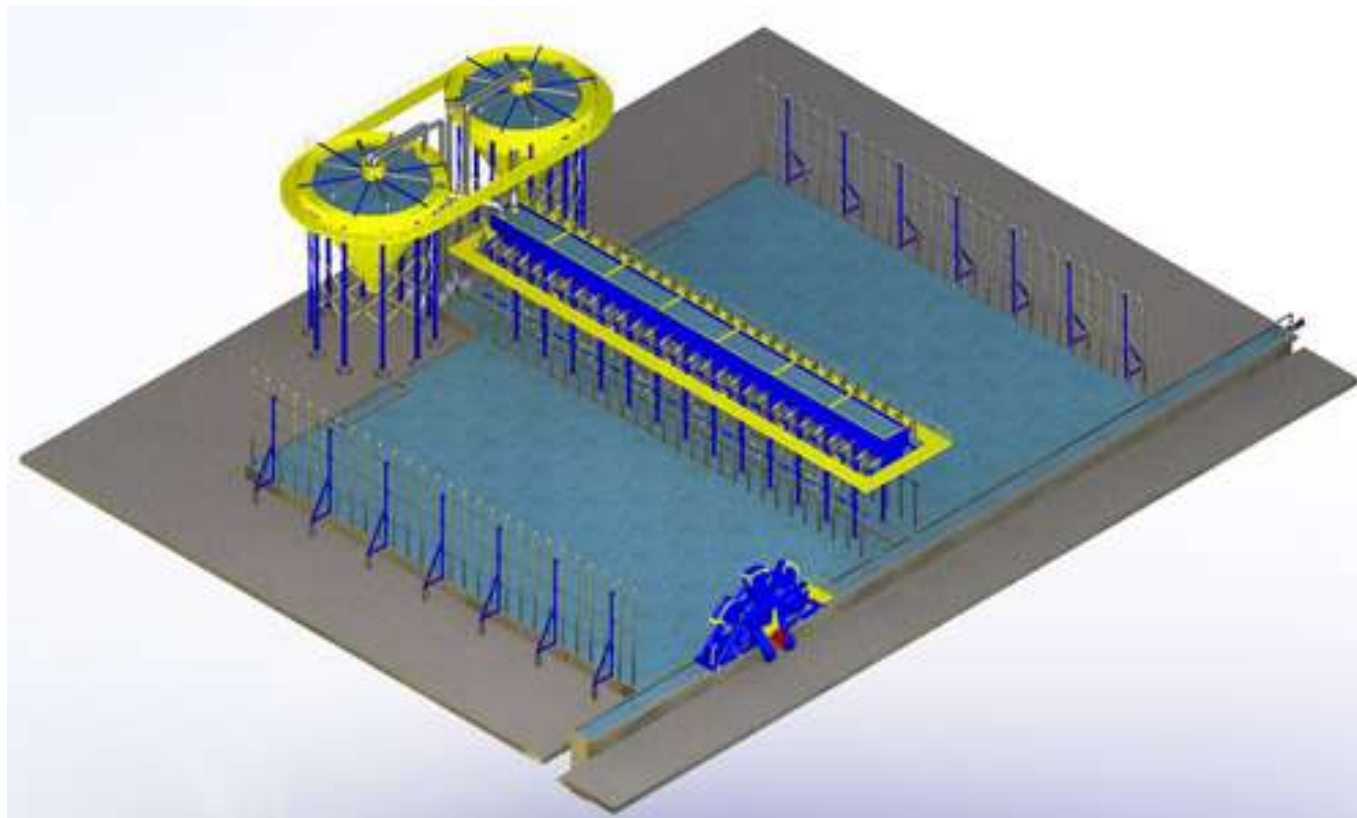


In situ lúhovanie



Lúhovanie v košoch

„VAT LEACHING“ (angl.)



Lúhovanie v nádobách



Jedným z najdôležitejších faktorov hydrometalurgických procesov je **kinetika lúhovania**.

Rýchlosť vylúhovania je určovaná **podmienkami rozpúšťania** jednej alebo viac zložiek v **heterogénnej sústave**, predstavovanej roztokom a pevnou látkou.

Rýchlosť rozpúšťania závisí od:

- 1) koncentrácie rozpúšťadla
- 2) Koncentrácie oxidačného činidla v prípade jeho použitia
- 3) Teploty
- 4) podmienok a rýchlosti miešania, t.j. podmienok dodávania čerstvého roztoku
- 5) veľkosti povrchu tuhej fázy
- 6) pomeru množstva kvapalnej a pevnej fázy K:P
- 7) prítomnosti hydrofilných a hydrofóbných látok
- 8) zloženia a štruktúry kryštálovej mriežky nerastov

Lúhovanie je **heterogénny proces**, pozostávajúci z niekoľkých štádií:

1. difúzia reaktantu cez tuhú látku alebo medznú vrstvu kvapaliny (koncentrácia nasýteného roztoku) k reakčnému povrchu
2. chemická reakcia
3. difúzia rozpustných produktov smerom od reakčného povrchu

Jeden z týchto krokov je najpomalší, ním je daná výsledná rýchlosť reakcie a preto sa nazýva *rýchlosť určujúcim krokom*.

Proces kontrolovaný difúziou

Je to prípad, keď rýchlosť chemickej reakcie na reakčnom povrchu je oveľa vyššia než rýchlosť difúzie reaktantov k povrchu.

- *silná závislosť od rýchlosti miešania, pokiaľ miešanie ovplyvní zníženie hrúbky hraničnej vrstvy*
- *slabá závislosť od teploty, pokiaľ rýchlosť difúzie je málo ovplyvňovaná teplotou.*

Proces kontrolovaný chemickou reakciou

Rýchlosť chemickej reakcie je oveľa pomalšia než rýchlosť difúzie reaktantov k reakčnému povrchu.

- *nezávisí od rýchlosti miešania,*
- *silne závisí od teploty, keďže rýchlosť chemickej reakcie sa exponenciálne zvyšuje s teplotou.*

Termodynamické štúdium heterogénnych systémov vo vodnom prostredí

- **výpočet podmienok chemickej rovnováhy** medzi látkami, ktoré môžu byť v (s), (l) alebo (g) stave.

Najpoužívanejšie je zobrazovanie pomocou tzv. „potenciál – pH“ alebo „E – pH“ diagramov.

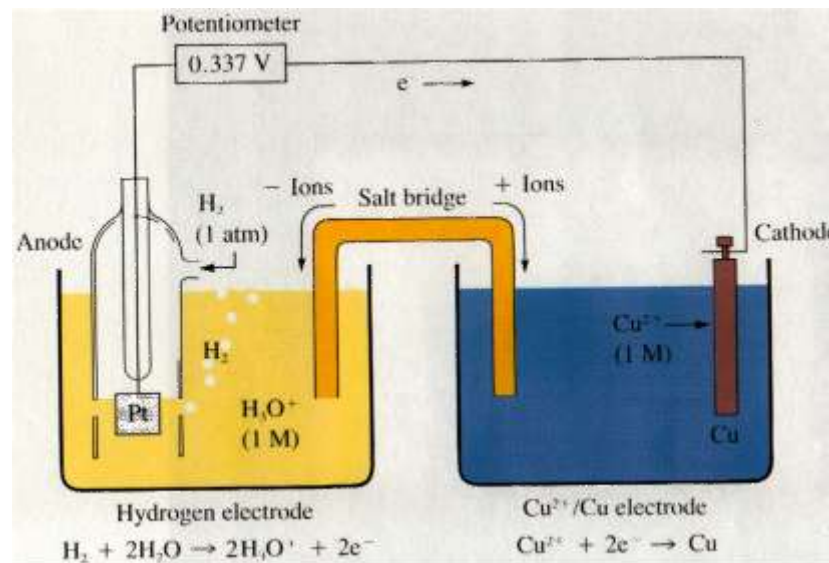
- **predikciou podmienok vhodných na rozpúšťanie minerálu.**
- **oblasti stability jednotlivých látok (zlúčenín) v sledovanom systéme** pri teplote okolia a normálnom tlaku.

Elektródový potenciál

Absolútne hodnoty potenciálov nemožno merať.

Štandardný elektródový potenciál E° je hodnota potenciálu elektródy určitého kovu ponoreného do roztoku jeho soli za štandardných podmienok (101 325 Pa, 25 °C a koncentrácii iónov v roztoku 1 mol/dm³).

Hodnota E° určuje schopnosť kovu prechádzať do iónového stavu v elektrolyte, na základe čoho sa dá predpokladať **chemická aktivita daného kovu v roztokoch**.



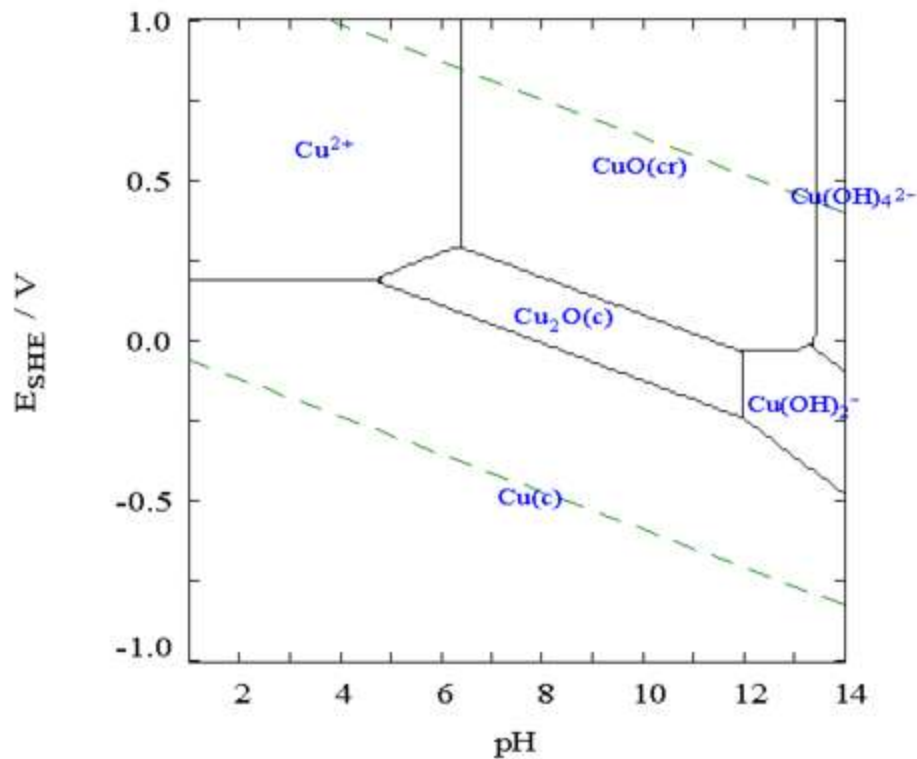
Elektródový potenciál medenej elektródy

Tabulka I.a: Standardní redoxní potenciály vybraných kovů

Redoxní pár	[V]	Redoxní pár	[V]
$\text{Li}^+/\text{Li (s)}$	-3,04	$\text{Co}^{2+}/\text{Co (s)}$	-0,28
$\text{K}^+/\text{K (s)}$	-2,92	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni (s)}$	-0,25
$\text{Na}^+/\text{Na (s)}$	-2,71	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn (s)}$	-0,14
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca (s)}$	-2,50	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb (s)}$	-0,13
$\text{Al}^{3+}/\text{Al (s)}$	-1,66	$2\text{H}^+/\text{H}_2 \text{ (g)}$	+0,00
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn (s)}$	-1,18	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn (s)}$	-0,76	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu (s)}$	+0,34
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr (s)}$	-0,74	$\text{Ag}^+/\text{Ag (s)}$	+0,80
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe (s)}$	-0,44	$\text{Pt}^+/\text{Pt (s)}$	+1,19
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd (s)}$	-0,40	$\text{Cl}_2/2\text{Cl (g)}$	+1,36
$\text{Tl}^+/\text{Tl (s)}$	-0,34	$\text{Au}^+/\text{Au (s)}$	+1,50

Čím negativnější je hodnota standardního potenciálu daného kovu, tím větší je jeho tendence přecházet do roztoku v podobě kationů. Z uvedeného vyplývá, že kov s negativnějším potenciálem, (méně ušlechtilý) redukuje z roztoku ióny kovu s pozitivnějším potenciálem (ušlechtilejšího) a přitom se sám oxiduje a přechází do roztoku jako kation.

$$[\text{Cu}^{+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ } \mu\text{M}$$



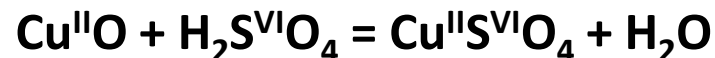
Čiarkovane je vyznačená oblasť stability vody

Pri pozitívnejšom potenciáli než horná hranica , má voda tendenciu rozložiť sa za vzniku kyslíka.

Pri potenciáli zápornejšom než spodná hranica sa voda rozkladá za vzniku vodíka

t= 25°C

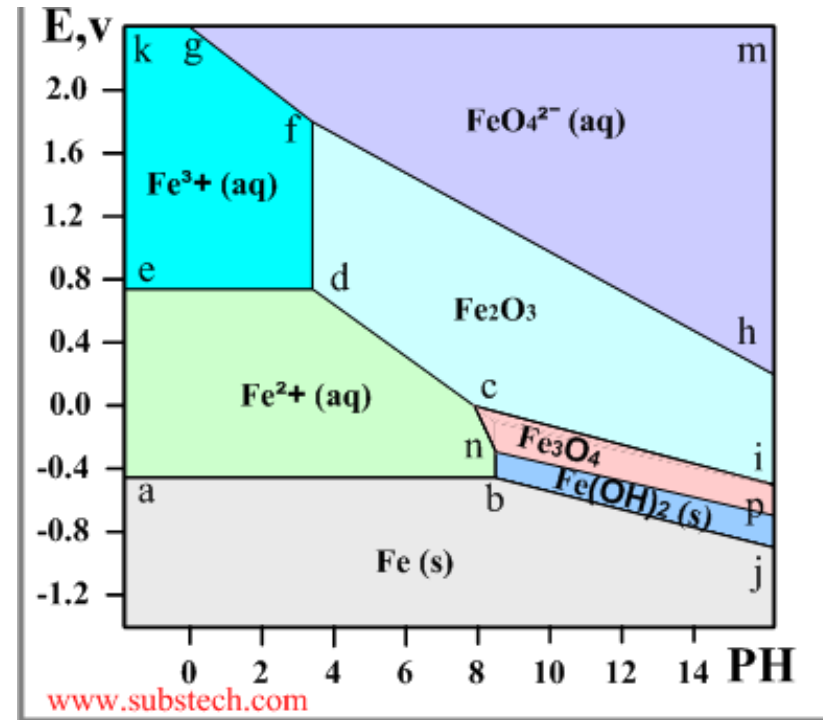
1. Výmenné reakcie (neoxidačné, resp. neredoxné – nedochádza k výmene elektrónov) za účasti vodíkových iónov (**zvislé čiary**) – pri konštantnom pH.



2. Oxidačno-redukčné s účasťou vodíkových iónov (**šikmé čiary**).

3. Oxidačno-redukčné bez účasti vodíkových iónov (**vodorovné čiary**) – nezávislé od pH a prebiehajú len **pri konkrétnej hodnote potenciálu E.**

- **Pod čiarou a-b-j:** Tuhé železo (**zóna imunity**).
Elektrochemické reakcie v tejto zóne postupujú v smere redukcie iónov železa. Nedochádza ku korózii v tejto zóne.
- **a-b-n-c-d-e:** Vodný roztok iónov Fe^{2+} (**oblasť korózie**).
Kovové železo v tejto zóne oxiduje.
- **e-d-f-g-k:** Vodný roztok iónov Fe^{3+} (**oblasť korózie**).
Kovové železo oxiduje (koroduje) v tejto zóne.
- **h-f-g-m:** Vodný roztok iónov FeO_4^{2-} (**oblasť korózie**).
- **c-d-f-h-i:** Tuhý oxid Fe_2O_3 (**zóna pasivácie**). Železo oxiduje (koroduje) v tejto zóne, avšak vytvorený oxid potláča oxidačný proces spôsobujúci pasiváciu.
- **n-c-i-p:** Tuhý oxid Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) (**pasivačná zóna**).
Oxidický film spôsobuje pasiváciu.
- **b-n-p-j:** Tuhý hydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (**pasivačná zóna**).



Získavanie zložiek z roztoku

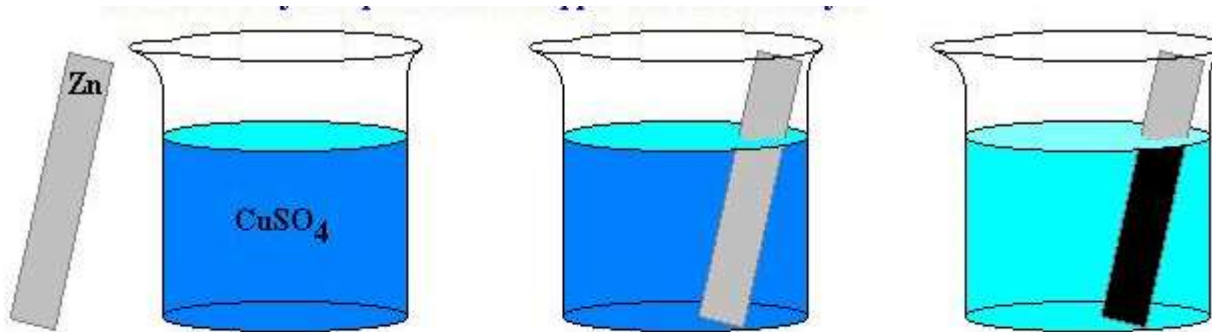
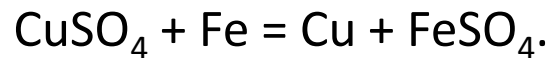
- cementácia
- redukcia plynným vodíkom
- kvapalinová extrakcia
- iónová výmena
- vylučovanie ťažko rozpustných zlúčenín
- vylučovanie z roztoku kryštalizáciou
- elektrolýza
 - elektrolýza z vodných roztokov
 - elektrolýza z roztavených solí
 - elektrolytická rafinácia

Cementácia

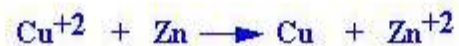
- najjednoduchší a najstarší hydrometalurgický proces, ktorý sa v menšej alebo väčšej miere aplikuje od čias Rimanov až dodnes.

- proces vytesnenia kovov z roztoku založený na elektrochemickej reakcii medzi kovom cementátorom a iónom vylučovaného kovu.

Príklad:

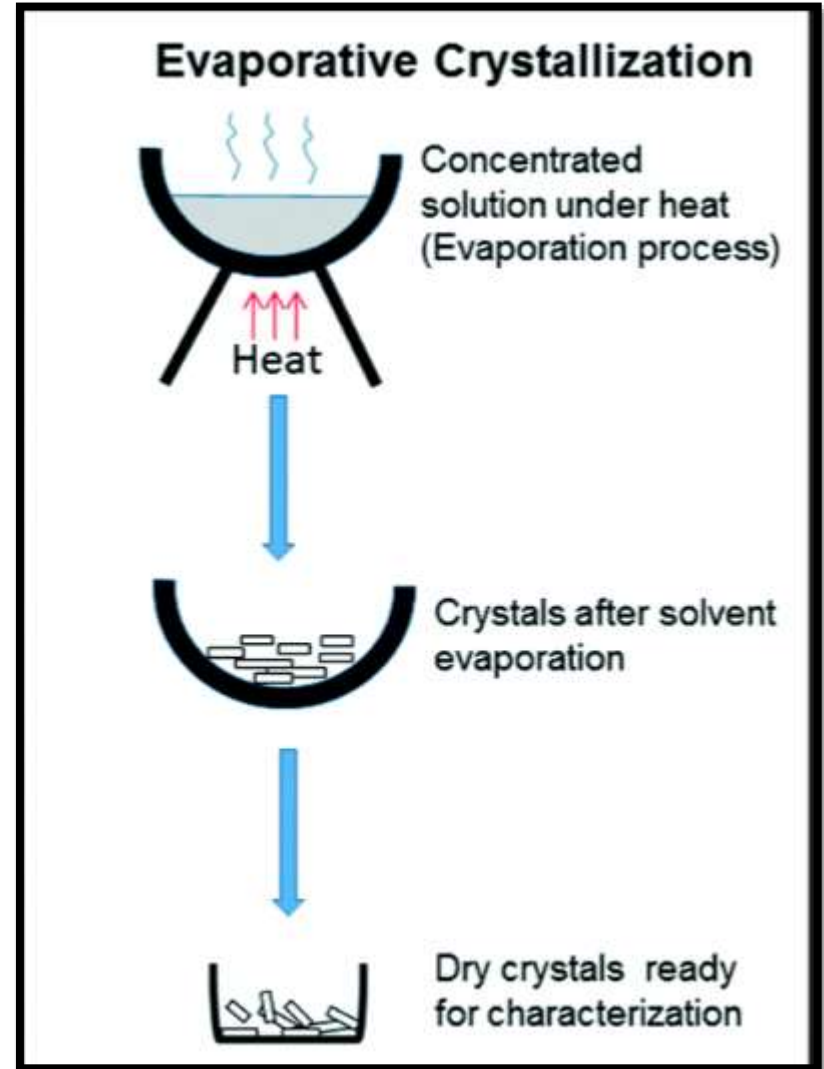


The overall electrochemical reaction taking place in this reaction is:



Kryštalizácia

Ochladzovaním nasýteného roztoku alebo odparovaním rozpúšťadla s následným vypadávaním kryštálov z presýteného roztoku.



Precipitačné procesy

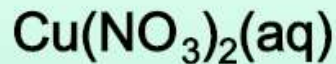
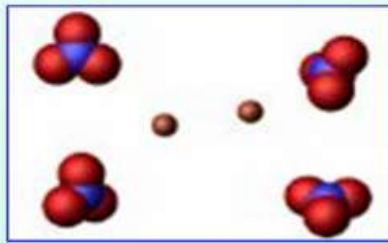
(pre zriedené roztoky : vylučovanie ťažko rozpustných zlúčenín)

Ide o vylúčenie tuhej fázy , ktorú vieme odfiltrovať.

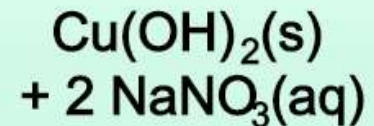
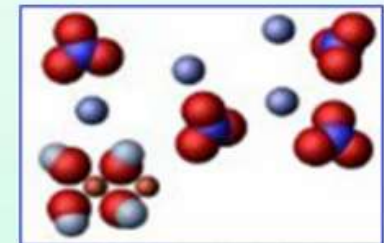
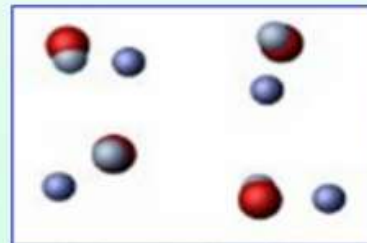
Dôležitá je veľkosť častíc.

Väčšina kovov precipitujú z roztoku pri zvýšení pH na určitú hodnotu

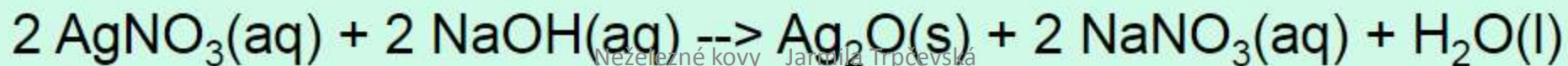
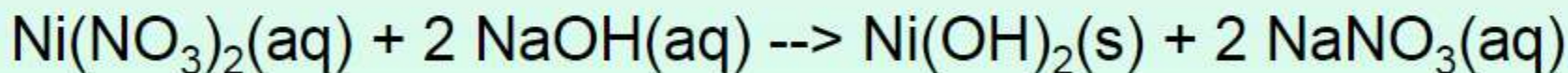
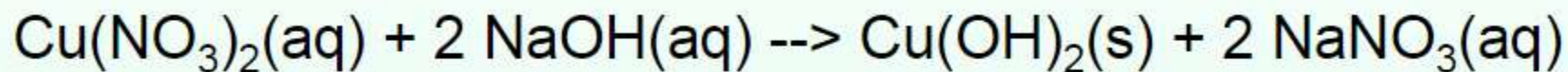
pH sa zvýši pridaním hydroxidu



+



Precipitácia hydroxidov



Precipitácia sulfidov



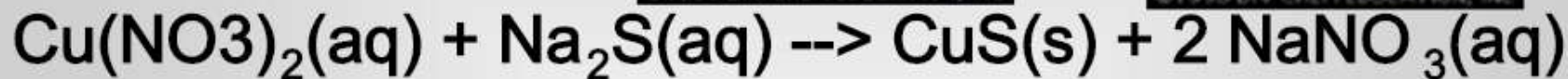
©1996 DIV CHEM EDUCATION, INC



©1996 DIV CHEM EDUCATION, INC



©1996 DIV CHEM EDUCATION, INC



©1996 DIV CHEM EDUCATION, INC



©1996 DIV CHEM EDUCATION, INC



©1996 DIV CHEM EDUCATION, INC



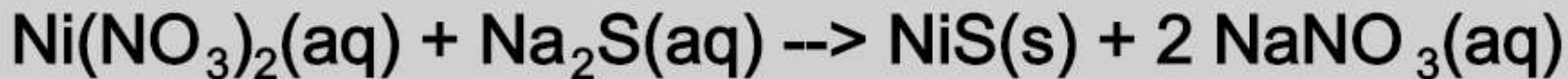
©1996 DIV CHEM EDUCATION, INC



©1996 DIV CHEM EDUCATION, INC

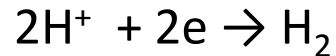


©1996 DIV CHEM EDUCATION, INC



Redukcia plynným vodíkom

Štandardné elektródové potenciály polčlánkov typu Me – Me⁺ sa vzťahujú ku štandardnej vodíkovej elektróde, definovanej vzťahom



pričom zmluvne sa mu prideliť nulová hodnota.

Každý kov, ktorý vykazuje pozitívny elektródový potenciál (aj kovy s málo záporným elektródovým potenciálom), možno z roztoku vyzrážať plynným vodíkom.

Li – Rb – K – Cs – Ba – Sr – Ca – Na – Mg – Be – Al – Mn – Ti – Zn – Cr – Fe – Cd – In – Tl – Co – Ni – Sn – Pb – H₂ – Bi – Cu – Os – Ru – Ag – Hg – Pt – Au
← neušľachtilé kovy ušľachtilé kovy →

V praxi: získavanie Ni a Co pri zvýšených teplotách a tlakoch.
redukcia vodíkom zväčša v autoklávoch
výsledok – kov v práškovej forme

Kvapalinová extrakcia

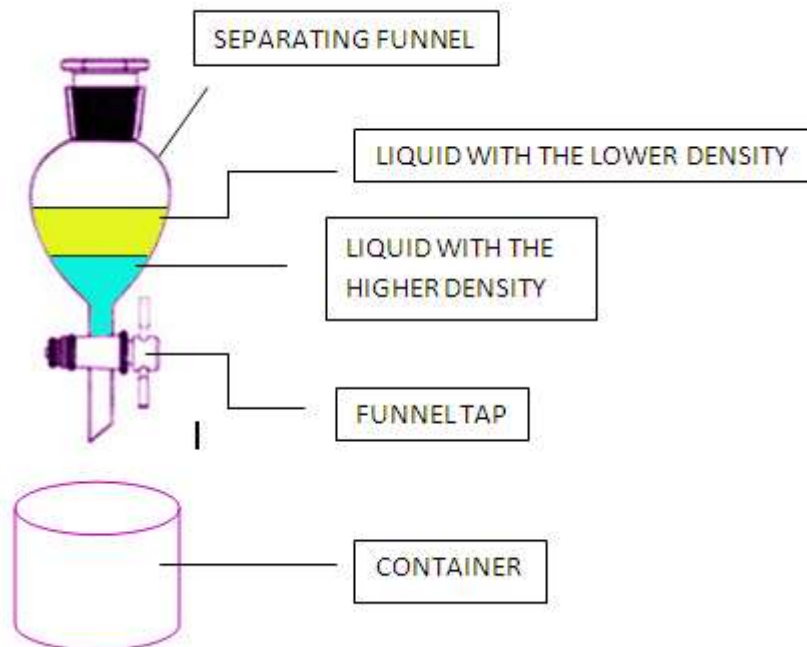
- do vodného roztoku lúhovadla sa pridá vo vode **nemiešateľná organická fáza** (**petrolej, benzén**)
- táto organická zložka obsahuje chemickú látku, ktorá tvorí zlúčeninu s požadovaným kovovým iónom, rozpusteným v lúhovadle
- reagent **selektívne** oddeľuje požadovaný ión kovu a oddelené ióny kovov sa ľahko získajú z organickej fázy
- organická fáza sa regeneruje a opätovne použije v extrakcii



Príklad:

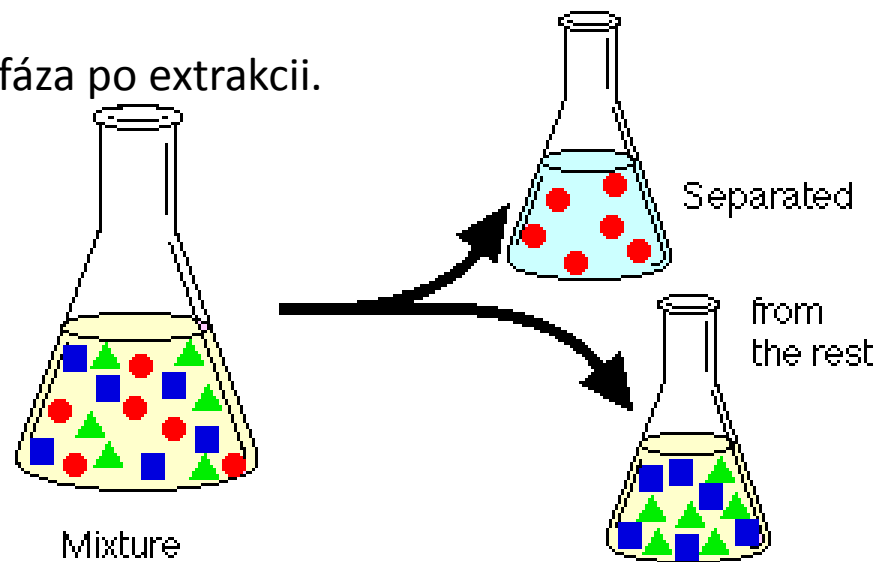
*Cu možno extrahovať z lúhovacieho roztoku **kyselinou nafténovou** pri pH 4,2, pričom Cd, Co, Ni a Zn ostávajú v roztoku.*

Cu možno stripovať z organickej fázy pri pH 2,5.



Extrakt – organická fáza po extrakci – většinou tvoří vrchnú vrstvu

Rafinát – vodná fáza po extrakci.



Iónová výmena

- **výmena iónov** medzi roztokom a ionexom (menič iónov, iónomenič).
- iónomeniče sú **nerozpustné, makromolekulárne organické** alebo **anorganické látky**, ktoré sa skladajú z trojrozmerného základného skeletu a výmennej (aktívnej) skupiny.
- niektoré prírodné minerály, ako aluminosilikátové hliny a prírodné alebo syntetické zeolity, celulóza, uhlie a podobne **vykazujú zvyškový náboj**.
- ak sa tieto látky ponoria do roztoku, ióny niektorých látok s vhodným nábojom a vhodným rozmerom sa môžu zachytiť na takejto látke.

Delenie ionomeničov podľa charakteru aktívnych skupín:

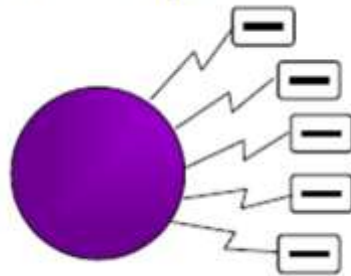
Katexy - vymieňajú katióny

Anexy - vymieňajú anióny

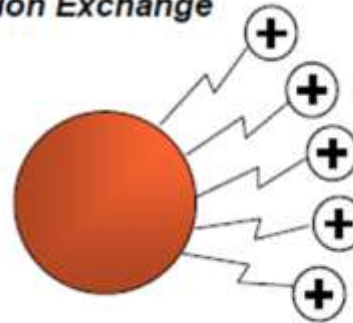
Amfoterné – obidve funkčné skupiny

Cation Exchange vs Anion Exchange

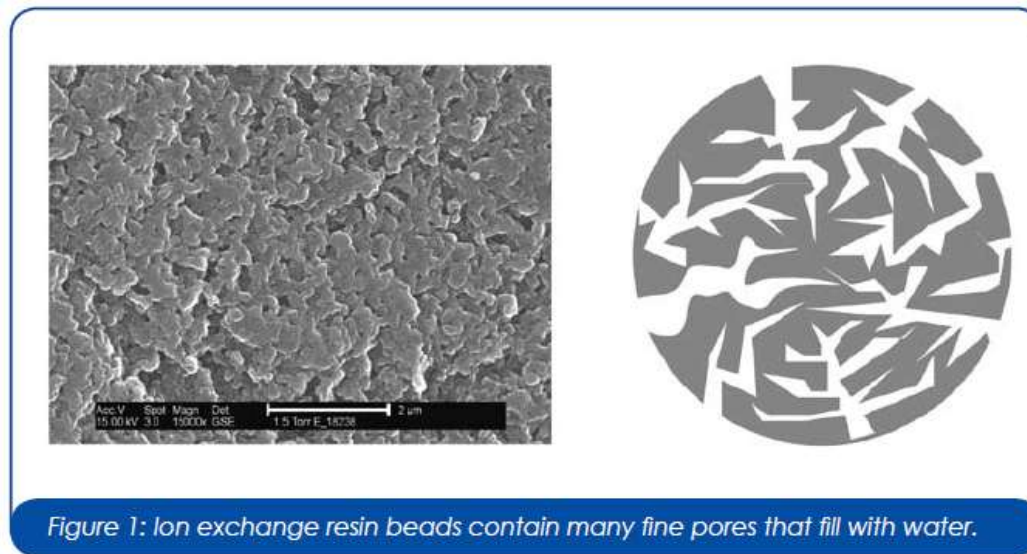
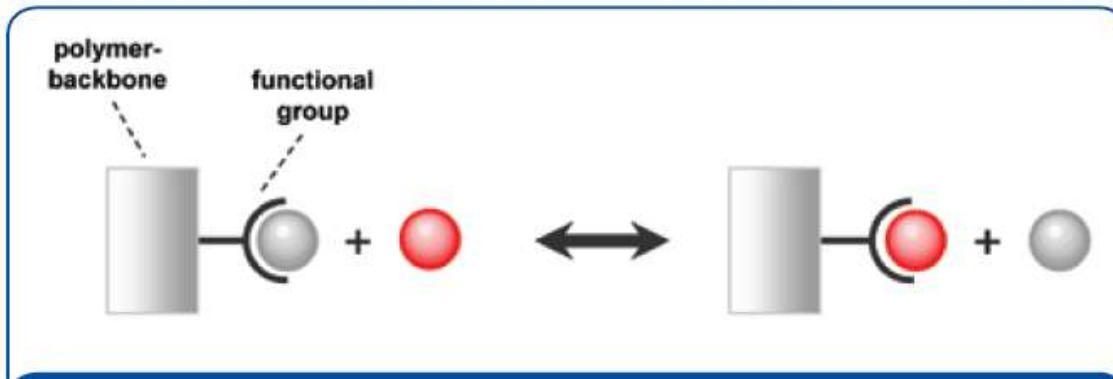
Cation Exchange



Anion Exchange



Katexy majú negatívny náboj, aby priťahovali katióny.
Anexy majú pozitívny náboj, aby priťahovali anióny.



Proces iónovej výmeny: sorpcia, premývanie iónomeniča, elúcia
 Proces sa uskutočňuje v kolónach.

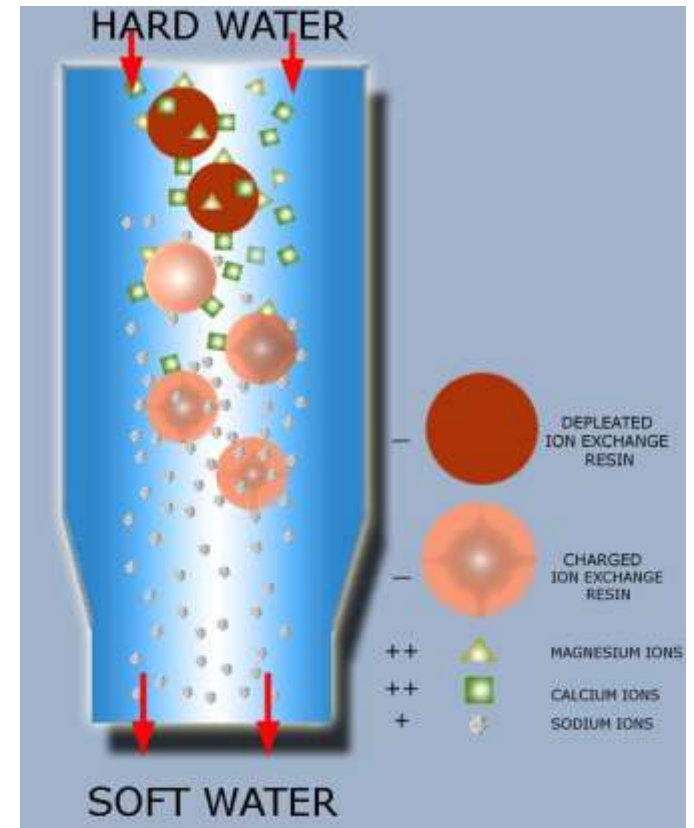


Zmäkčovanie vody na princípe iónovej výmeny

Približné rozmery syntetických ionomeničov:
0,2 – 1,2 mm

Najdôležitejšia vlastnosť ionomeničov:

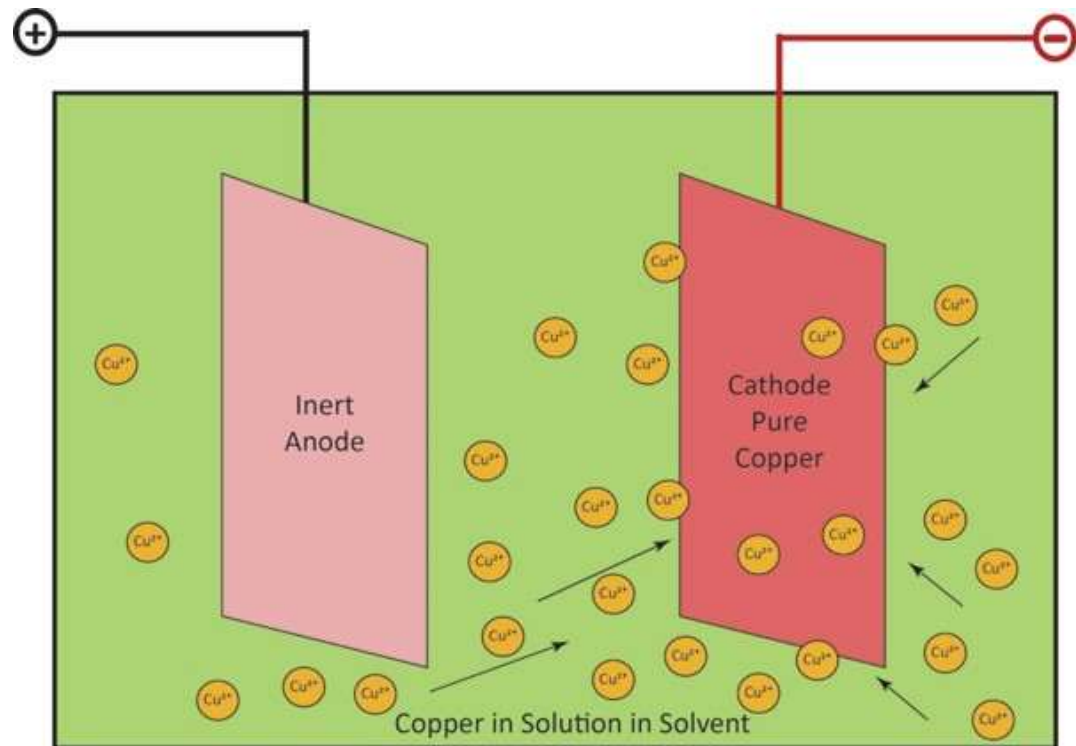
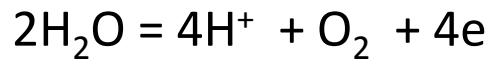
- **výmenná kapacita:** množstvo iónov, ktoré je jednotka ionexu schopná vymeniť.



Elektrolytické vylučovanie kovov („electrowinning“ angl.)

Je to elektrolytický extrakčný proces, pri ktorom je katodická reakcia využitá na získanie žiadaného kovu z roztoku, ktorý je výsledkom lúhovacieho procesu.

Anódy sú obyčajne inertné a obyčajne podporujú reakcie vývoja plynov:

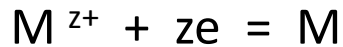


Elektrolytická rafinácia kovov

Rafinovaný kov tvorí anódu a rozpúšťa sa



Na katóde dochádza k redukcii kovových iónov z roztoku a ich vylúčeniu:



Elektrorefinácia z roztavených soľných solí

Prebieha pri vysokej teplote a je to finančne náročný proces.

Používa sa len v prípadoch, kde neexistuje alternatívny rafinačný proces.

Proces je vyvinutý pre viacero kovov, ale komerčne je využívaný len pri rafinácii hliníka.

Kontrolné otázky k 6. prednáške:

1. Na akom princípe je založený hydrometalurgický spôsob výroby kovov?
2. Ktoré kovy sa vyrábajú hydrometalurgicky?
3. Čo znamená lúhovanie „in situ“?
4. Aké lúhovacie činidlá sa používajú pri hydrometalurgickom spôsobe výroby kovov?
5. Od čoho závisí výber lúhovacieho činidla?
6. Čo určuje E-pH diagram?
7. Aké sú známe spôsoby získavania kovov z roztokov?
8. Akú metódu by ste zvolili na zmäkčovanie vody?
9. Ktorá metóda získavania kovov z roztokov je selektívna a silne závislá od pH roztoku?

7.

Výroba zinku, vlastnosti a použití

Základné vlastnosti zinku:

Teplota tavenia: 419 °C

Teplota varu: 906 °C

Hustota: 7,14 g/cm³

Kryštálová mriežka: H - 12

- Zinok je pomerne krehký pri zvyčajných teplotách, **tvárny pri 100 – 150°C**.
- Nad 200°C je opäť krehký a možno ho rozotrieť na prášok.
- **Dobre sa odlieva.**
- **Odoláva korózii ovzduším, vodou a slabými zásadami**
(na vlhkom vzduchu vzniká na povrchu Zn(OH)₂ a vplyvom CO₂ z ovzdušia sa mení na ZnCO₃.3Zn(OH)₂).
- Neušľachtilý ťažký kov.
- Biogénny prvok.

VÝSKYT

(24. najrozšírenejší prvok zemskej kôry)

Celkový výskyt Zn v zemskej kôre je rádovo nižší ako u Cu a Ni, ale rudy sú bohatšie než rudy medené.

Voľný zinok sa v prírode nevyskytuje. Viazaný sa vyskytuje ako:

Minerály:

Sfalerit : ZnS

Kalamín uhličitý – smithsonit : ZnCO_3 (menej významný)

Kalamín kremičitý – hemimorfit: $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zinkit : ZnO

Franklinit: komplexná oxidická ruda obsahujúca Zn, Fe a Mn.

Svetový priemysel zinku reprezentuje IZA – International Zinc Association.

Ťažba rúd s obsahom zinku

Avšak vo vyjadrení objemu výroby
podpovrchové 64%,
povrchové 15%
kombinované 21%

Obsah zinku v rude: 1 – 15%

Výroba koncentrátu: drvenie, mletie, flotácia

Zn koncentrát: cca 55% Zn (s určitým podielom Cu, Pb, Fe)

Výroba koncentrátov zvyčajne blízko miesta ťažby.

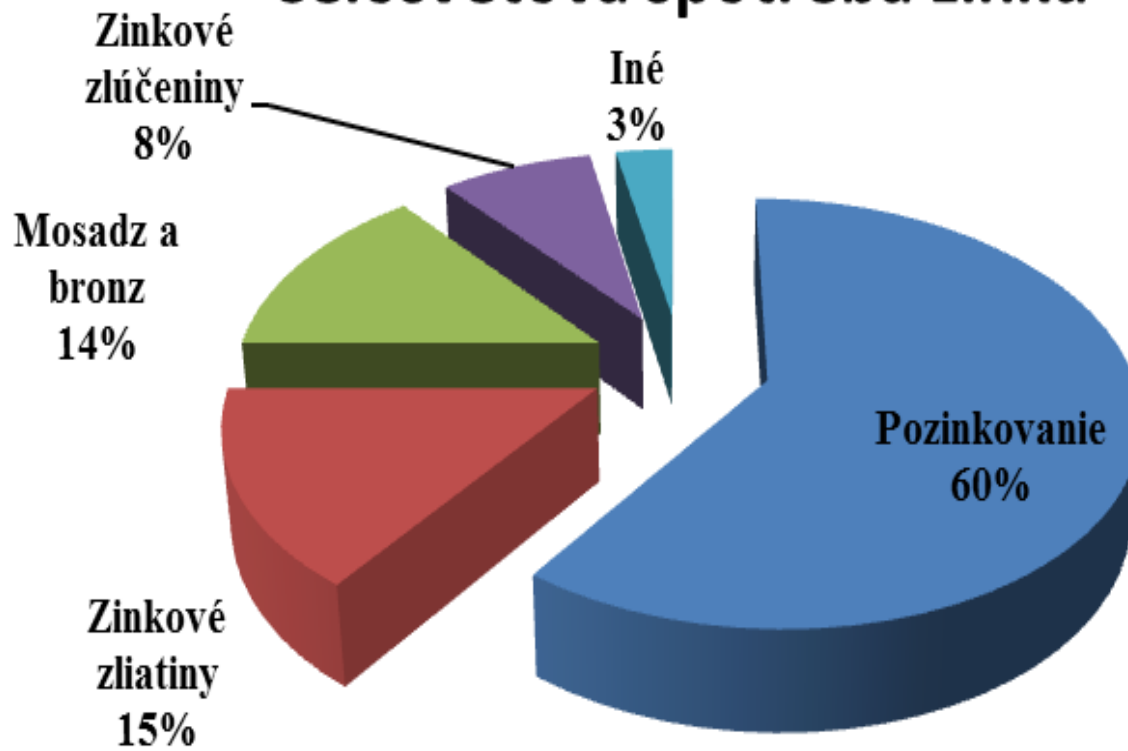
Výroba zinku vo svete

Top zinc output countries 2014^[20]

Rank	Country	Tonnes
1	 China	5,000,000
2	 Australia	1,500,000
3	 Peru	1,300,000
4	 India	820,000
5	 United States	700,000
6	 Mexico	700,000

Rok 2015: **13,5 mil. ton primárneho Zn**

Celosvetová spotreba zinku



Ochrana ocele **proti korózii** : **najviac používaný materiál – zinok**

Najviac používaná metóda – **žiarové pozinkovanie** – metalurgický proces založený na ponore pred-upraveného ocelového dielca do roztaveného zinku (450-470°C)
Povlak sa vytvára vzájomnou reakciou základného materiálu s taveninou zinku

- 1. kontinuálne procesy – pásy, drôty (60%)**
- 2. kusové zinkovanie – konštrukcie, diely (40%)**

žiarový zinok + náter = duplexný systém

Kusové žiarové zinkovanie





Budova s linkou pre kontinuálne zinkovanie

Zliatiny na báze zinku

- **zlievarenské zliatiny** - na výrobu malých tvarovaných dielcov - liatie pod tlakom.
Typické: **Zn-Al**, Zn-Cu, Zn-Al-Cu.
- **spájky** na spájkovanie Al, Mg a ich zliatin
- **tvarovateľné zliatiny** obsahujú typicky Al 0,2–15%, Cu 1-4% a stotiny Mg.
Pre Zn zliatiny určené na tvárnenie sa kladú vysoké požiadavky na čistotu (nízky obsah Cd, Fe, Pb, Sn a pod.)

Zinkové odliatky

kovové dielce pre koženú galantériu, výroba plakiet, medailí, príveskov, dekoratívnych, úžitkových predmetov, nábytkové, dverné, okenné kovanie, kryty pre elektropriemysel, tvarovo zložité súčiastky



Piest hydraulickéj pumpy



Odstredivá spojka



Aretačná páka



Zátka



Veko



Rameno lustra



Medaila



Privesky



Odznamy

Zinkové odliatky vyrobené technológiou odstredivého liatia

Výroba zinku

Východiskovým materiálom: zinkový koncentrát, ktorý je výsledkom flotácie.

Zinková ruda: 1-15% Zn

Koncentráty: 55% Zn, 6,5% Fe a 32% síry a iné prvky.

90% hydrometalurgický spôsob

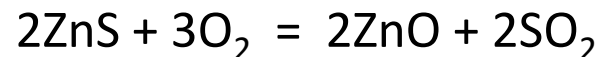
10% pyrometalurgický spôsob

Hydrometalurgický spôsob výroby zinku:

1. Praženie (oxidačné)
2. Lúhovanie
3. Elektrolýza

1. Praženie

Sulfidické koncentráty sa **pražia** v pražiacich peciach vo fluidnej vrstve (1000°C), dochádza k oxidácii Zn, Fe a síry. Vzniká **ZnO, ZnO.Fe₂O₃ a SO₂**.



Akýkoľvek FeS prítomný bude prechádzať na Fe₂O₃, ktorý reaguje so ZnO a vytvára ferit:



Praženie: exotermický proces – vzniknuté teplo sa využíva.

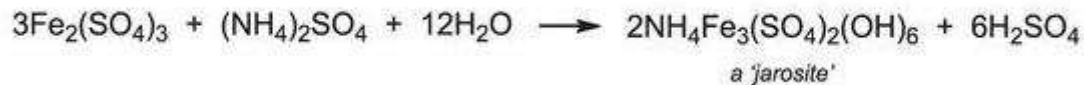
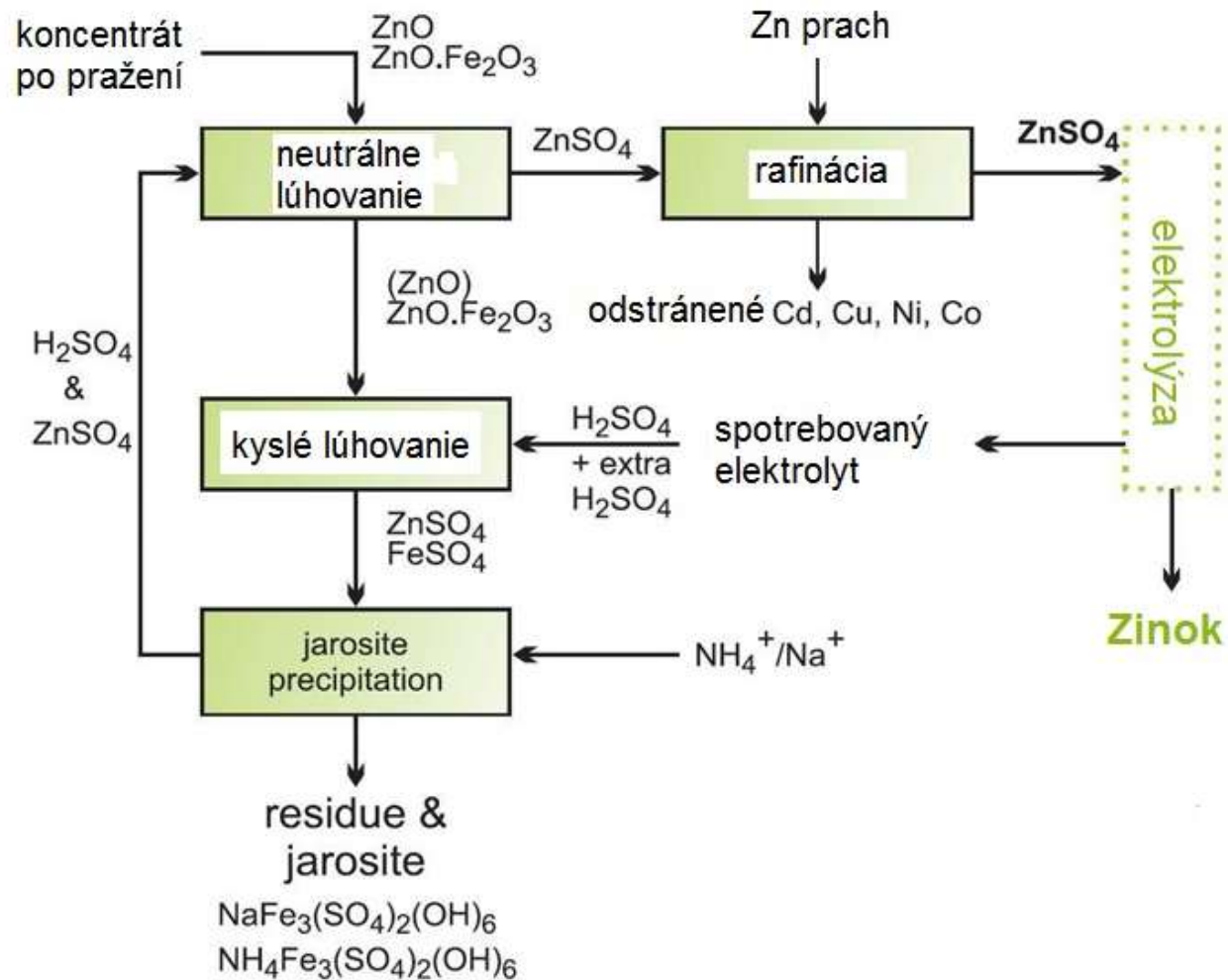
ZnO vychádza z pece, je zhromažďovaný a ochladzovaný.

SO₂ sa následne oxiduje na SO₃ – následne výroba kyseliny sírovej.

Táto kyselina je hlavný vedľajší produkt.

Na 1 tonu vyrobeného Zn vznikajú až 2 tony kyseliny sírovej.

Postup výroby zinku hydrometalurgickým postupom



2. Lúhovanie

Lúhovanie prebieha v niekoľkých po sebe nasledujúcich fázach za použitia horúcej H_2SO_4 s postupne sa zvyšujúcou koncentráciou.

Úvodná fáza nerozpustí významnejšie množstvo Fe, ale neskoršia fázy už áno.

Lúhovací proces prebieha v rozmanitých reaktoroch ako napr. v otvorených nádržiach, hermeticky uzavretých nádobách a v tlakových nádobách alebo v ich kombináciách.

Lúhovanie možno zastaviť po neutrálnom výluhu.

V priebehu procesu sa rozpúšťajú i ďalšie kovy, ktoré sa po lúhovaní odstraňujú.

Hlavnou znečisťujúcou prímiesou je železo.

Praženec sa lúhuje roztokom kyseliny sírovej **minimálne v 2 stupňoch.**

1. stupeň: slabá kyselina (pH = 4-4,5, 50°C) - (výluh z 2.st.)
podstatná časť zinku sa rozpúšťa (70-95%)

(Zn-Fe zlúčeniny sa nebudú rozpúšťať).

Ak by sa použila silná a horúca H_2SO_4 , zinok by sa takmer úplne rozpustil, ale aj Fe a bol by problém odseparovať veľké množstvo rozpusteného Fe. Roztok $ZnSO_4$ sa oddeľuje od tuhého zvyšku a postupuje na rafináciu.

2. stupeň: lúženec sa lúhuje čerstvým roztokom kyseliny sírovej,
čím sa z neho vylúhujú posledné zvyšky zinku.
Olovo sa nerozpúšťa, ostáva v lúženci vo forme síranu.

Výluh sa oddelí od lúženca filtráciou a používa sa ako lúhovací roztok v 1. stupni. Lúženec sa premyje a dáva na odval.

Rafinácia výluhu

Surový výluh okrem ZnSO_4 obsahuje sírany Fe, Cu, Cd, Co, As, Sb a iných kovov.

- Fe sa odstráni zrážaním
- Cu a Cd sa vyzrážajú cementáciou Zn prachom.

3. Elektrolytické vylučovanie zinku

Rafinovaný roztok sa podrobuje elektrolýze v bunkách Pb anódy a Al katódy.

Katóda je ponorená do roztoku po dobu 48 hod. počas ktorej zinok sa vylučuje na Al katóde – odtiaľ je následne odstraňovaný.

Konečný proces: kov o čistote **99,95%** sa odlieva do bločkov alebo ingotov.

Spotreba energie: približne 4000kWh na 1 tonu Zn.

Elektrolytické vylučovanie zinku



Stripovanie vylúčeného zinku z katódy



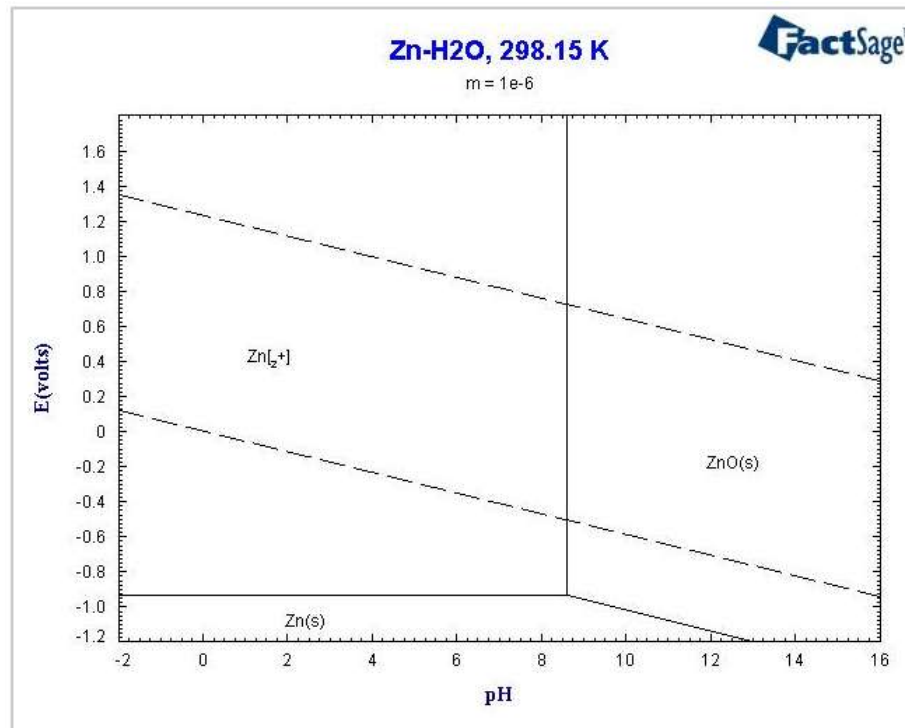
Princíp elektrolýzy zinku:

Štandardný elektródový potenciál Zn^{2+} je -0.76V (z roztoku sulfátu zinočnatého by sa nemal vylučovať zinok pri elektrolýze. Ihneď by sa mal vylučovať vodík)

Vylučovanie zinku je možné pretože

vodík má nadpätie na Zn elektróde, čo spôsobuje posun napätia o hodnotu približne rovnú štandardnému elektródovému potenciálu zinku.

(ako keby sme museli zvýšiť napätie na vani, aby sme rozložili vodu)



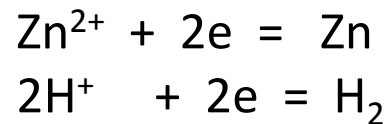
Nevyhnutnou podmienkou pre vylučovanie Zn z roztokov H_2SO_4 je ich **dôsledné čistenie**, pretože Zn v porovnaní s inými prvkami je **značne elektronegatívny**. Jeho potenciál je **-0,76 V**.

Elektrolýza sa robí v elektrolyzéroch s nerozpustnými Pb anódami a Al katódami.

Sumárne možno proces opísať rovnicou:



Na katóde dochádza k reakciám:



V súlade s postavením týchto iónov **v rade napätí**, by sa **na katóde mal vylučovať vodík**, pretože je **elektropozitívnejší ako zinok**.

Prax vylučovania Zn z kyslých roztokov ukazuje, že možno Zn úspešne vylúčiť vzhľadom na **nadpätie vodíka**, ktoré je **značne elektronegatívnejšie od rovnovážneho**.

Nadpätie vodíka t.j. posun faktického potenciálu vybijania jeho katiónov na zápornejšiu stranu závisí od mnohých faktorov:

- materiálu katódy a stavu jeho povrchu,
- prúdovej hustoty,
- zloženia elektrolytu,
- teploty,
- obsahu prímеси a povrchovo-aktívnych látok a pod.

V praxi sa Al katódy hneď po začiatku elektrolýzy pokrývajú vylúčeným Zn - takže materiálom katódy je zinok.

Zvýšenie nadpätia vodíka sa dosahuje:

- zvýšením prúdovej hustoty,
- znížením teploty elektrolytu,
- dôsledným čistením elektrolytu od prímеси atď.

Nadpätie vodíka klesá so znížením koncentrácie iónov Zn v roztoku (zvyšuje sa koncentrácia H^+ iónov), a preto sa proces nikdy nevedie do úplného vylúčenia Zn. Vhodná koncentrácia Zn v roztoku ako aj koncentrácia H_2SO_4 sa udržiava cirkuláciou elektrolytu. Teplota elektrolytu ($30-35^{\circ}C$) sa udržiava chladením.

Pyrometalurgický spôsob výroby zinku (aj Pb)

Pyrometalurgická IS pec (Imperial Smelting Process)

súčasné spracovanie *olovo-zinkových koncentrátov* a poskytuje predaja schopné *olovo* i *zinok*.

Vyrobí sa Pb a Zn súčasne, približne 1 t Pb a 2 t Zn.

Dnes je táto technológia iba: v Číne, Indii, Japonsku a Poľsku.

Imperial Smelting Process

1. Oxidačné praženie:

dlhý pomaly sa pohybujúci sa rošt, na ktorom je vstupný materiál – koncentrát, cez ktorý sa fúka vzduch (aby vyhorela síra).

Vznikajúci SO_2 sa potom oxiduje na SO_3 , výroba H_2SO_4 .

Na páse sa vytvorí spečenec – aglomerát.

2. Tavenie v šachtovej peci:

do ŠP vstupuje spečenec a predohriaty koks,
koks horí v spodnej časti pece.

CO plyn – **redukuje Zn a Pb oxidy na kovový Zn a Pb**.

Teplotný rozsah 1000°C hore a 1500°C v strede pece.

Olovo tečie zo spodku pece, nesie so sebou Cu, Ag Au.

Zn pary vychádzajú von z pece

sa rýchlo ochladzujú a rozpúšťajú v sprche roztaveného Pb, tak aby nemali dostatočný čas opäť oxidovať na ZnO.

Plyny z pece sú sprchou kvapalného olova prudko ochladzované a kovy z plynov sú kvapalným olovom absorbované.

Vzniknutá tavenina sa ochladzuje a Zn vypláva na povrch a oddelí sa od Pb, od ktorého sa separuje.

Zinok sa potom rafinuje destiláciou. Olovo sa vracia späť do sprchovacieho kondenzátora.

Zinok získaný z IS procesu pece môže obsahovať rozličné množstvá Cd, Pb, Cu, As, Sb, Fe a preto je potrebné v procese použiť rafinačnú fázu.

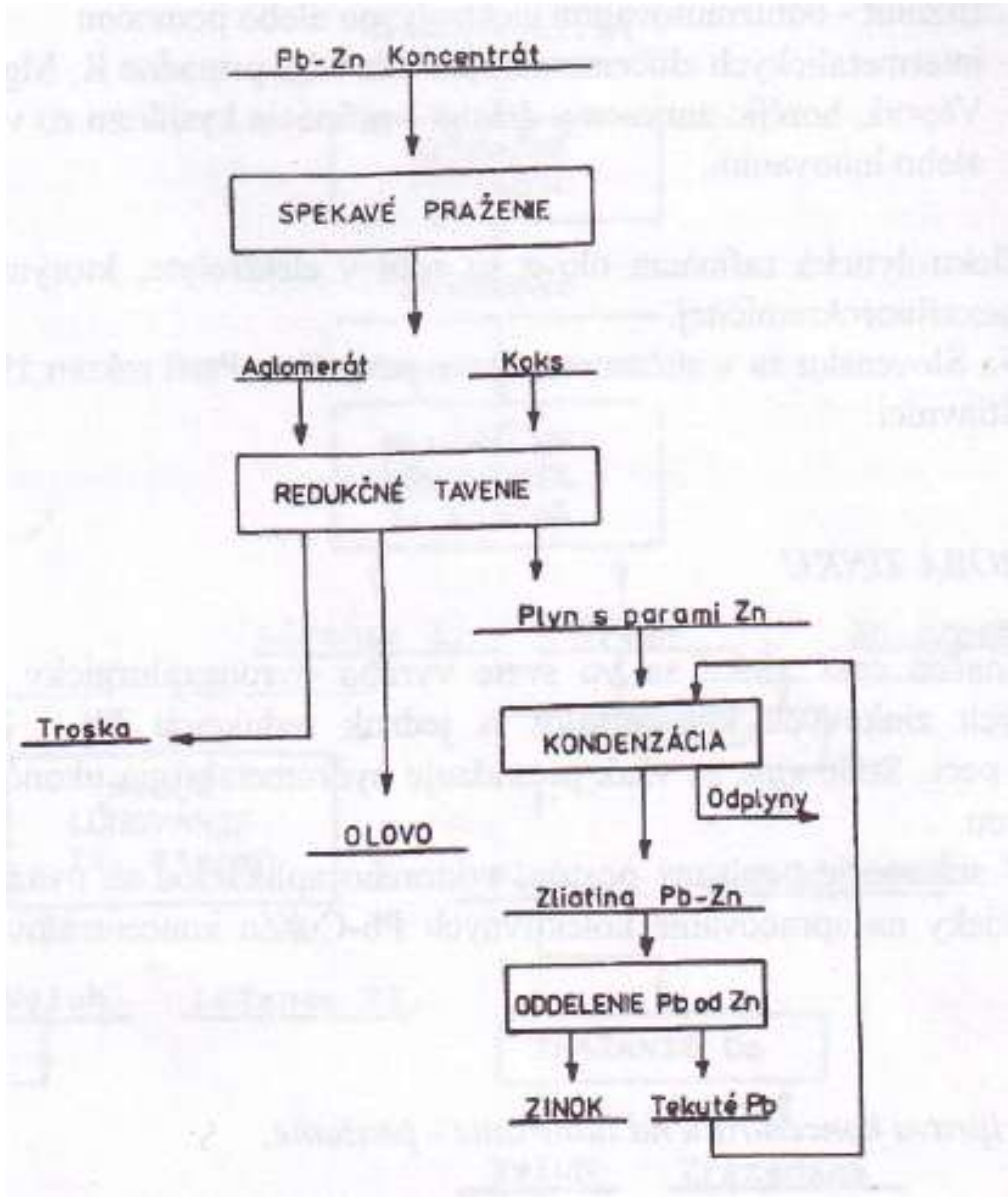
Zinok z IS pece je rafinovaný destiláciou v kolónach. Destilácia prebieha v dvoch fázach.

Najprv sa odstráni Zn spolu s Cd od olova a potom sa odstráni Cd zo zinku.

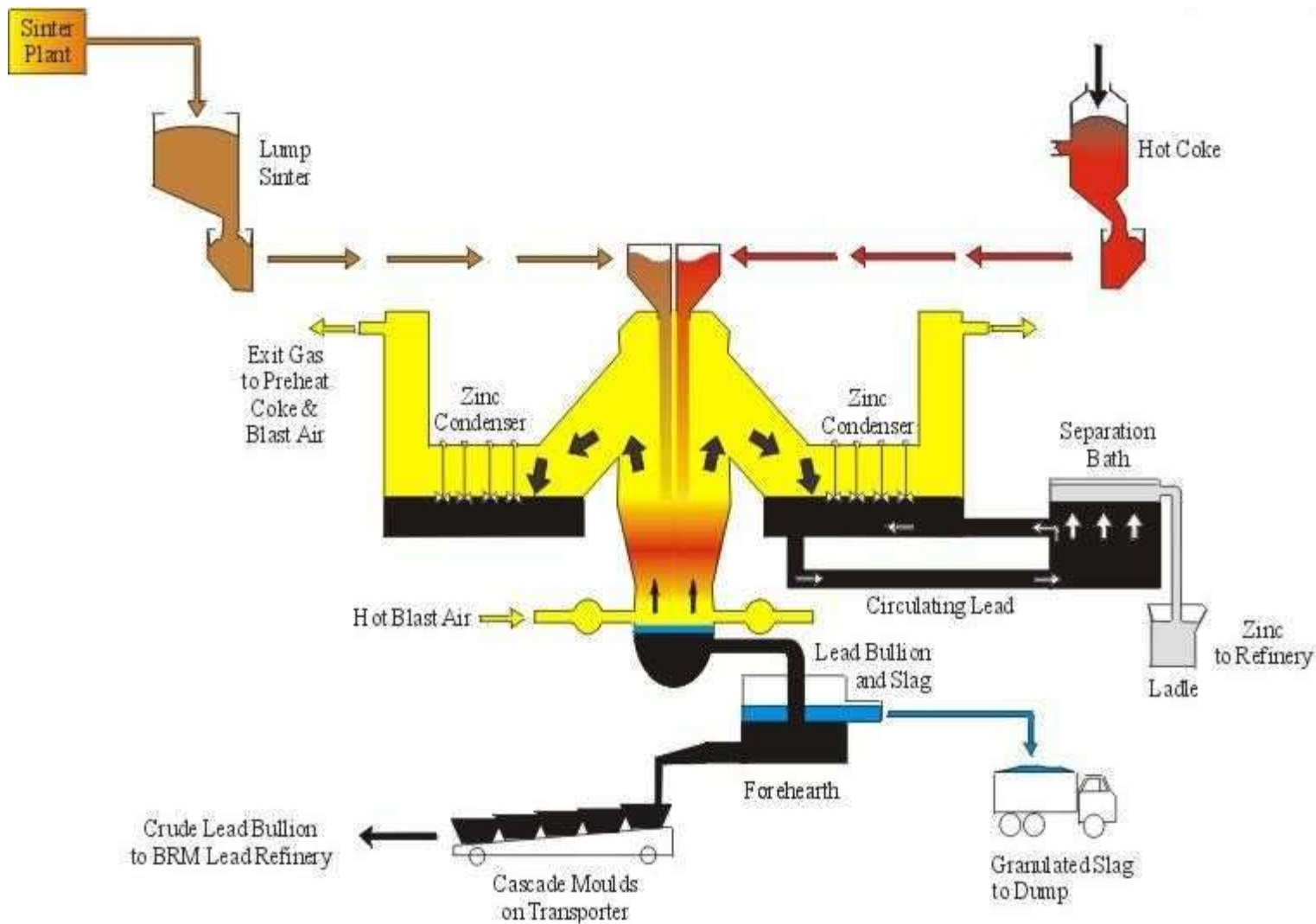
Postup ISP procesu



Spekanie na pásoch



Imperial Smelting Process, súčasná výroba zinku a olova



Kontrolné otázky k 7. prednáške:

1. V akej mriežke kryštalizuje zinok?
2. Kde sa najviac využíva zinok?
3. Akým spôsobom sa vyrába približne 90% zinku vo svete?
4. Aké sú základné kroky hydrometalurgického spôsobu výroby zinku?
5. Aké lúhovacie činidlo sa používa pri lúhovaní praženca pri výrobe zinku?
6. Aký je dôvod viacstupňového lúhovanie praženca?
7. Ako sa odstraňuje meď z výluhu pred procesom elektrolýzy zinku?
8. Ako sa odstraňuje železo z výluhu po druhom stupni lúhovania?
9. Ako sa nazýva proces pyrometalurgickej výroby zinku?

8.

Výroba olova, vlastnosti a použitie

Základné vlastnosti olova:

Teplota tavenia: **327°C**

Teplota varu: 1 740°C

Hustota: **11,35 g.cm⁻³**

Kryštalová mriežka: K 12

- **Je mäkké, tvárne.**
- **Veľmi odolné voči korózii.**
- V čistej forme, v zliatinách a zlúčeninách.
- Ľahko tvorí zliatiny, dobre sa odlieva.
- Pomerne zlý tepelný a elektrický vodič.
- Na vzduchu sa už pri bežných teplotách pokrýva tenkou vrstvičkou oxidu alebo uhličitanu, ktorá ho chráni pred ďalšou oxidáciou.
- Odoláva H₂SO₄, čo sa využíva pri po-olovení nádrži, čerpadiel, armatúr pôsobiacich v prostredí tejto kyseliny.
- Dobre sa rozpúšťa v kyseline dusičnej.
- **Výborne absorbuje krátkovlnné „tvrdé“ žiarenie.**

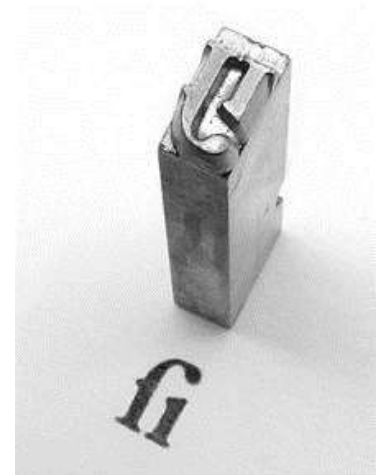
Olovo sa používa už mnoho storočí, **aspoň 5000 rokov.**

Prvé použitie olova sa viaže na jeho použitie ako **stavebného materiálu, pigmentu do glazúr na keramiku, pre potrubia na transport vody.**

V antickom Ríme sa používali olovené nádoby **na zrenie a uchovanie vína.** Ako jedna z príčin zániku antického Ríma sa považuje intoxikácia olovom.

Paláce a katedrály v Európe obsahujú značné množstvá olova v **dekoratívnych nábytkoch, strechách, potrubiach a oknách.**

Nová epocha komunikačnej techniky sa viaže k **zliatine olova-literine** (Pb-Sn-Sb-Bi), ktorá sa používala na výrobu písmen (Johannes Gutenberg, 1445).



Výskyt

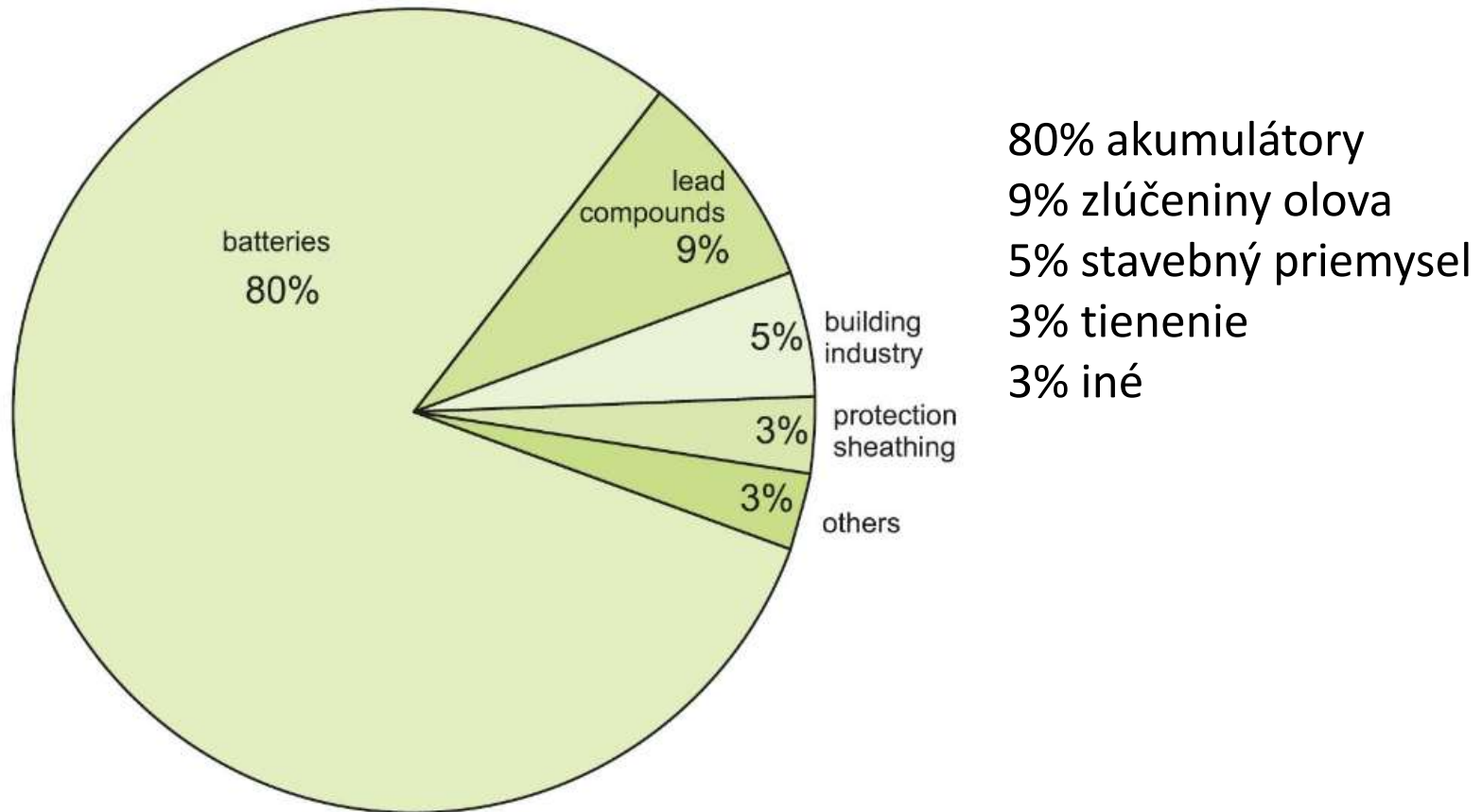
Nachádza sa takmer výhradne v sulfidických rudách alebo v súčasnosti viac v zmesných rudách, kde sa pridružuje k zinku a malému množstvu striebra a medi.

PbS	galenit
PbCO_3	ceruzit,
PbSO_4	anglezit,
$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	bulangerit.

Až 95% primárneho olova sa vyrába z galenitu.

Ložiskové zásoby kovu sú prevažne v Číne, Austrálii, USA, Peru, Kanade a Mexiku.

Použitie olova



Použitie olova

80% olova sa využíva pri výrobe akumulátorov

konštrukčný materiál v chemickom priemysle,
tietenie káblov,
broky a iné strelivo,
proti rôznym druhom žiarenia, hlavne rtg. žiarenie
niektoré zliatiny (väčšinou zlievarenské).

Najznámejšia zliatina je tzv. tvrdé olovo, zliatina Pb + Sb (obsah Sb od 1 do 12%).

- do 3% Sb sa používajú na tvárnenie (napr. plášte niektorých druhov káblov),
- s vyšším obsahom Sb pre účely zlievarenské

Mäkké spájky - zliatiny Pb + Sn v najrôznejšom zložení ($T_{\text{tav}} < 500^{\circ}\text{C}$)

Olovo sa nachádza aj v **antifrikčných zliatinách**.

Tetraetyl olova - prísada do benzínu (nepoužíva sa).

Výroba olova na území dnešného Slovenska v minulosti

Vo väčšom rozsahu – až v 19. st. (Banská Štiavnica)

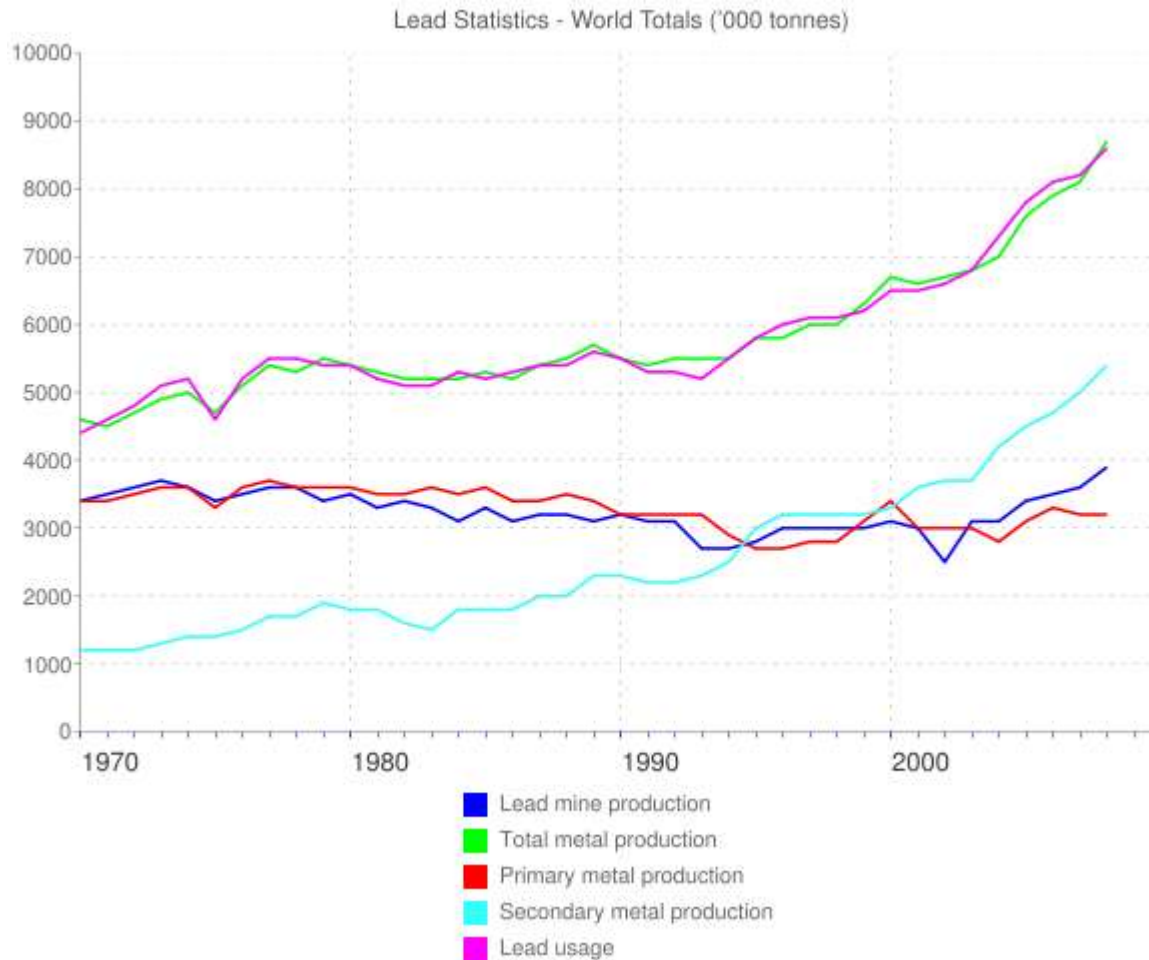
Výroba na území dnešného Slovenska v roku 1913 predstavovala 82% celouhorskej produkcie.

Po 2. sv. – spracovanie aj odpadov, dovoz bohatších koncentrátov z Bulharska, miešanie s domácimi zdrojmi

V 50. a začiatkom 60. rokov – ročná výroba 3000 t

1968 – výroba zastavená

Výroba primárneho a sekundárneho olova



Sekundárne olovo – viac ako 50% výroby olova

Výroba primárneho a sekundárneho olova v období 2011-2015

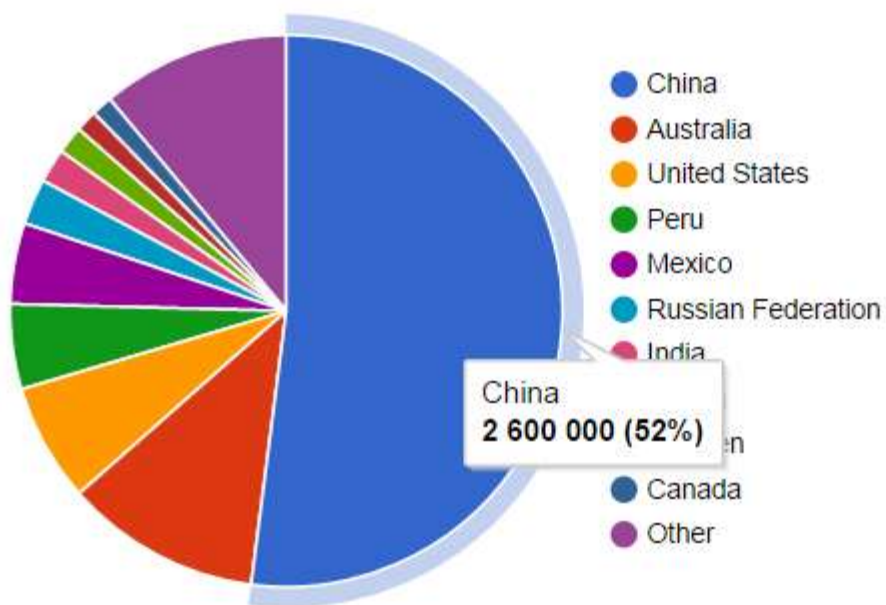
World Refined Lead Supply and Usage 2011 - 2016

000 tonnes	2011	2012	2013	2014	2015	2015	2016	2016			
						Jan-Sep		Jun	Jul	Aug	Sep
Mine Production	4617	4902	5244	4929	4763	3667	3306	375.3	401.1	361.1	366.8
Metal Production	10684	10646	11157	10959	10836	8085	7986	916.1	901.0	882.3	888.3
Metal Usage	10536	10589	11154	10949	10864	8122	7948	933.2	888.5	873.4	883.9

Výroba primárneho olova vo svete

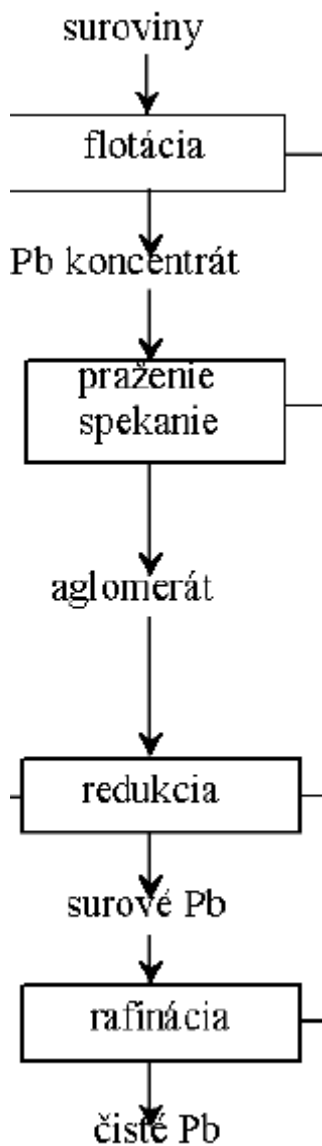
Lead Mine Production by country - Annual Amount (thousand tonnes)

Global Tonnage: 4,997,000



VÝROBA OLOVA

Redukčný spôsob výroby olova z monometalických surovín



Koncentrát (40-70% Pb)

Aglomeračné praženie na Dwight Lloydovom spekacom stroji

Šachtová pec, 1400°C

1. Praženie a aglomerácia

Koncentrát je prachový. Pre tavenie v ŠP sa musí aglomerovať.



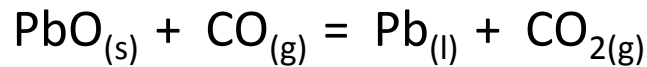
V súčasnosti sa praženie a aglomerácia už väčšinou robí spoločne v jednom zariadení.

Získaný aglomerát má obsahovať do 2% S.

V prípade, že surovina obsahuje Cu, ponecháva sa v aglomeráte časť S, aby vznikol kamienok, v ktorom sa koncentruje meď.

2. Tavenie v šachtovej peci (ŠP)

Aglomerát sa v ŠP taví v redukčnej atmosfére, pričom prebieha reakcia:



Úloha:

- redukcia čo najväčšej časti olova,
- v Pb sa má rozpustiť čo najviac ušľachtilých kovov,
- výroba chudobnej trosky.
- Posledná úloha tavenia: oddeliť meď od olova do kamienka .

3 pásma ŠP:

1. **Prípravné pásmo** (do 400°C): sušenie a pred-ohrev vsádzky.
2. **Redukčné pásmo** (400-900°C): rozklad uhličitanov, síranov, redukcia oxidov kovov, meď sa nasíruje.
3. **Taviace pásmo** (nad 900°C): Pb steká do nisteje a rozpúšťa v sebe Au, Ag, Cu, As, Sb, Sn. Sulfidy Cu, Fe a Pb sa tavia a stekajú ako samostatná fáza (kamienok) do nisteje, kde sa kamienok oddelí od surového Pb.
Zložky trosky FeO, CaO, SiO₂ vytvárajú eutektikum a tavia sa.

Surové Pb má čistotu 90-96%.

Obsahuje aj 0,2-2,5%Cu, 0,5-5% Sn, 0,1-0,8%As, 0,1-1,5%Sb, 0,06-0,5%Ag.

Ak vsádzka obsahuje Cu, vzniká ako vedľajší produkt kamienok.

Bežné zloženie olovárenského kamienka je: 10-30% Pb, 8-20%Cu, 30-40% Fe, zvyšok S, As, Sb.

Kamienok sa spracováva konvertorovaním.

3. Pyrometalurgická rafinácia olova

Prvým prvkom, ktorý sa musí odstrániť je **Cu**. Tá sa odstraňuje v podobe **sulfidických sterov**.

Pokiaľ spracovávaný surový kov neobsahuje dostatok síry, musí byť dodaná vo forme práškovej síry alebo pyritu. Sírniový ster je mechanickými zberačmi odobraný z povrchu roztaveného olova.

As, Sb a Sn sa odstraňujú oxidáciou. Oxidické stery sa mechanicky odoberajú.

Ag sa odstraňuje **Parkersovým spôsobom**, ktorý využíva preferenčnú rozpustnosť Ag v Zn.

Bi sa odstraňuje pomocou **zmesi Ca a Mg**. Intermetalická fáza Ca-Mg-Bi sa vytvorí vo forme peny na povrchu olova a odstraňuje sa zbieraním.

Kontrolné otázky k 8. prednáške:

1. Aké vlastnosti má olovo?
2. Kde sa najviac využíva olovo?
3. Uved'te najznámejšiu zliatinu olova?
4. Aký je hlavný minerál olova?
5. Aké sú základné kroky výroby olova?
6. Aké praženie sa realizuje pred procesom redukčného tavenia?
7. Ako sa odstraňuje meď z olova?
8. Ktoré kovy možno z olova odstrániť oxidáciou?

9.

Výroba niklu, vlastnosti a použití

Základné vlastnosti niklu

Teplota tavenia: 1455° C

Teplota varu: 2913° C

Hustota: 8,9 g.cm⁻³

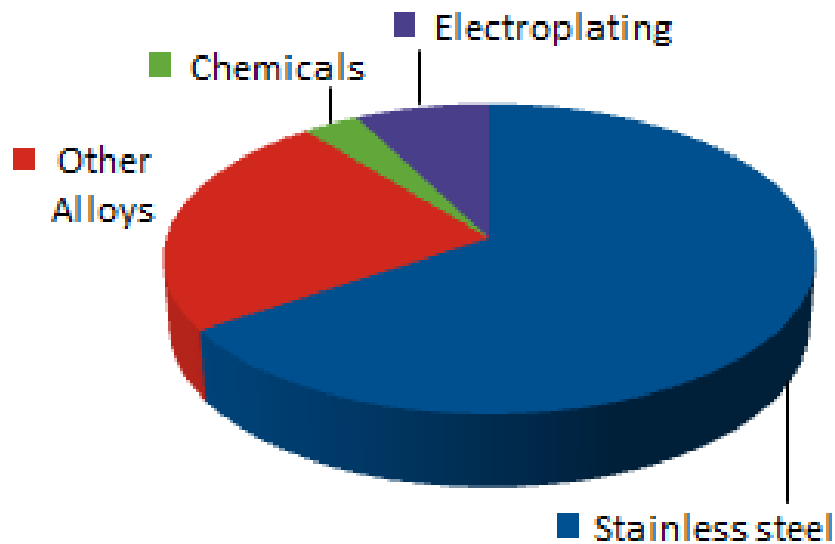
Kryštálová mriežka: K-12

Feromagnetický

- Odolný voči atmosférickej korózii, morskej vode ,neoxidačným kyselinám, alkáliám.
- Elektrická vodivosť je iba 20% Cu a tepelná vodivosť iba 18% Cu.
- Curieho teplota: 358°C (prechod z feromagnetického stavu na paramagnetický)

Použitie niklu

**90% niklu sa použije na výrobu zliatin,
z toho 2/3 na výrobu nehrdzavejúcich zliatin**



66% nehrdzavejúce ocele
24% iné zliatiny
8% povrchová úprava –
poniklovanie
3% chemikálie

Nikel v zliatinách

90% Ni sa používa vo forme zliatin

66% Ni sa používa na výrobu nehrdzavejúcich ocelí
(typicky s obsahom Ni 8-12%)

Použitie Ni okrem zliatin: povrchová úprava, batérie, katalyzátory,

Nikel pre povrchovú úpravu

- elektrolytické nanášanie (zvýšenie koróznej odolnosti, dekoratívne povlaky, aj ako substrát pre chrómovanie).
- plátovanie na plastoch – populárne (najprv sa plast naleptá, vytvorí sa adhézna vrstvička, potom nasleduje elektrolytické vylučovanie).

Niklové superzliatiny (podiel použitia približne 4%)

- zvláštna trieda kovových materiálov
- pevnosť, odolnosť proti tečeniu pri vysokých teplotách nad 1000°C
- odolnosť proti vysokoteplotnej oxidácii a korózii

Využitie:

letecké a raketové motory, plynové turbíny, chemický priemysel, jadrové elektrárne.





Neželezné kovy Jarmila Trpčevská

Príklady využitia niklu

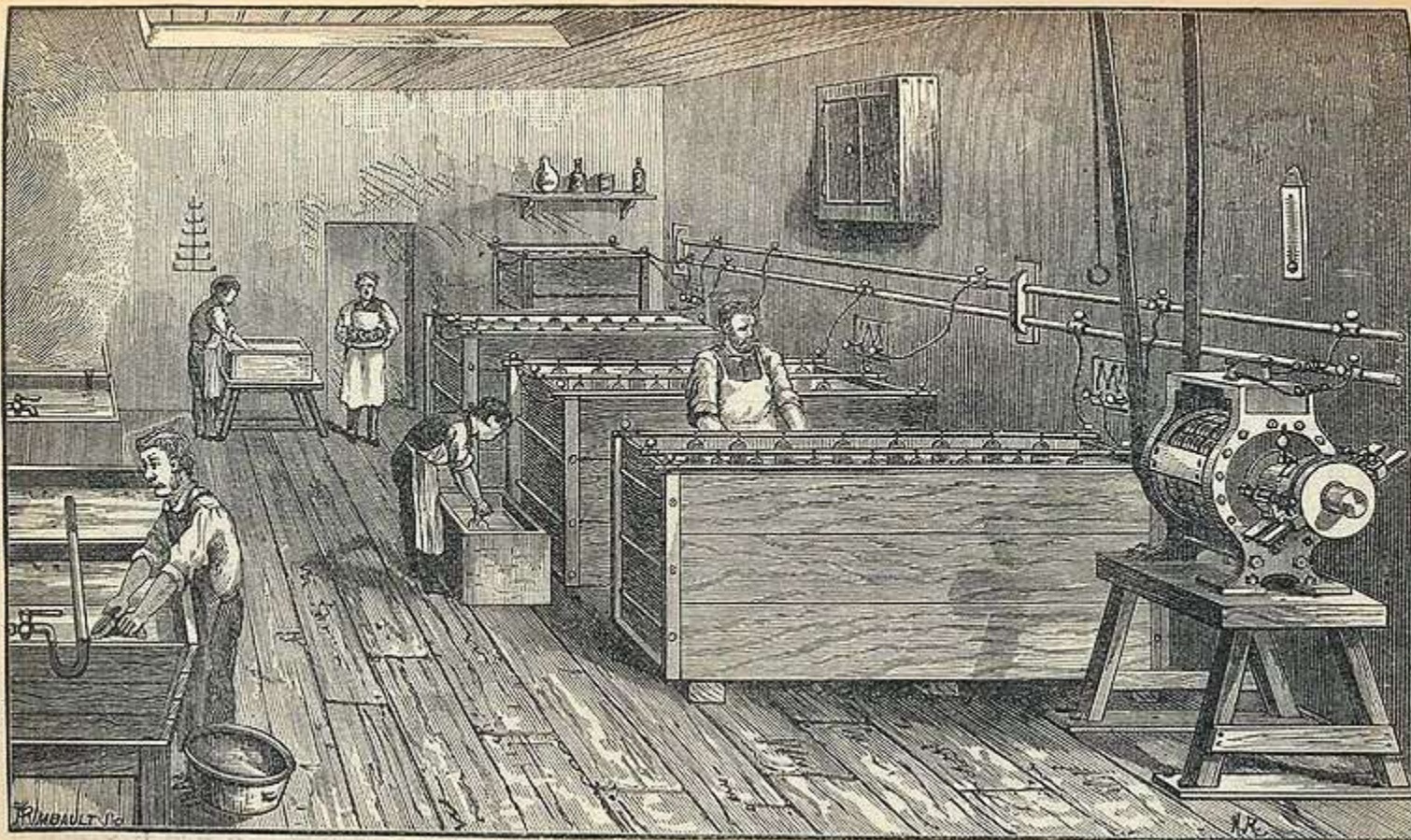


Fig 108.—Nickel-plating by Dynamo-electricity.

Historický spôsob poniklovania

Výskyt niklu, významné minerály niklu

Nikel je 16. najčastejšie sa vyskytujúci kov na Zemi, výskyt v zemskej kôre je 0,008%.

Minerály niklu: **sulfidické** - pentlandit, $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$

pyrhotín $(\text{Fe,Ni})\text{S}$

oxidické - garnierit, $(\text{Ni, Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$

arzenidové - nikelín, NiAs

Obsah niklu v jeho rudách < 5%.

Vzhľadom na feromagnetické vlastnosti pentlanditu a Ni-pyrhotínu, možno ich oddeliť od ostatnej časti rudy magnetickou separáciou. Tento sa ďalej obohacuje selektívnym flotačným procesom.

Oxidické rudy majú zvyčajne obsah Ni približne 1%. Ni je viazaný ako NiO, adsorbovaný na oxidoch Fe.

Hlavné typy niklových ložísk sú:

- Ložiská s obsahom niklu vo forme **sulfidických minerálov** často sa vyskytujú spolu s ekonomicky ziskateľnými množstvami **Cu a KPS (kovy platinovej skupiny)**.
Výskyt: Austrália, Kanada, Sibír, Južná Afrika.
- Ložiská s obsahom niklu vo forme **oxidických minerálov** sú produktmi zvetrávania. Nikel je prítomný ako komplexný oxid Si, Fe a Mg.
Co a Fe sú bežne sprievodnými prvkami niklu, ale laterity neobsahujú iné hodnotné zložky.
Co sa získava ako vedľajší.
Výskyt: Austrália, Nová Kaledónia, Indonézia, Kolumbia, Kuba, Venezuela, Brazília a Dominikánska Republika, Grécko .

Svetová ročná výroba niklu:

2001: 1,1 mil. ton

2011: 1,57 mil. ton

2014: 2,4 mil. ton



Nová Kaledónia,
Výskyt lateritických oxidických Ni rúd

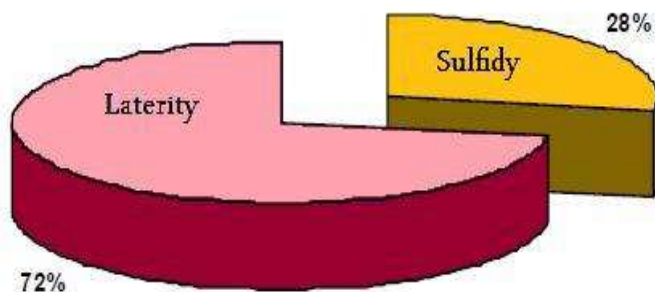


Sulfidické a lateritické zdroje niklu

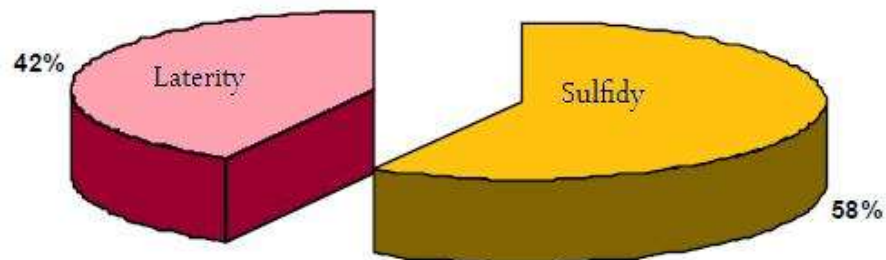
Zdroje niklu na povrchu zeme

	Zdroje (Mt)	% Ni	Ni (Mt)	% z celk. mn.
Sulfidy	10 500	0,58	62	27,8
Laterity	12 600	1,28	161	72,2
Spolu	23 100	0,97	223	100

Zdroje niklu na povrchu zeme



Primárna produkcia niklu



História ťažby Ni-Co rúd na Slovensku

Najznámejšou lokalitou s výskytom Ni-Co rúd - Dobšiná.

Rudu tu ťažili na prelome 18 /19. st. Ruda sa vyvážala do Anglicka.

Najväčší rozmach ťažby v rokoch 1860 - 1873, keď sa v Nemecku začali raziť niklové mince. Priaznivo ovplyvnila rozkvet mesta Dobšiná a jeho okolia. V tomto období sa Dobšiná radila medzi najbohatšie mesta.

Začiatkom 60tych rokov 19. st. postavili v Hnilci zariadenie na spracovanie chudobných rúd. Vyrábali kamienok a vyvážali ho do Anglicka.

V roku 1897 skončila takmer 100 ročná éra ťažby a spracovania Ni-Co rúd.

Výroba niklu

Výroba Ni (aj Co) - najmladšie vyrábané ťažké kovy.

Ich výroba začala v období rokov [1826-1827](#).

Spočiatku vo Švédsku, Nemecku, Kanade a Novej Kaledónii.

Technologické postupy spracovania rúd a koncentrátov sú vzhľadom na ich komplexné zloženie [náročné, zložité a drahé](#).

V závislosti od zloženia rúd môžeme nikel vyrobiť dvomi spôsobmi:

- 1. Pyrometalurgicky**
- 2. Hydrometalurgicky**

Výlučne pyrometalurgická výroba niklu s v súčasnosti nepoužíva.

Proces spracovania sulfidických rúd

1. Výroba koncentráту (flotáciou, 13-20% Ni v koncentráte)
2. Tavenie
3. Rafinácia

Pyrometalurgická technológia výroby niklu

(vzhľadom na veľmi podobné fyzikálno-chemické vlastnosti niklu a medi) je v podstate identická s technológiou výroby medi s tým rozdielom, že taviace procesy pri výrobe niklu vyžadujú vyššie pracovné teploty (vyšší bod tavenia niklu v porovnaní s Cu).

1. **Koncentračné tavenie** na **niklový kamienok** (zliatina sulfidov niklu, medi a železa),
2. **Oxidácia** na **jemný niklový kamienok** (vyšší obsah Ni), prípadne na surový nikel, ktorý sa odlieva do anód.
2. **Rafinácia.**

Konečnými produktmi sú vysokočistý nikel a meď.

Tavenie prebieha v 2 krokoch:

1. Tavenie vo „flash“ preci - vysušený koncentrát Ni sa mieša s troskotvornou prísadou.

Zmes chemicky reaguje s horúcim vzduchom obohateným o kyslík.

Železo a síra oxidujú. Teplo, ktoré je výsledkom exotermickej reakcie stačí na natavenie koncentráta a tvorbu tekutého kamienka (s obsahom Ni 30 - 45%) a tekutej trosky. **Kamienok je tvorený sulfidmi niklu a železa.**

2. Tento kamienok stále obsahuje železo a síru a tie oxidujú v procese **konvertovania** injektovaním vzduchu alebo kyslíka do taveniny na SO_2 a oxidy železa. Oxidy tvoria trosku. Troska sa odstraňuje.

Konvertovanie prebieha iba s 1. periódou. Proces konvertovania sa ukončí po odstránení FeS.

Vzniká **niklový (biely) kamienok s obsahom niklu 70-75%.**

Rafinácia:

V ďalšom musí dôjsť k rafinácii Ni kamienka. Používajú sa rôzne spôsoby. Jedným z nich je tlakové lúhovanie amoniakom.

Rafinácia kamienka

Prebieha v niekoľkých krokoch. Výsledný produkt sú Ni brikety (min. 99%Ni).

- 1. Lúhovanie:** Jemne rozomletý Ni kamienok sa lúhuje v autokláve v amoniaku pri vyššom tlaku.
Pri lúhovaní dochádza k rozpúšťaniu cenných kovov (Ni, Cu a Co), ale železo zostáva v nerozpustnom zvyšku. Lúhovanie prebieha pri teplote 80-85°C.
- 2. Redukcia** (plynným vodíkom): Prebieha 5dňový redukčný cyklus - precipituje práškový nikel.

Proces spracovania lateritických rúd

Nízky obsah Ni v rudách – perspektívne sú hydrometalurgické postupy.

Veľký obsah vody (35-40%) – sušenie vo veľkých rotačných peciach.

Výber výrobných metód závisí od typu rudy, základným kritériom je pomer Mg:Fe.

Väčšina lateritických surovín sa spracováva na feronikel (obsah Ni 20-40%).

1. Proces kyslého tlakového lúhovania (PAL)

2. Proces amoniakálneho lúhovania (Caronov proces)

Získané výluhy sa čistia od nežiaducich primiešanií a **kobalt sa oddeľuje od zrazeniny, ktorá sa spracováva samostatne na čistý kov.**

Vysokočistý nikel sa z roztoku získa elektrolýzou.

Proces kyslého tlakového lúhovania (PAL)

1. Rozomletá surovina **sa lúhuje koncentrovanou H_2SO_4** pri teplote $230^\circ C$ a tlaku $4,5\text{ MPa}$. Do roztoku sa prevedie 96% Ni, 95% Co a 100% Cu a Zn, pričom takmer všetko železo zostáva vo forme Fe_2O_3 v lúženci.
2. Z roztoku sa **Ni a Co zrážajú na sulfidy plynným H_2S** pri $115^\circ C$ a tlaku $0,5\text{ MPa}$.
3. Tieto sulfidy sa ďalej podrobia **tlakovému oxidačnému lúhovaniu za vzniku síranov**.
4. Kvapalinová extrakcia sa používa k oddeleniu niklu od kobaltu.
5. Nikel a kobalt sa oddelia **tlakovou redukciovou vodíkom**.

Výroba niklu v Seredi

Založenie závodu v Seredi - nariadenie v roku 1959, zriadený bol v roku 1961.

Albánska lateritická feroniklová ruda obsahovala 1% Ni.

Technológia výroby: kombinovaná technológia,

t.j. **selektívna redukcia,**

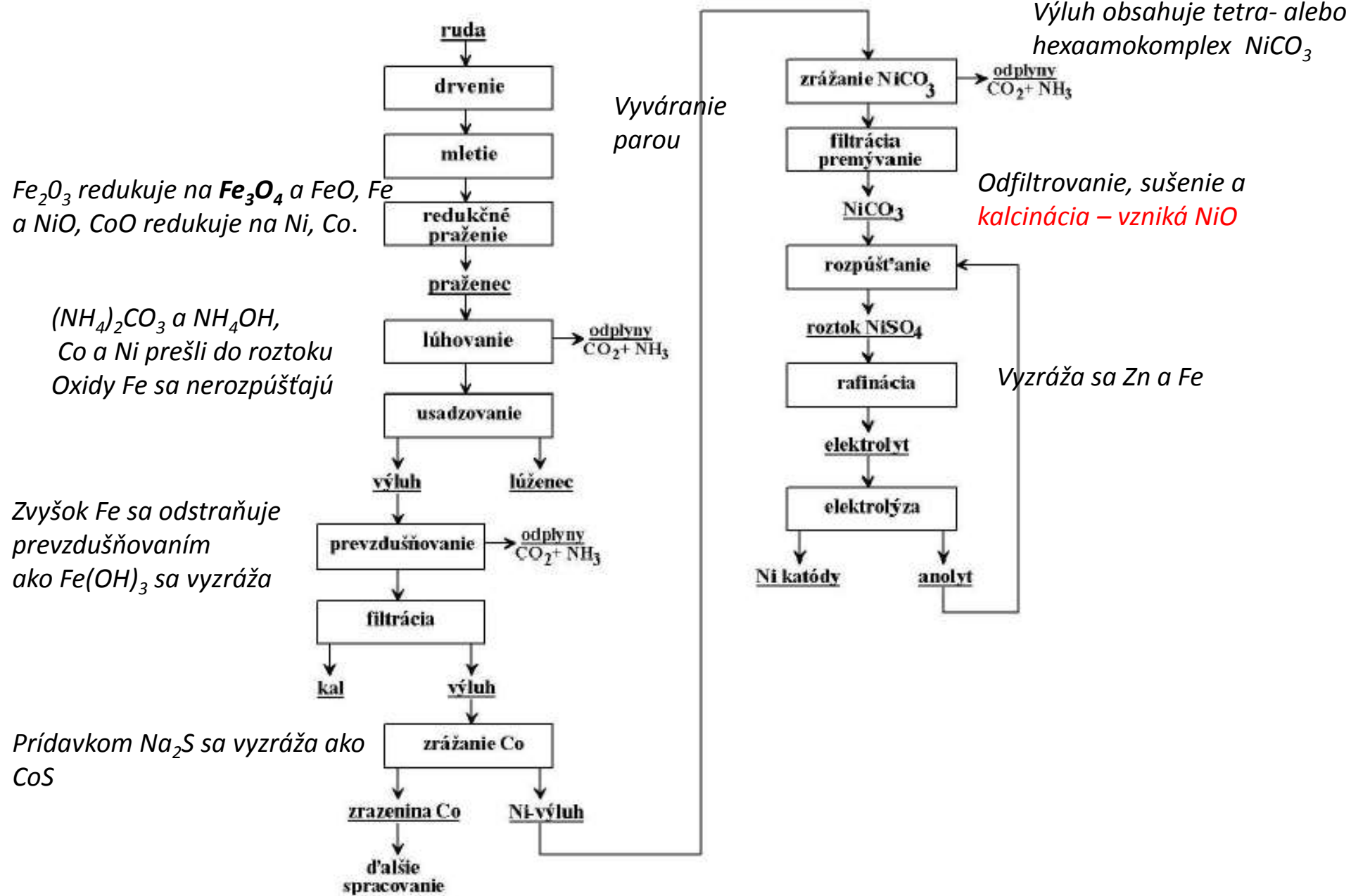
amoniakálne lúhovanie a

elektrolytické spracovanie na finálny Ni a Co.

Zloženie rudy: Fe	49-52%
Cr	2,57%
Al ₂ O ₃	6,88%
Ni	1%
SiO ₂	5,3%
Co	0,06%
Mn	0,34%

V roku 1991 – ukončené spracovanie.

Ročná výroba: viac ako 2000 t Ni a 60 t Co.



Obr.2 Bloková schéma procesu výroby niklu v bývalej Niklovej hute Sereď
 Neželezné kovy Jarmila Trpčevská

1. Spôsob výroby niklu závisí od typu východiskovej suroviny.
2. V minulosti väčšina výroby niklu pochádzala zo spracovania sulfidických rúd.
3. V budúcnosti sa očakáva nárast výroby niklu z lateritických rúd.
4. Budúcnosť lateritických projektov je založená na využití PAL procesov.

Kontrolné otázky k 9. prednáške:

1. Aké sú základné vlastnosti niklu?
2. Akému prostrediu odoláva nikel?
3. Aké je hlavné použitie niklu?
4. Aké sú hlavné minerály niklu?
5. Kde na Slovensku sa v minulosti ťažili rudy s obsahom niklu?
6. Od čoho závisí výber technológie výroby niklu?
7. Ktorý hydrometalurgický spôsob výroby niklu sa v súčasnosti uprednostňuje?
8. Kde na Slovensku sa v 20. st. vyrábal nikel z dovezených rúd?

10.

Výroba volfrámu, vlastnosti a použití

Volfrám patří do skupiny vysokotavitelných kovov.

Ide o skupinu kovov, ktorých teplota tavenia je vyššia ako 2000°C, (resp.1800°C).

Sú to: **W, Re, Ta, Mo, Nb, Hf, V, Cr, Zr**

Kovy s vysokou teplotou tavenia

Kov	Teplota tavenia v °C
volfrám	3 422
rénium	3 182
tantal	3 020
molybdén	2 623
niób	2 469
hafnium	2 231
vanád	1 910
chróm	1 907
zirkónium	1 855

Základné vlastnosti volfrámu

Teplota tavenia	3410°C
Bod varu	5700°C
Súčiniteľ tepelnej rozťažnosti	4,32 – 4,68.10⁻⁶K⁻¹
Hustota	19,25g/cm³
Nízky tlak par (2000°C)	8,15.10⁻⁸ Pa



Táto kocka volfrámu s dĺžkou hrany 3,73 cm váži 1kg

- **Má vysoká tvrdosť.**
- **Je tepelne a chemicky stabilný.**
- **Pri vysokých teplotách je najpevnejší kov s relatívne nízkou cenou.**

Použitie volfrámu

1. Využitie pri vysokých teplotách

Vlákná v žiarovkách (asi 4% podiel výroby), zvaracie elektródy, odpory vákuových pecí pre najvyššie T.

2. Využitie jeho vysokej hustoty

Závažia, šípky, rybárske závažia, atletické gule, ochrana proti žiareniu. Volfrámové strelivo je v mnohých smeroch lepšie ako olovené a ohľaduplnejšie k životnému prostrediu.

3. Výroba kompozitov

Výroba spekaných karbidov, tvrdokovov.

4. Výroba ocelí

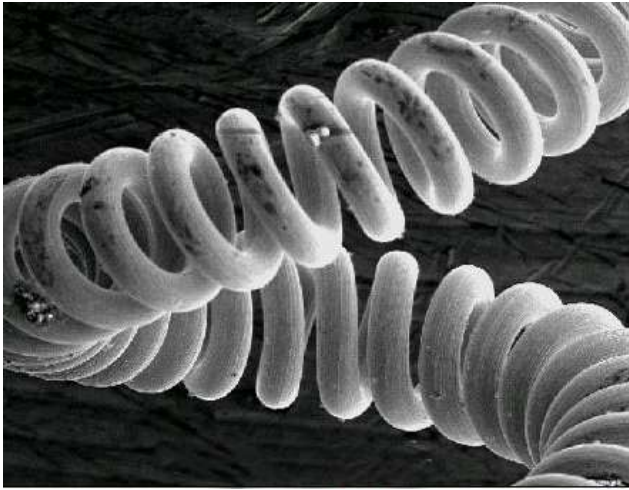
Volfrám ako legúra pri výrobe nástrojových ocelí, z toho najvýkonnejšie – rýchlorezné.

Rýchlorezné nástrojové ocele majú obvykle 0,7-1,3%C (10 až 18% W, 4% Cr, 1-4% V).

Vyznačujú sa mimoriadnou stálosťou za tepla a vysokou pevnosťou.

Používajú sa do pracovných teplôt **až 650°C**.

- vrtáky, závitníky, frézy, preťahovacie trny a podobne.



Detail W vlákna



W elektróda



Volfrámová topná vložka

Najväčšie využitie: **vo forme karbidov volfrámu pre rezné nástroje** (viac ako 50%).



Použitie tvrdokovov na báze WC pre rezné nástroje

Spekané karbidy (tvrdokovy) sa vyrábajú sa postupom práškovej metalurgie.
Tvrdokovy: karbidy (**hlavne WC**) + spojivo.

Vyznačujú sa vysokou tvrdosťou a odolnosťou proti opotrebeniu.
Z toho vyplýva výborná životnosť nástrojov a rôznych súčasti.

Minerály volfrámu

Najdôležitejšie minerály:

Wolframit $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$

Obsah WO_3 – 76,5%



Scheelit CaWO_4

Obsah WO_3 – 80,6%



Obsah WO_3 v rude je cca 1%.

Ročná výroba primárneho wolfrámu: 80 000 t

Výroba práškového volfrámu: 3 základné kroky

1. Výroba APT (paravolframam amónny)

APT – hlavný prekurzor pri výrobe volfrámu.

Moderné metódy sú založené na rozpúšťaní scheelitových a wolframitových koncentrátov tlakovým rozpúšťaním v uhličitanе sodnom alebo v koncentrovanom roztoku NaOH.

Získaný roztok Na_2WO_4 volframam sodného sa čistí precipitáciou a filtáciou pred jeho premenou na roztok volframam amónneho.

APT (paravolframam amónny) sa nakoniec získa kryštalizáciou.

2. Z APT (paravolframam amónneho) sa kalcináciou vyrobí oxid volfrámu.

3. Oxid volfrámu sa redukuje (najčastejšie vodíkom) na práškový volfrám.

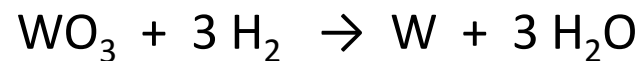
Výroba práškového volfrámu redukciovou vodíkom

Východiskovým materiálom pre oxid volfrámový je vysoko čistý parawolframamónny, $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**APT ammonium paratungstate**).

Kalčináciou na vzduchu, vzniká žltý oxid, ktorý má najvyšší možný stav oxidácie, teda WO_3 .

Keď kalcinácia prebieha vo vodíku, vzniká modrý oxid so vzorcom medzi $\text{WO}_{2,9}$ a $\text{WO}_{2,97}$, v závislosti od podmienok kalcinácie.

Výroba práškového W sa uskutočňuje **redukciovou oxidu volfrámového**, podľa všeobecného vzťahu,



Redukcia prebieha v peci pri teplote 700 až 1000°C.

Ak východiskový materiál je WO_3 , redukcia prebieha v niekoľkých krokoch:

Fázy vytvárané počas redukcie WO_3 vodíkom sú:

WO_3	trojklonná	žltá
$\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ($\text{WO}_{2,9}$)	jednoklonná	tmavo modrá
$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($\text{WO}_{2,72}$)	jednoklonná	modro-fialová
WO_2	jednoklonná	hnedá
β W	kubická	sivá
α W	kubická	kovovo sivá

Beta W je považovaný za metastabilnú kovovú fázu, jeho morfológia závisí od nečistôt a od obsahu vlhkosti v atmosfére.

Konečný W má v závislosti od premenných procesu veľkosť častíc 1 až 20 μm .

Pre technickú výrobu volfrámových vlákien do elektrických žiaroviek sa vyžaduje volfrámový prášok s rozmerom častíc 3 – 5 μm .

(APT ammonium paratungstate
parawolframan amónny).



kalcináciou na vzduchu vzniká WO_3



kalcináciou vo vodíku vzniká $WO_{2,8-2,97}$



redukciou vodíkom vzniká W prášok



Znázornenie premeny APT na W prášok

Výroba karbidu wolfrámu WC

Většina vyrobeného práškového wolfrámu se používá na výrobu WC.

WC vzniká reakcí práškového wolfrámu s čistým práškovým uhlíkem při teplotě 900 až 2200°C.

Práškový WC je čí do množství výroby nejdůležitější produkt wolfrámu.

Pro jeho tvrdost je hlavní složkou spekaných karbidů.

Spekané karbidy

Vyrábajú sa výhradne technológiou **práškovej metalurgie**.

Hlavnou oblasťou použitia – obrábanie.

Vyrábajú sa z nich rezné doštičky na obrábacie nástroje.

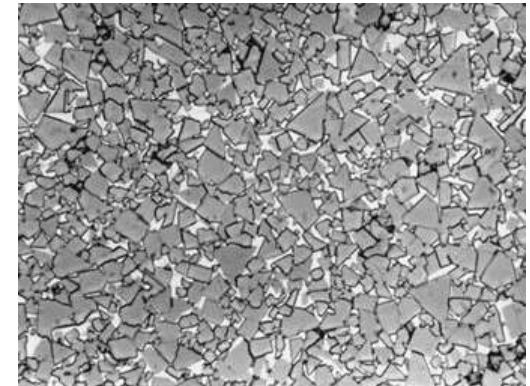
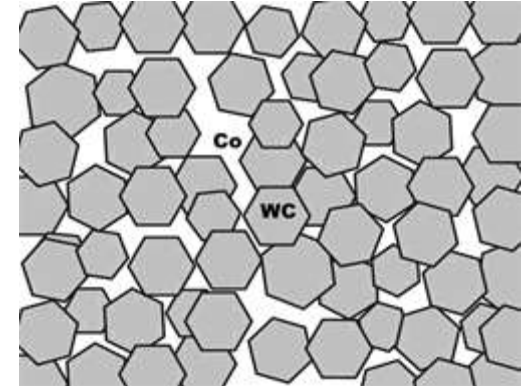
Vyrábajú sa z **tvrdých karbidov a spojiva**
(obr. WC – karbid, Co – spojivo).

Postup výroby:

lisovanie zmesi práškových karbidov a spojiva,
následné spekanie za prítomnosti tekutej fázy (Co).

WC prášky: 4 až 10 μm

Podiel WC: 70-97%



Kontrolné otázky k 10. prednáške:

1. Do akej skupiny patrí volfrám?
2. Akými vlastnosťami sa vyznačuje volfrám?
3. Ktoré sú hlavné oblasti využitia volfrámu?
4. V ktorých hlavných mineráloch sa vyskytuje volfrám?
5. V akej forme sa vyrába volfrám?
6. Aká látka je hlavným prekurzorom pri výrobe volfrámu?
7. Ako sa pripravuje WC z práškoveho volfrámu?

11.

Urán, vlastnosti, použitie a výroba

Vlastnosti uránu:

Teplota tavenia: **1132°C**

Teplota varu: 4131°C

Hustota: **19,1 kg.dm⁻³**



- Rádioaktívny.
- Prírodný aktinoid.
- Pomenovaný je podľa planéty Urán.
- Ako prvok bol objavený v r. 1789 v rude, v čistej forme bol izolovaný v r. 1841.
- Rádioaktívnosť bola objavená Bekkerelom v r. 1896.
V r. 1898 manželia Curie objavili v uránovej rude polónium a rádium.
- V čistom stave je to striebrobiely kov, na vzduchu tmavne – pokrýva sa vrstvou oxidov.
- Rozomletý na prášok je samozápalný.
- Pri teplote okolia sa dá valcovať a kovať (nie je príliš tvrdý).
- Pri zahrievaní sa stáva najskôr krehký, pri ďalšom zvyšovaní T je plastický.

Modifikácie uránu:

α je stály do 660°C (rombická sústava)

β je stály v rozmedzí $660\text{-}760^{\circ}\text{C}$ (trigonálna sústava)

γ je stály od 760°C (K8)

V prírode sa urán vyskytuje vo forme zmesi izotopov.

^{238}U (99,276%)

^{235}U (0,718%)

^{234}U (0,004%).

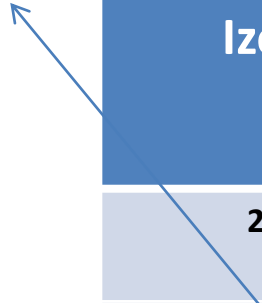
Stálosť izotopov je rozdielna.

Izotop - jadro atómu izotopu jedného prvku má rovnaký počet protónov,
ale rozdielny počet neutrónov.

Izotopy toho istého prvku majú rovnaké atómové číslo, ale rozdielne hmotnostné číslo.

Izotopy uránu

Nukleonové číslo



Izotop	Výskyt (%)	Polčas rozpadu	Produkt rozpadu
²³² U	synt.	68,9 rokov	²²⁸ Th
²³³ U	synt.	159 200 rokov	²²⁹ Th
²³⁴ U	0,004	245 500 rokov	²³⁰ Th
²³⁵ U	0,720	7,038x10 ⁸ rokov	²³¹ Th
²³⁶ U	synt.	2,342x10 ⁷ rokov	²³² Th
²³⁷ U	synt.	6,75 dňa	²³⁷ Np
²³⁸ U	99,276	4,468x10 ⁹ rokov	²³⁴ Th

Obsah uránu v rudách: 0,4 – 3%.

Rudy: **oxidické**

- **uraninit** alebo nasturan (**smolinec**), obsahuje **UO₂** aj **U₃O₈** (s prímiesami oxidov olova, tória a rádia)
- **carnotit** **K₂(UO₂)₂(VO₄)₂·3H₂O** a iné

Urán sa vyskytuje **aj v morskej vode** a to v relatívne veľkej konc: 3 µg/l.

Urán je obsiahnutý **aj v uhlí** (preto tepelné elektrárne uvoľňujú do prostredia viac rádioaktivity než elektrárne jadrové).

Náleziska s obsahom viac ako 0,1% uránu - ekonomická ťažba.

Ruda v ložisku Jahodná (0,47%)

Uránový koncentrát: 85% U je známy pod skratkou U₃O₈.



Uraninit



Carnotit



Uraninit

ŤAŽBA URÁNOVEJ RUDY

Production from mines (tonnes U)

Country	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Kazakhstan	6637	8521	14020	17803	19451	21317	22451	23127
Canada	9476	9000	10173	9783	9145	8999	9331	9134
Australia	8611	8430	7982	5900	5983	6991	6350	5001
Niger	3153	3032	3243	4198	4351	4667	4518	4057
Namibia	2879	4366	4626	4496	3258	4495	4323	3255
Russia	3413	3521	3564	3562	2993	2872	3135	2990
Uzbekistan (est)	2320	2338	2429	2400	2500	2400	2400	2400
USA	1654	1430	1453	1660	1537	1596	1792	1919
China (est)	712	769	750	827	885	1500	1500	1500
Ukraine (est)	846	800	840	850	890	960	922	926
South Africa	539	655	563	583	582	465	531	573
India (est)	270	271	290	400	400	385	385	385
Malawi			104	670	846	1101	1132	369
Brazil (est)	299	330	345	148	265	231	231	231
Czech Republic	306	263	258	254	229	228	215	193
Romania (est)	77	77	75	77	77	90	77	77
Pakistan (est)	45	45	50	45	45	45	45	45
Germany	41	0	0	8	51	50	27	33
France	4	5	8	7	6	3	5	3
Total world	41 282	43 764	50 772	53 671	53 493	58 394	59,370	56,217
tonnes U₃O₈	48 683	51 611	59 875	63 295	63 084	68 864	70,015	66,297
percentage of world demand*	64%	68%	78%	78%	85%	86%	92%	85%

Ťažba v Čechách:

Minulosť:

Jáchymov (do 2. polovice 20. st.) – najvýznamnejší zdroj

Horný Slavkov

Příbram

Stráže pod Ralskem (zamorené podzemné vody)

Súčasnosť:

Dolní Rožinka pri Ždári nad Sázavou-jediná prebiehajúca ťažba v strednej EÚ. (Ťažba by mala byť ukončená v roku 2017).

Ťažba v rámci EÚ je ešte v Rumunsku.

V bývalom Československu sa v minulosti spracovávala uránová ruda v mydlovarskom podniku MAPE.

Areál bývalého podniku predstavuje jednu z vážnych ekologických záťaží v ČR.



Použitie uránu

Uránová ruda sa ťažila v českom Jáchymove od roku 1826 – používala sa na farbenie skla a glazúr. Toto využitie podstatne kleslo v 2. polovici 20.st.

Pre účely jadrového priemyslu sa začal urán využívať počas 2. sv. vojny.

Jadrové využitie - po tzv. **obohatení uránu** (zvýšenie koncentrácie izotopov ^{235}U).

1. ako **palivo** v **jadrových reaktoroch** alebo
2. ako **náplň atómových bômb**.

Pre použitie ako jadrového paliva je **nutné obohacovanie**, kde sa **zvyšuje koncentrácia izotopu ^{235}U** z 0,72 % väčšinou na 6 – 8 %.

Pre použitie v atómovej bombe je potrebné zvýšiť koncentráciu na cca 90%.

Dvojurán sodný ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dodnes slúži pod názvom uránová žltá na farbenie skla a glazúr (farbí na žltá až žltozeleno).

Po obohatení uránu zostane tzv. **ochudobnený urán DU (depleted uranium)**.

Ochudobnený preto, že je **zbavený podstatnej časti izotopu ^{235}U** .

DU – ako vedľajší produkt pri výrobe obohateného uránu (je dostupný vo veľkých množstvách, lacný)

DU je pre svoju vysokú hustotu používa napr. pre výrobu protipancierových **projektilov**. Pôsobí tu síce najmä vysoká kinetická energia strely, účinok však zosilňuje aj to, že po prieniku projektilu za pancier sa tlakom a trením sa častice uránu vznietia, čo zvyšuje ničivý účinok.

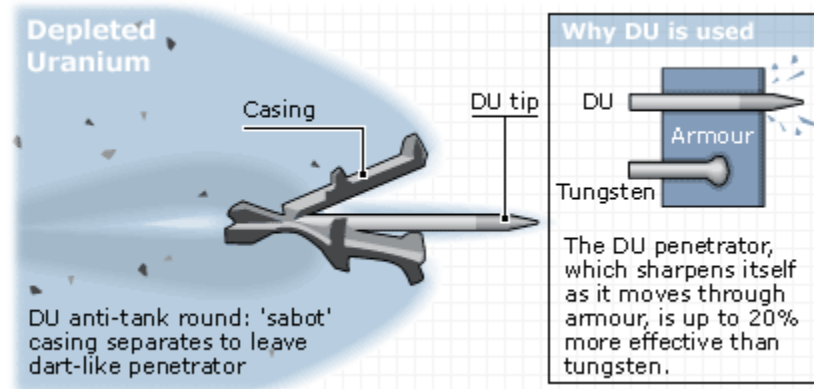
K dosiahnutiu tohto efektu sa strela musí pohybovať rýchlosťou zvuku.

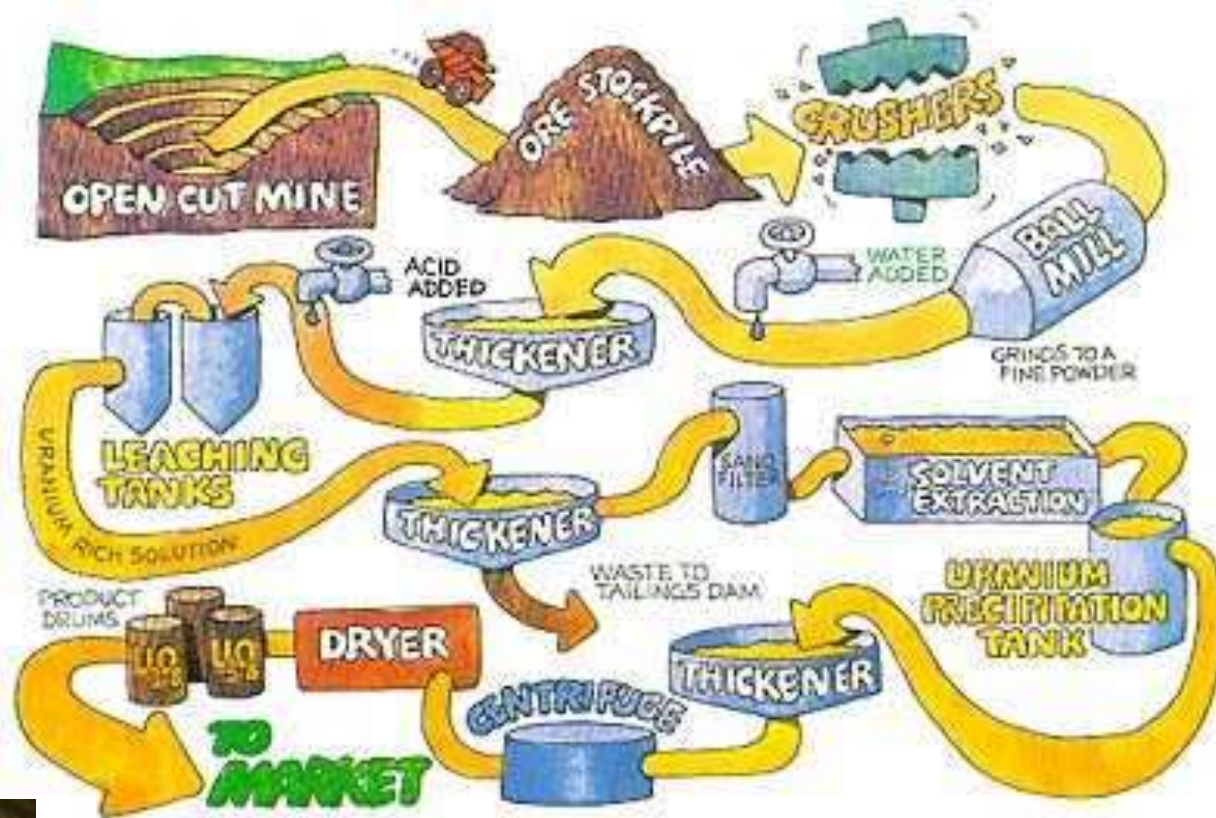
V staršom, ale ešte používanom Boeingu B747 sa urán používa ako vyrovnávacie **závažie**. Obsahuje 400 – 600 kg ochudobneného uránu (iný prameň uvádza dokonca 400 – 1 500 kg).

Podobným spôsobom sa využíva aj v amerických vrtuľníkoch.

Ako záťaž sa využíva aj v plachetniciach, rotoroch gyroskopov, ropných vrtných súpravách.

Ochudobnený urán môže byť použitý ako **tienie** pred rádioaktivitou.





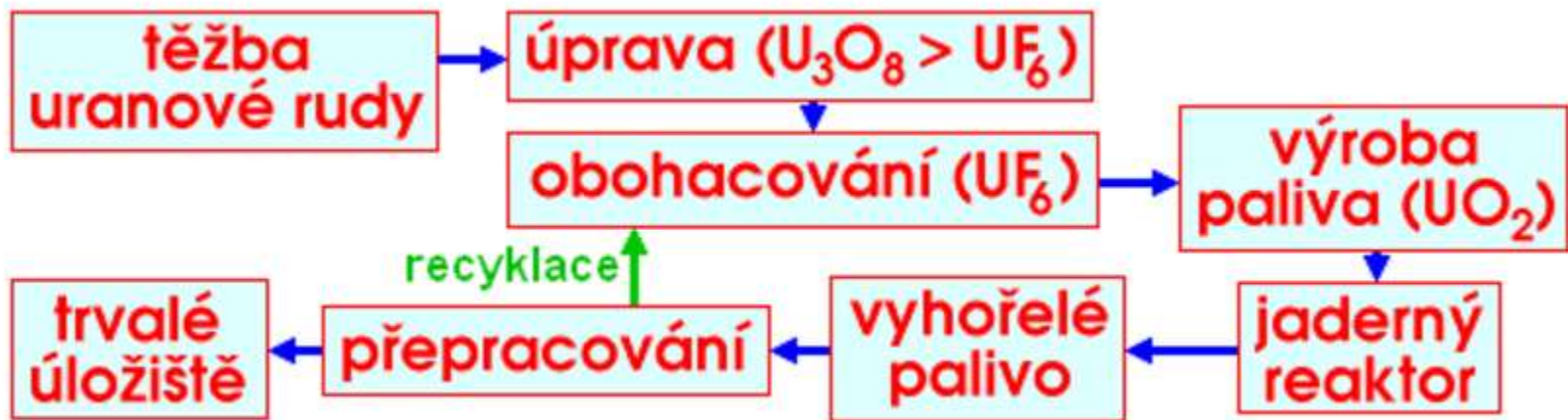
Výroba koncentrátu (žltý koláč) U_3O_8

In Situ Leach (ISL) těžba uránu

- V roku 2013, **ISL** sa podieľalo vo svete 47% na ťažbe uránu. Väčšina ťažby uránu v USA, Kazachstane a Uzbekistane je v súčasnosti metódou ISL.
- ISL prebieha aj v Austrálii, Číne a Rusku.
- V USA metóda **ISL** je najefektívnejšou metódou a environmentálne prijateľnou metódou ťažby U.



ISL v ČR: Stráž pod Ralskem,



1. VÝROBA ŽLTÉHO KOLÁČA

- obsahuje 70 až 90% U_3O_8



1. Ruda z konvenčných baní (podzemné, povrchové)

sa najprv **drví**. Potom sa **melie** vo vodnom prostredí, vzniká suspenziu jemných častíc rudy vo vode.

Suspenzia sa **lúhuje** najčastejšie v H_2SO_4 (menej často HNO_3 , alebo HCl), lúhujú sa oxidy uránu, **zvyšok ostáva nerozpustený (odpad)**.

2. Takmer polovica svetovej ťažby v súčasnosti sa realizuje metódou „in situ“

lúhovania (ISL). Ťažba nie je sprevádzaná veľkým rozrušením pôdy.

Lúhovacie činidlo sa injektuje a cirkuluje uránovou rudou.

Roztok s rozpusteným uránom sa pumpuje na povrch.

Obe metódy poskytujú **uránový roztok**. Tento sa filtruje a urán sa separuje

kvapalinovou extrakciou alebo **iónovou výmenou**.

Nasleduje precipitácia, filtrácia a sušenie.

Vzniká koncentrát (U_3O_8), ukladá sa do utesnených sudov, je stredne rádioaktívny.



In a mill, uranium is extracted from crushed ore to enable the conversion process. Yellow cake, the result of milling, is packaged into special steel drums before shipping.

© Cameco

Balenie „žltého koláča“ do sudov.

2. KONVERZIA

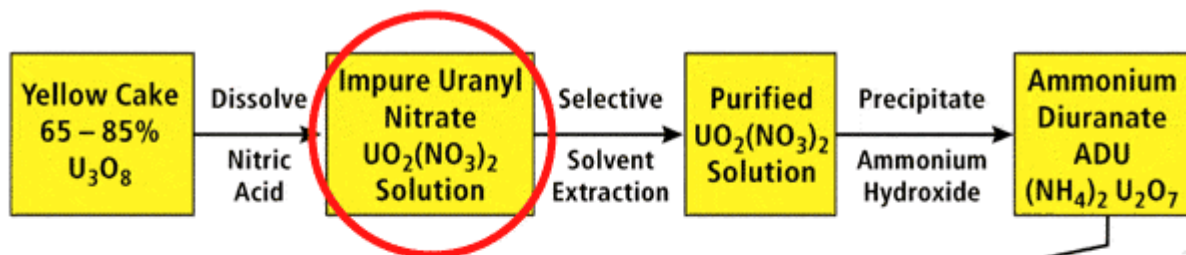
Konverzia – premena žltého koláča **na plyn**, ktorý umožňuje obohatenie. Žltý koláč sa konvertuje **na plyn UF_6** . Plyn sa privádza do veľkých valcov, kde sa solidifikuje.



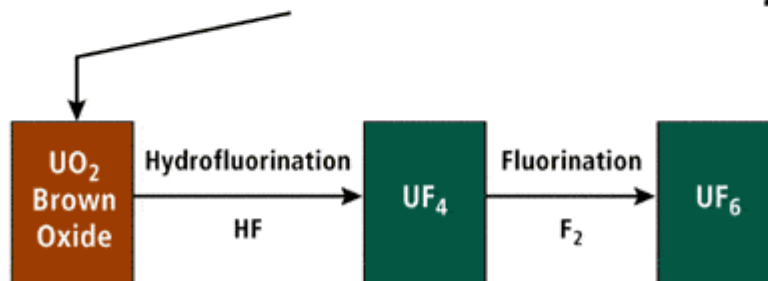
*It takes about 10 kg of natural uranium to make
1 kg of uranium enriched to 5%.
© Cameco*

4

Proces konverzie žltého koláča na UF₆



Calcination and Reduction with H₂



UF₆ následne postupuje do procesu obohacovania



3. PROCES OBOHACOVANIA

- zvyšuje podiel štiepatel'ného izotopu ^{235}U

Prírodný urán obsahuje dva hlavné izotopy ^{238}U (99,3%) a ^{235}U (0,7%).
Použiteľné **pre štiepnu reakciu** sú však **len jadrá atómov ^{235}U** .

Väčšina reaktorov v súčasnosti používa mierne obohatený urán, t.j. taký v ktorom je podiel ^{235}U je zvýšený na 3-5%.



Po obohatení UF_6 sa premieňa na UO_2 v práškovej forme – vhodné pre výrobu paliva.

Oddelenie izotopov – ^{238}U a ^{235}U je ťažké.

Z hľadiska chemického chovania sú oba izotopy prakticky identické.
Rozdiely vo fyzikálnych vlastnostiach sú veľmi malé.

Technologické postupy obohacovania:

- **Elektromagnetická separácia**

Letiace ióny separovaného materiálu sú oddeľované pôsobením magnetického poľa.

- **Difúzia**

Využíva sa rozdiel v difúzných koeficientoch plyných zlúčenín.

- **Centrifugálna separácia**

V centrifúge s vysokými otáčkami dochádza *k deleniu molekúl podľa ich hmotnosti na základe rozdielneho momentu hybnosti* pohybujúcich sa častíc.

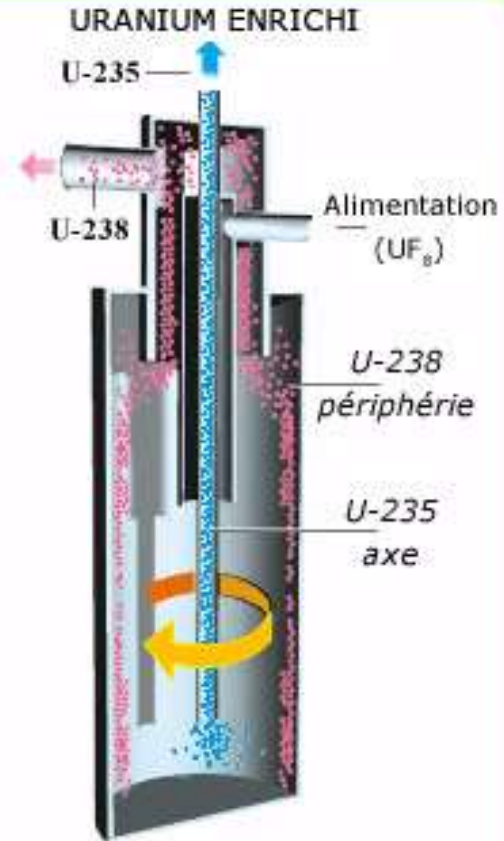
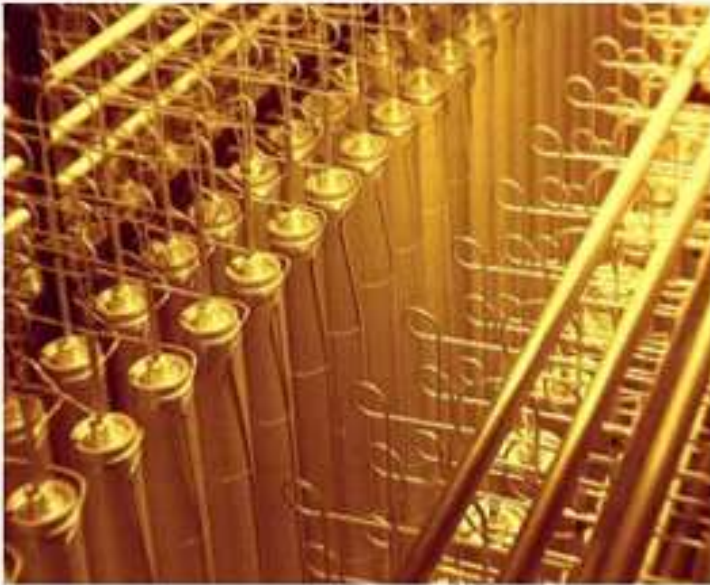
Ide o hlavný zdroj obohateného uránu v súčasnosti.

- **Ionizácia laserom**

Laser excituje iba plyné atómy jedného izotopu, iné ostávajú v základnom stave.
Ionizované izotopy možno potom oddeliť elektromagneticky.
Iba v laboratórnom rozsahu.

Centrifugálna separácia

Cascades de centrifugeuses



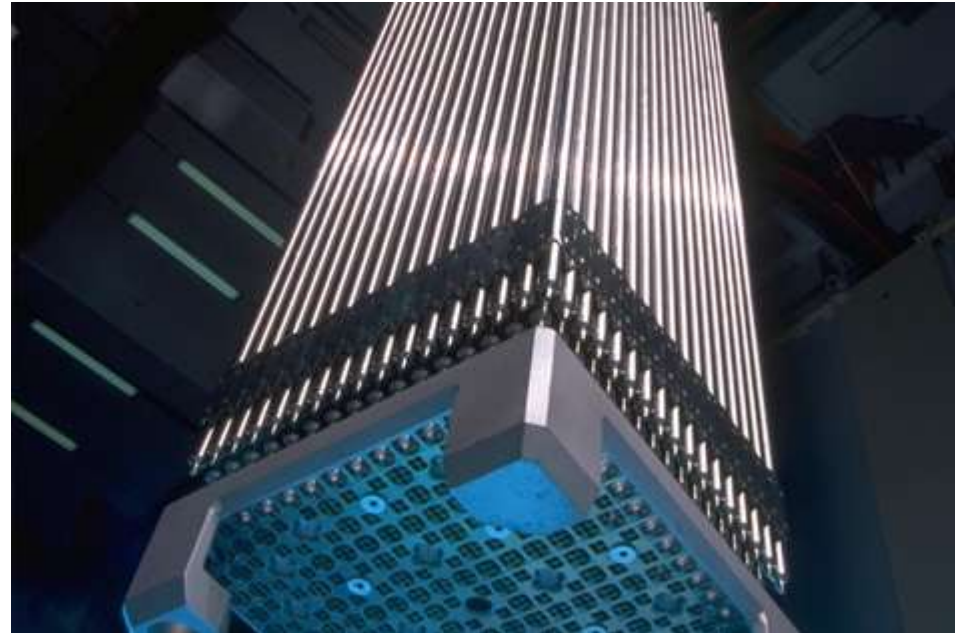
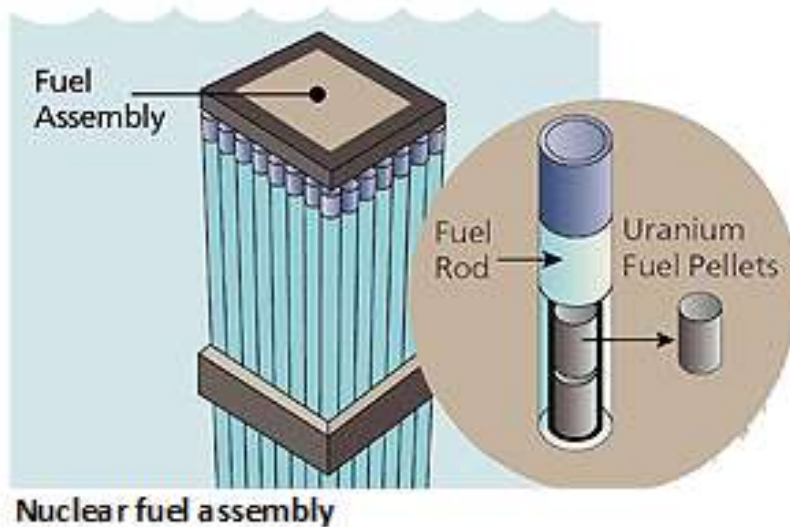


Ochudobnený urán (DE), vedľajší produkt

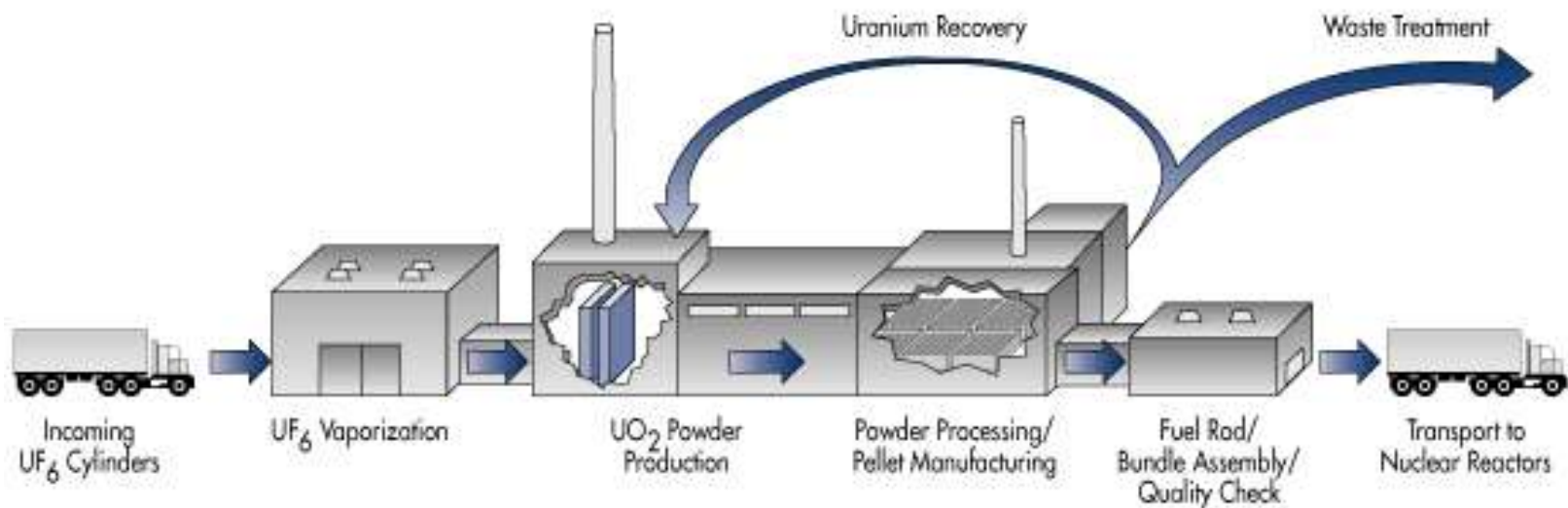
4. VÝROBA PALIVA

- premena obohateného UF_6 na palivo

Všetky energetické reaktory súčasnej generácie **používajú (UO_2)** palivo vo forme keramických peliet. UO_2 prášok sa lisuje do valcovej formy o veľkosti končeka prstu. Tieto pelety sa potom spekajú pri vysokej teplote. Jedna peleta obsahuje približne toľko energie ako 800 kg uhlia alebo 560 l oleja. Uránové pelety sa ukladajú do kovových rúr.



Výroba paliva z UF_6



5. Výroba elektriny

Jadrová elektrárň vyrába energiu podobne ako elektrárň využívajúca uhlie či plyn.

Rozdiel je v zdroji tepla.

Ohrieva sa voda, vytvára sa para pri extrémne vysokých teplotách a tlakoch.

Para sa používa na pohon turbín, lopatkám odovzdávajú pohybovú energiu.

V tlakovodných reaktoroch je palivo v podobe palivových kaziet umiestnené v tlakovej nádobe reaktora, do ktorej prúdi chemicky upravená voda. Táto preteká kanálkami v palivových kazetách a odvádza teplo, ktoré vzniká pri štiepnej reakcii.

Voda z reaktora vystupuje s teplotou približne 297°C.

Jadro atómu ^{235}U sa štiepiť uvoľňujúc energiu vo forme tepla.

Nukleárne palivo sa v reaktore používa po dobu 3-6 rokov.

Raz v roku sa 25-30% paliva vyberie a nahradí novým.

6. Uskladnenie použitého paliva

Po 2-6 rokov sa palivové kazety odstraňujú z reaktora. Po ich trvalom odstránení, sú uskladnené pod vodou, ktoré poskytujú chladenie aj tienenie pred radiáciou. Po určitej dobe sa použité palivové kazety môžu presunúť do nádrži.

Po určitej dobe klesá teplota a rádioaktivita.

Po 40 rokoch uskladňovania, rádioaktivita použitého paliva sa cca 1000x zníži po odstránení z reaktora.

7. Spracovanie použitého paliva

Použité palivo obsahuje urán (cca 96%), plutónium (cca 1%) a vysoký podiel rádioaktívneho odpadového produktu (cca 3%).

Urán s menej než 1% štiepateľným ^{235}U a plutónium (Pu) možno znovu použiť.

Súčasná spracovateľská spoločnosť rozpúšťajú použité palivo a chemicky separujú uvedené 3 zložky.

Približne 1/3 použitého paliva sa znovu spracováva.

Kontrolné otázky ku kapitole 11:

1. Medzi ktoré kovy zaradujeme urán?
2. Ako sa vyskytuje urán v prírode?
3. Aký je priemerný obsah uránu v rudách?
4. Uvedte najznámejšiu rudu uránu.
5. V akej forme je uránový koncentrát?
6. V ktorej krajine sa ťaží najviac uránovej rudy?
7. Aké je hlavné použitie uránu?
8. Ako vzniká ochudobnený urán?
9. V akej forme sa používa urán ako palivo v jadrových elektrárniach?

12.

Získavanie kovov z podmorských zdrojov

Morské dno ako zdroj surovín

Suroviny na morskom dne

- **Polymetalické konkrécie**
- Kobaltonosné mangánové kôry
- Polymetalické masívne sulfidy

Typ minerálneho ložiska	Priemerná hĺbka	Zdroj kovov
Polymetalické konkrécie	4 000 – 6 000 m	Mn, Ni, Cu, Co,....
Kobaltonosné mangánové kôry	800 – 2 400 m	Co, Mn, Cu, Ni, V, Mo
Polymetalické masívne sulfidy	1 400 – 3 700 m	Zn, Cu, Pb, Au, Ag



Kobaltonosné mangánové kôry

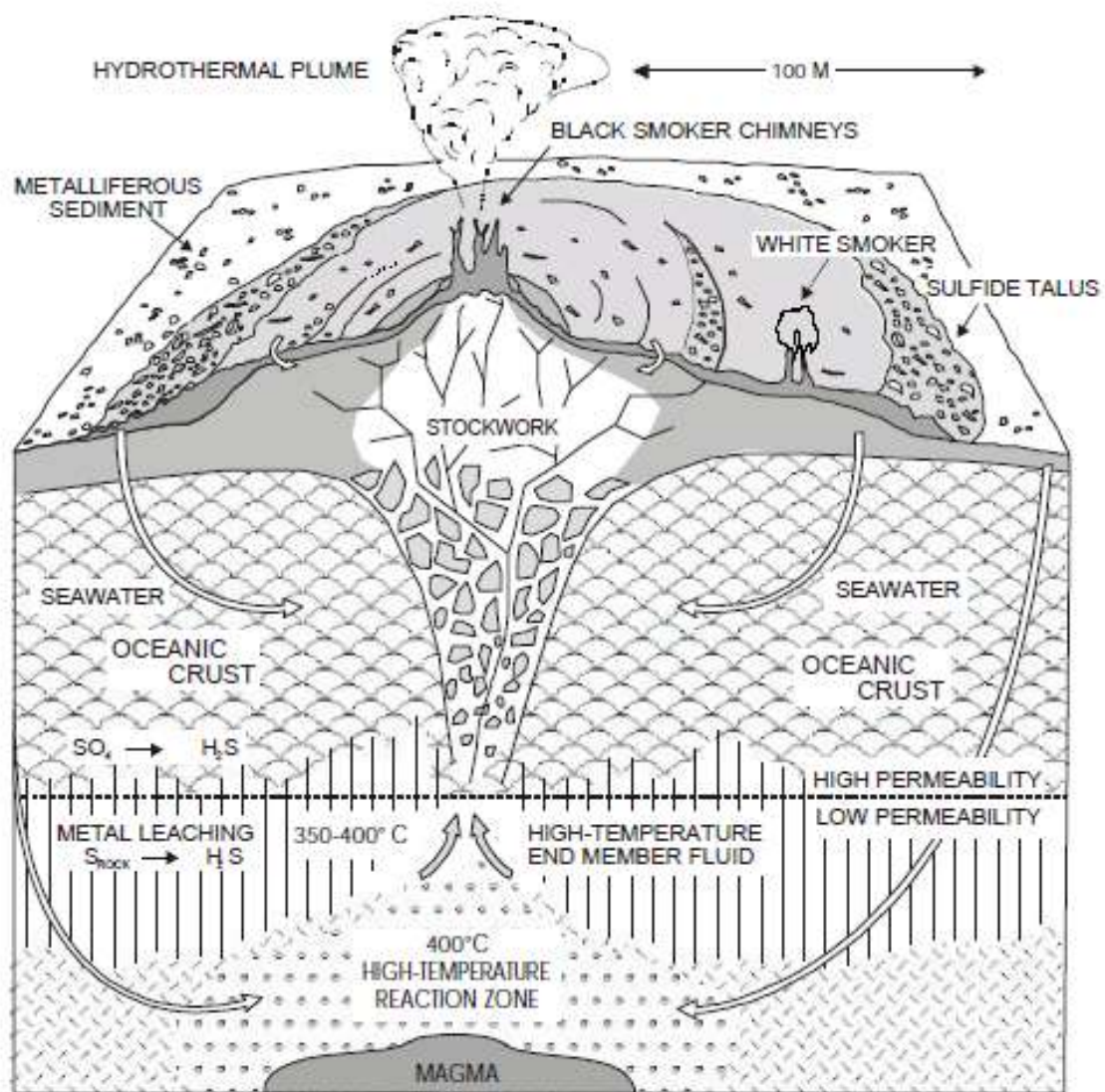
- Podobné zloženie ako nodule, avšak v menších hĺbkach (800 - 2500m).
- Pokrývajú podmorské masívy o rôznej hrúbky až do 25 cm.
- Získavanie kôry **je náročné** pre ťažkosti pri ich oddeľovaní od substrátu.
- Výskyt: rovníková oblasť Tichého a Indického oceánu
 - 1,7% morského dna je pokryté vrstvou
 - na nerovnom substráte

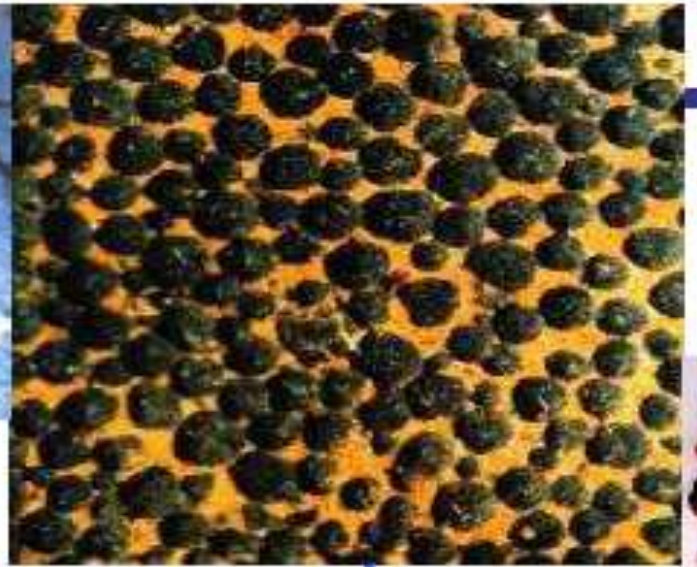
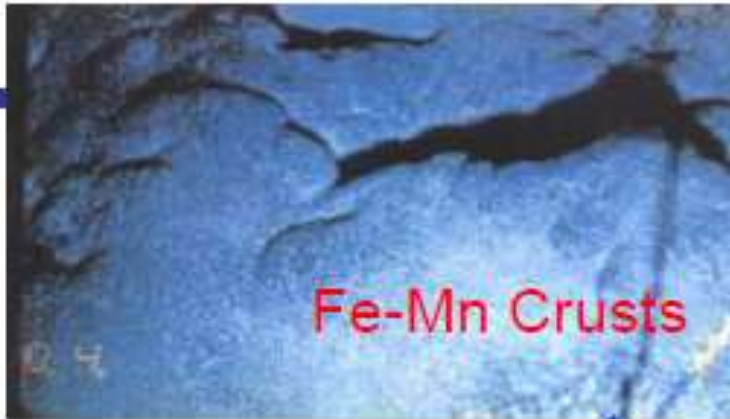


Polymetalické masívne sulfidy

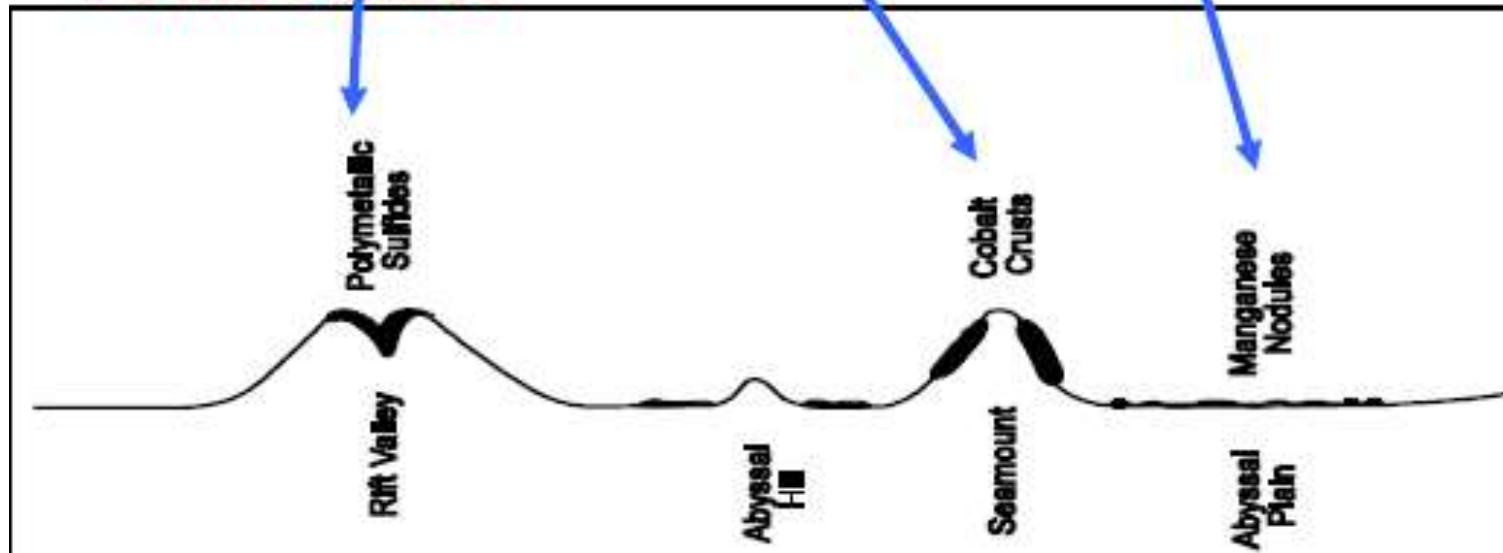
- objavené v roku 1977
- vo vulkanicko-tektonickom prostredí
- rôznej veľkosti
- v hĺbke 1500-3700 m
- okrem Cu, Zn, Pb, - **Au, Ag**
- získavanie týchto depozitov ekonomicky a environmentálne reálne







Fe-Mn Sulfides



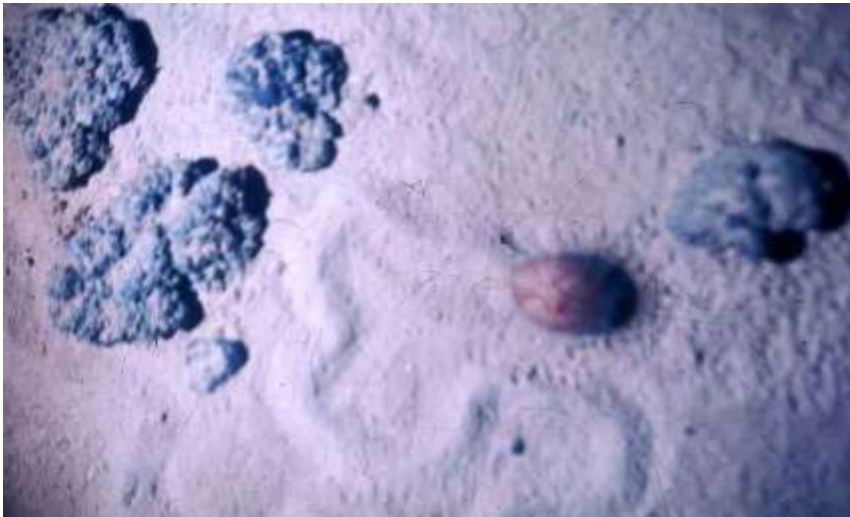
Polymetalické konkrécie (PMK)

Mangánové konkrécie

Železo-mangánové konkrécie

Mangánové nodule

Hlbokomorské konkrécie



Zdroj Mn, Ni, Co, Cu, Mo,...

Veľkosť: 1 až 25 cm (prevažne 1-5 cm).

Tvar: guľa, hrudka, vajce, karfiol,...

Farba: svetlohnedá až čierna.

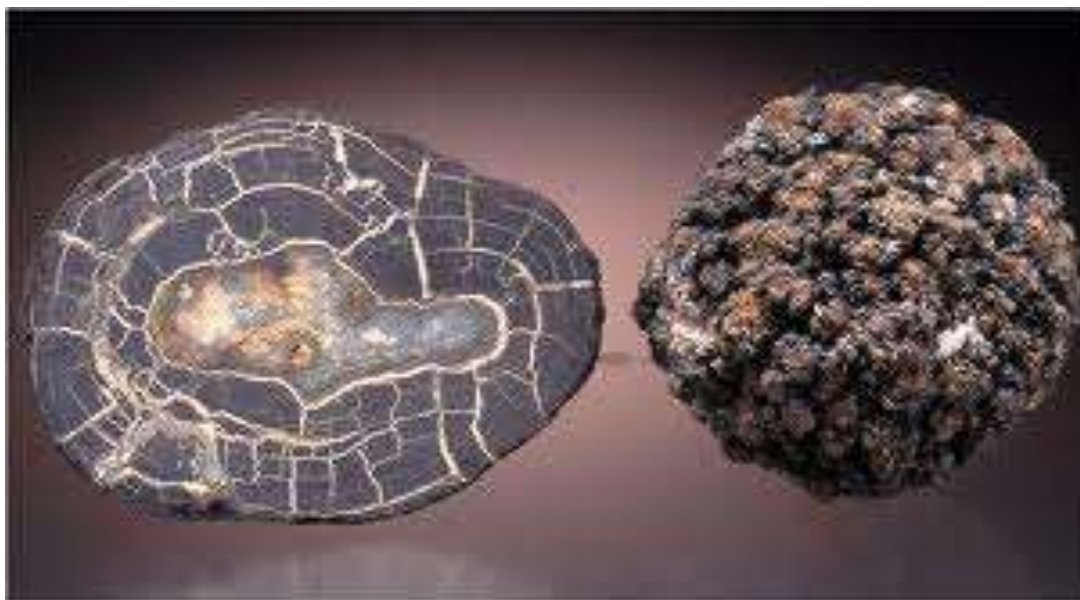
Obsah:

12-34% Mn, 1-16% Fe, Ni, Co, Cu, Mo,.....

Tvorené sú jadrom, okolo ktorého sa vrstevnato ukladajú usadeniny.

Jadro tvorí úlomok vulkanickej horniny, mušle, korálu, šupiny rýb,...

Rýchlosť rastu: 5 – 20 mm za milión rokov.



Polymetalické konkrécie

Výskyt: **Tichý**, Indický a Atlantický oceán.

Najväčšie akumulácie

Clarion Clipperton zóna v subtropickej časti severného Pacifiku.

Rozloha: 9 miliónov km².

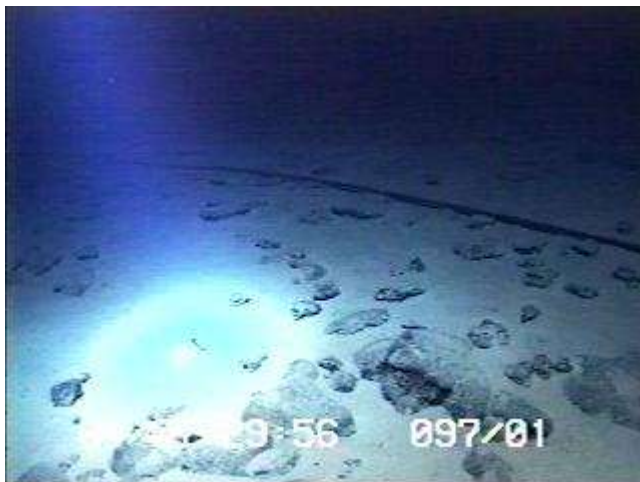
Slovensko: 12 500 km² podmorského dna.

Usadené sú v sedimente (červený íl).

Objavené pri oceánografickom výskume v rokoch 1872-1876.

Pozornosť im bola venovaná až od 60. rokov 20. stor.

Koncentrácia konkrécií: 10-20 kg/m².





Oblasť v Tichom oceáne, známa ako zóna Clarion-Clipperton, vzdialená približne 2000 km západne od pobrežia Mexika, nazvaná tak podľa dvoch veľkých poruchových pacifických zón.

Priemerný obsah vybraných kovov v noduliach

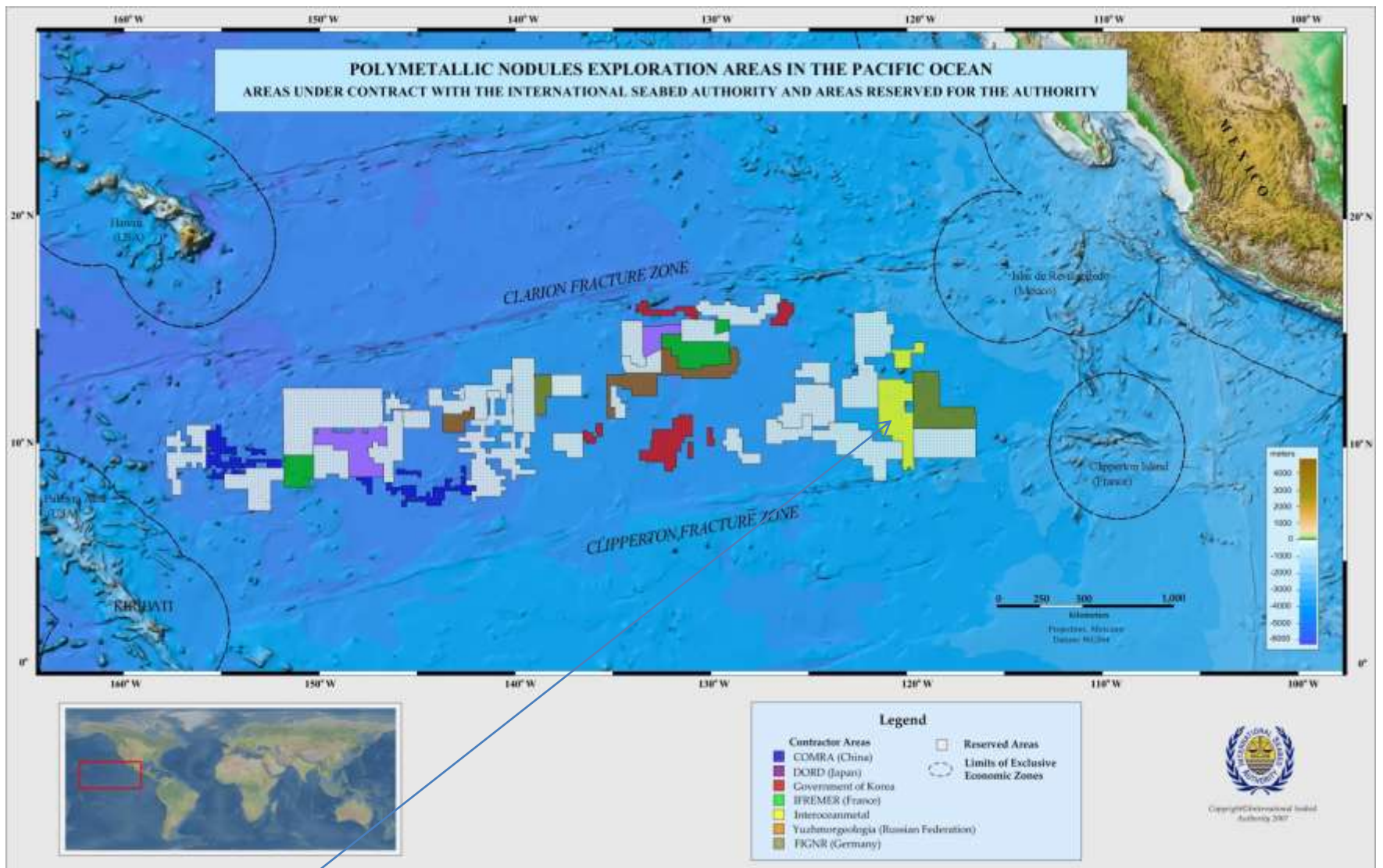
Priemerný obsah prvkov (hm.%)	Atlantický oceán	Tichý oceán	Indický oceán
Mangán	15,5	19,27	15,25
Železo	23,0	11,79	15,35
Nikel	0,31	0,85	0,53
Meď	0,14	0,71	0,30
Kobalt	0,23	0,29	0,25
Mn/Fe	0,67	1,6	1,14

30 rokov sa ťažia na niekoľkých miestach, predovšetkým neďaleko od kalifornského pobrežia a pri pobreží Japonska. Ide však zatiaľ viac menej o pokusnú ťažbu.

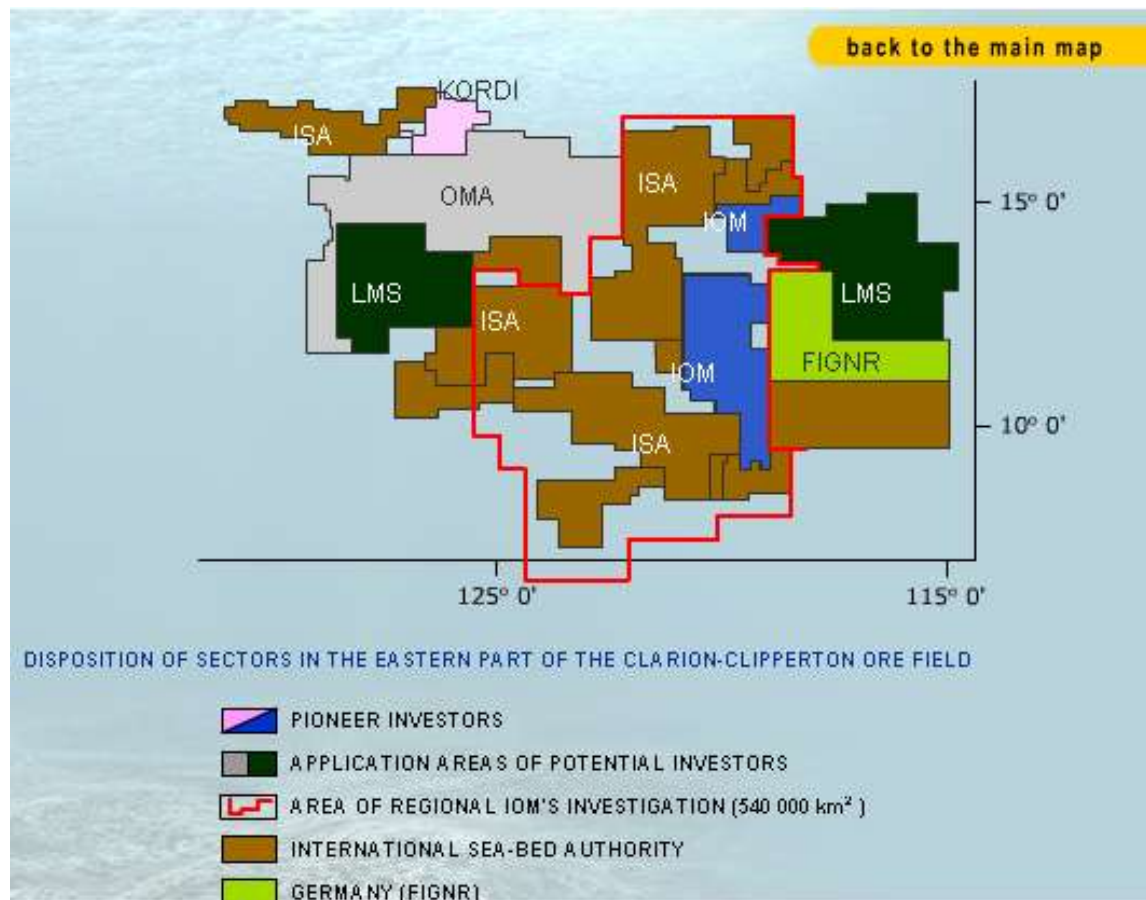
História :

- PMK objavené britskou expedíciou na lodi „Challenger“ v roku **1872-1876**.
- Po návrate z Anglicka PMK uložené do zbierok bez ďalšieho záujmu .
- **Obdobie poznávacie: 1965 – 1974:**
výskum zameraný sa zisťovanie stavu zásob: rozlohy a výšky vrstvy, obsah kovov, stav členitosť morského dna,
- **Obdobie 1974 – dodnes: prieskumné a dokumentačné.**
- **V r. 1976** pokusná ťažobná loď **SEDCO 445** (z Ocean Management Intercorporated)
1x plnenie nepretržitým prúdom
čerpanie z hĺbky 5 km zvislým, postupne nasadzovaným potrubím o priemere 24 cm
systémom obrieho vysávača, ako aj pomocou korečkových rýpadiel, či vlečných zberáčov.
V strede paluby – vztýčená špeciálna dvojité veža so stabilizačným zariadením,
vyrovnávanie chvenia veže pri ťažbe.

- r. 1972 - štáty RVHP výskum morského dna – **Intermorgeo**.
V rámci Intermorgea **Sevmorgeo** – jeho lode niekoľkoročný výskum do 1990.
- r. 1987 vzniká **Interoceanmetal** - dohoda podpísaná Bulharskom, Vietnamom, NDR, Kubou, Poľskom, ZSSR a ČSSR. (r. 1989 vystúpil Vietnam, v r. 1990 NDR).
Hlavná úloha: **prieskum ložísk PMK a príprava na ťažbu**.
Súčasnosť: Poľsko, SR, ČR, Rusko, Bulharsko, Kuba so sídlom v Štetíne.



Interoceanmetal má štatút tzv. kontrahenta s právom na využitie morského dna s rozlohou 75 000 km².



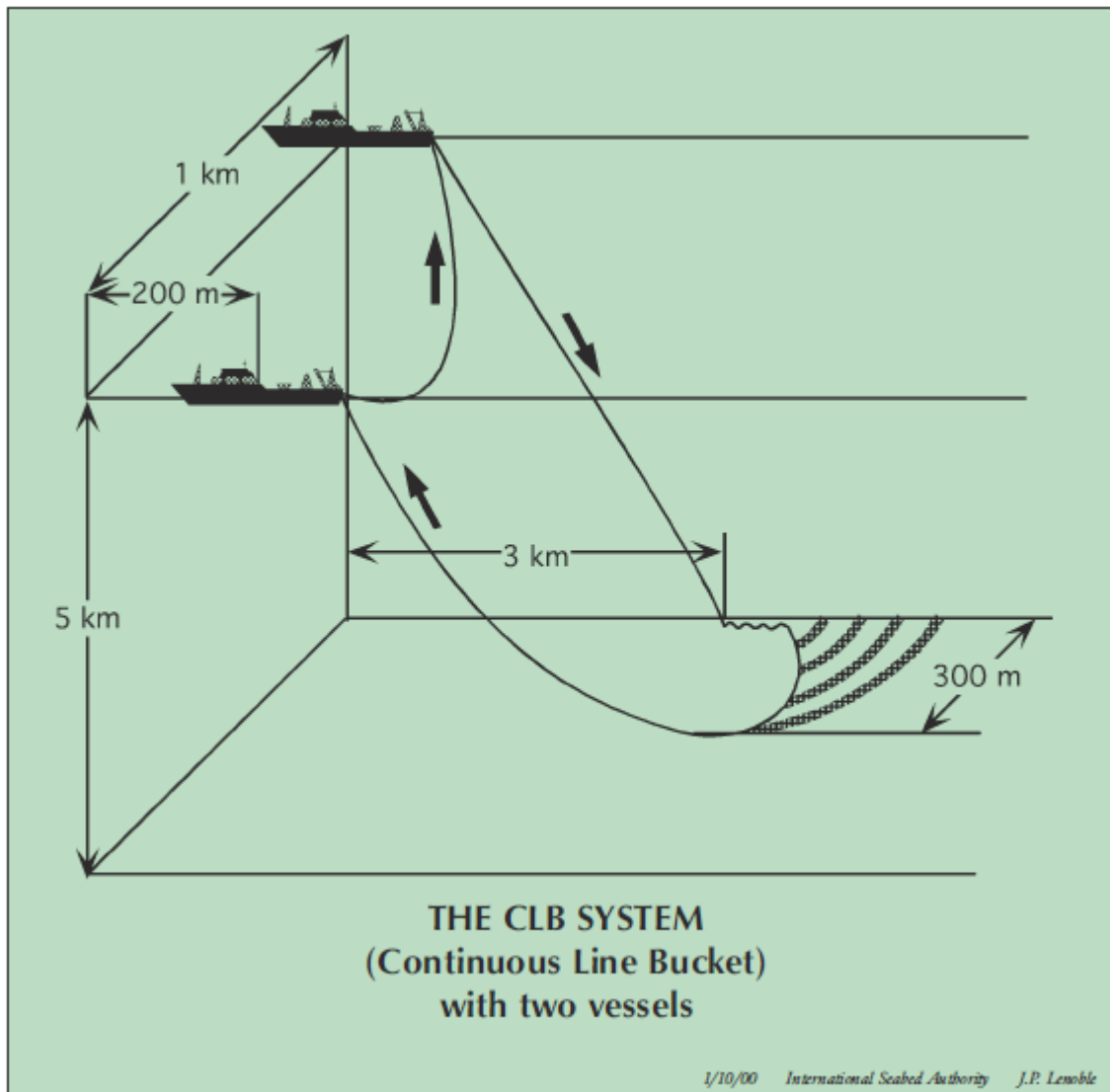
27.5 – 14.7. 2009 sa uskutočnila **Expedícia IOM-2009** .

Úloha: vypracovať metodiku pre vyhodnotenie zdrojov PMK na území približne 5 000 km².

Metódou geo-akustického profilovania bolo meraných 296 km² povrchu dna, 13 tisíc fotografií,

vlečnou sieťou odobraných 740 kg PMK,

z toho 500 kg odoslaných na Kubu – metalurgické experimenty.



Použitie vlečnej siete

Metódy hlbokomorského prieskumu

Geofyzikálne metódy

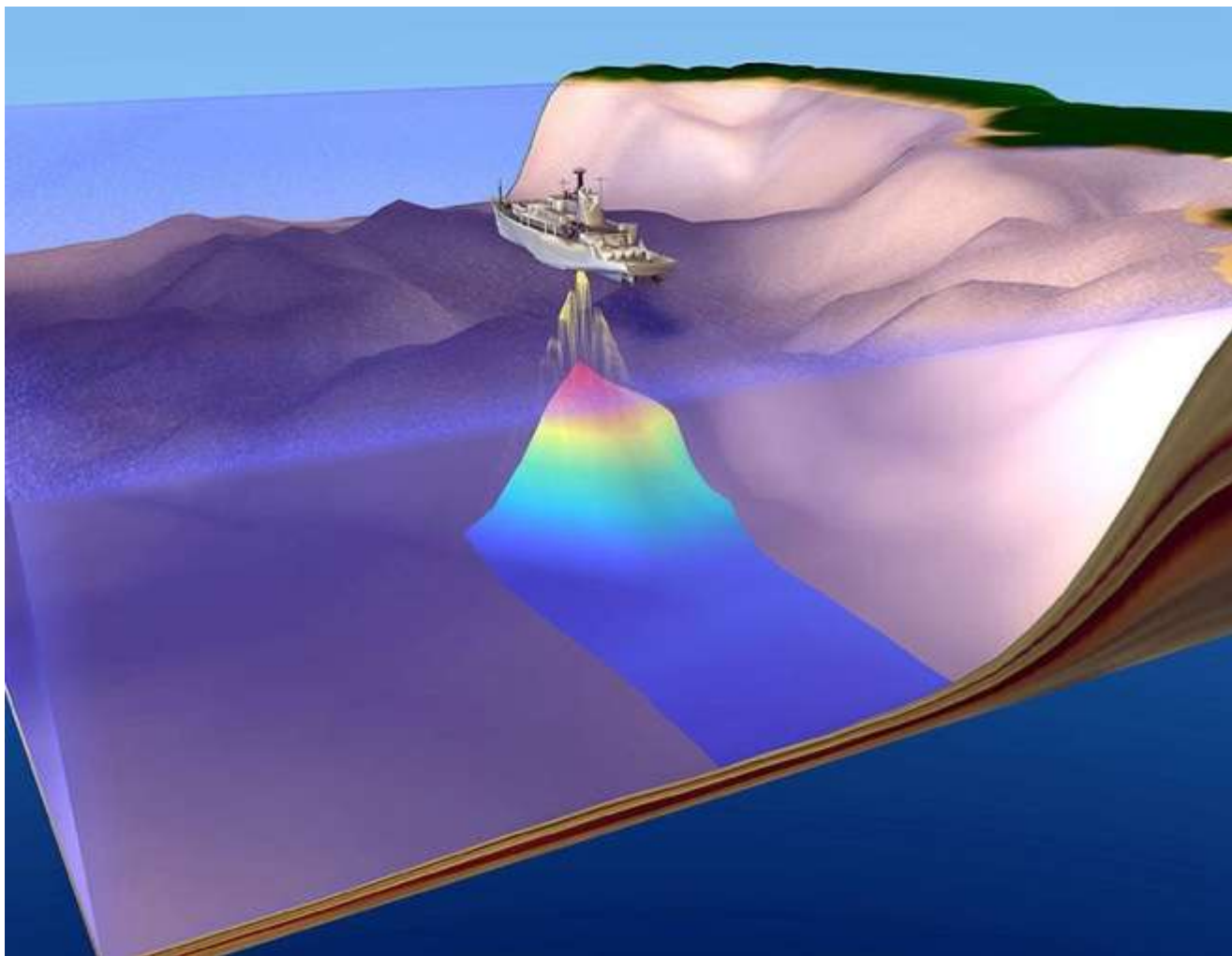
akustické mapovanie

- pneumatickými impulzmi sa vyvolá umelá seizmická vlna (air gun system)
- pomocou sonaru sa stanovuje vertikálny profil oceánskeho dna.

Magnetometrické metódy

- zmeny magnetického zemského poľa vlečenými magnetometrami





Pomocou ozvien dokážu vymodelovať trojrozmerný obraz morského dna

Dohovor OSN o morskom práve

- V r. **1982** podpísalo 158 štátov, vrátane ČSSR, vstúpila do platnosti až v r. 1994.
- Reguluje režim využitia surovín na morskom dne a pod jeho povrchom ako **spoločné dedičstvo ľudstva** (nemožno si ho privlastniť).
- Medzinárodný úrad pre morské dno (ISBA) so sídlom v Kingstone na Jamajke povoľuje prieskum nerastov na morskom dne a v budúcnosti bude povoľovať ťažbu.
- V r. 2000 schválil ISBA nové pravidlá pre vyhľadávanie a prieskum PMK.
- Do r. 2016 **má Interocceanmetal** výlučné právo na prieskum PMK na pridelenom území. (Ak by ISBA v budúcnosti povoľovala ťažbu PMK, tak by malo IOM prednosť pred inými žiadateľmi).
- V r. 2016 musí IOM podať správu o ukončení výskumu ISBA, vrátane výpočtu zásob.

Ťažba budúcnosti?

V 80. rokoch 20.st. sa predpokladalo, že ťažba bude naplno prebiehať v 21. st.

K tomu zatiaľ nedošlo hlavne preto, lebo náklady na ťažbu, dopravu a spracovanie sú obrovské a suchozemské zdroje kovov nie sú vyčerpané.

Záujem však pretrváva, vyvíjajú sa metódy ťažby i spracovania, prebiehajú politické a hospodárske rokovania.

Bolo dokázané, že ťažba je možná systémom obrieho vysávača, pomocou korečkových rýpadiel, či vlečných zberačov.

Limitujúcimi faktormi dobývania PMK je ich výskyt v extrémnych podmienkach – tlak 50 MPa a teplota 2°C, neprítomnosť prirodzeného svetla, veľká vzdialenosť od morského pobrežia a veľká hĺbka.

Limitné technicko-ekonomické parametre ložísk PMK

(United Nations Economics and Technology Branch) sú stanovené nasledovne:

- minimálna ekonomická hranica dobývateľnosti ložiska (cut-off grade) je 1,8% (Ni+Cu),
- minimálna ekonomická hranica výskytu PMK je 5 kg.m⁻²,
- uhol sklonu svahu morského dna < 3°,
- životnosť ložiska minimálne 20 rokov,
- ročná výťažnosť mokrých PMK je 3 mil. t.

Ďalšie podmorské zdroje kovov :

kobaltonosné mangánové kôry a **polymetalické masívne sulfidy** (objavené neskôr ako PMK) - **perspektívy ich využitia sú sľubnejšie.**

TREND 3.11.2012

Výskum územia na dne Tichého oceánu za 25 rokov stál Slovensko viac než 5 miliónov dolárov.

V súčasnosti platíme 175-tisíc eur ročne.

Peniaze z rozpočtu MŽP každoročne putujú do pokladnice Spoločnej organizácie Interoceanmetal.

Prieskumné práce na dne oceánu však nie sú ukončené a je potrebné urobiť ešte tri expedície.

Slovensko podporuje myšlienku predĺžiť kontrakt s MOMD do roku 2023.

Zároveň sa začína uvažovať nad transformáciou IOM na medzinárodné konzorcium či akciovú spoločnosť.

Kontrolné otázky k prednáške č. 12:

1. Aké suroviny kovov sa nachádzajú na morskom dne?
2. V akej priemernej hĺbke sa nachádzajú polymetalické konkrécie?
3. Aké kovy obsahujú polymetalické konkrécie?
4. Kde je najväčšia akumulácia týchto konkrécii?
5. Akými metódami sa skúma morské dno?
6. Aké sú limitujúce faktory získavania polymetalických konkrécii ?

Použitá literatúra:

1. Štofko, M., Štofková, M.: Neželezné kovy, Emilena 2000 Košice, 304 s., ISBN: 80-7099-527-0.
2. <http://www.mtlexs.com/demand-supply/copper-mine-production/2>.
3. Schlesinger, M. et al.: Extractive Metallurgy of Copper, 5. vyd., Elsevier 2011, ISBN: 978-0-08-096789-9.
4. Losertová, M.: Výroba a vlastnosti neželezných kovů, VŠB-TU Ostrava, 2013, 139 s.
5. <http://slovalco.sk/o-slovalcu/vyroba-hlinika/>.
6. http://www.aluminiumleader.com/economics/world_market/.
7. <http://www.world-aluminium.org/statistics/>.
8. <http://www.climatetechwiki.org/technology/alu>.
9. [http://www.mne.eng.psu.ac.th/knowledge/student/Zinc/Zn metallurgy Pyrometallurgy.htm](http://www.mne.eng.psu.ac.th/knowledge/student/Zinc/Zn_metallurgy_Pyrometallurgy.htm).
10. http://www.outotec.com/imagevaultfiles/id_567/cf_2/secondary_copper_processing.pdf.
11. <http://www.insg.org/prodnickel.aspx>.
12. Lumley, R.: Fundamentals of Aluminium Metallurgy, Woodhead Publishing 2011, ISBN: 9780857090256.
13. <http://www.itia.info/tungsten-processing.html>

14. Petrová, Š., Soudek, P., Vaněk, T.: Chemické listy, 107, 2013, 283-291.
15. <https://www.rt.com/news/iraq-depleted-uranium-health-394/>.
16. <http://www.ila-lead.org/lead-facts/lead-production--statistics>.
17. Gopal. S. Upadhyaya: Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing, Noyes Publications, 1998, ISBN: 0-8155-1417-4.
18. Kafka, J. a kol. : Rudné a uranové hornictví České republiky, Ostrava, ANAGRAM, 2003, 647 s.
19. Rybár, P., Cehlár, M., Tréger, M.: Oceňovanie ložísk nerastných surovín. Vyd. Štroffek, Košice, 2000, ISBN 80-88896-46-0. s.136.
20. <http://worldoceanreview.com/en/wor-3-overview/mineral-resources/manganese-nodules/>.
21. Kanugo, S.B., Das, R.P.: Hydrometallurgy, 20, 2, 1988, s. 135-146.