

ODBORNÉ VZDĚLÁVÁNÍ ÚŘEDNÍKŮ  
PRO VÝKON STÁTNÍ SPRÁVY  
OCHRANY OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICCE



OPERAČNÍ PROGRAM  
LIDSKÉ ZDROJE  
A ZAMĚSTNANOST

# Metalurgie neželezných kovů Základní část

Ing. Vladimír Toman



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM  
LIDSKÉ ZDROJE  
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME  
VAŠI BUDOUCNOST  
[www.esfcr.cz](http://www.esfcr.cz)

## Neželezné kovy všeobecně

Mezi primární a sekundární výrobou neželezných kovů existuje mnoho podobností a v některých případech je nemožné rozlišit mezi použitými technikami. Sekundární výroba neželezných kovů zahrnuje výrobu z druhotných surovin, přetavování a slévárenské procesy-

V dalším bude pojednáno o výroбах nejdůležitějších kovů a vlivu těchto výrob na životní prostředí.

Neželezné kovy můžeme rozdělit na skupiny:

- hliník a jeho sloučeniny
- měď a její sloučeniny
- Zinek, olovo, kadmium, antimon, vizmut
- ušlechtilé kovy
- rtuť
- těžkotavitelné kovy
- ferroslitiny
- alkalické kovy a kovy alkalických zemin (Na, K, Li, Sr, Ca, Mg, Ti)
- nikl a kobalt
- uhlíkové a grafitové elektrody.



evropský  
sociální  
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM  
LIDSKÉ ZDROJE  
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME  
VAŠI BUDOUCNOST  
[www.esfcr.cz](http://www.esfcr.cz)

Neželezné kovy jsou široce využívány ve všech dalších odvětvích. Používají se především ve formě slitin, výjimečně jako čisté kovy.

Kovy jsou v podstatě recyklovatelné a mohou být recyklovány beze ztrát svých vlastností. Běžně není možno rozlišit mezi čistým kovem vyrobeným z primárních nebo sekundárních surovin.

V Evropě byla ložiska s obsahem rud neželezných kovů v použitelných koncentracích postupně vyčerpána a většina koncentrátů je do Evropy dovážena z různých světových zdrojů.

### **Emisní limity podle vyhlášky 415/2012 Sb. (údaje n mg/Nm<sup>3</sup>):**

Pro výrobu nebo tavení neželezných kovů, vč. slitin:

- úprava rud neželezných kovů: TZL = 50 (= 10 při zpracování rud na získání olova)
- pecní agregáty pro výrobu neželezných kovů: TZL = 10 (při výrobě olova), TZL = 20 (při výrobě mědi a zinku, včetně pecí typu Imperial Smelting), TZL = 50 pro ostatní výroby, TZL = 30 pro ostatní výroby od 1.1.2016, NO<sub>x</sub> = 400, TOC = 50, vztažné podmínky = A
- tavení a odlévání neželezných kovů a slitin: TZL = 50 (= 20 od 1.1.2016), NO<sub>x</sub> = 400, zinek = 10 (pro odlévání zinku a jeho slitin), vztažné podmínky = A

Pro hliník další emisní limity:

- elektrolytická výroba hliníku: TZL = 30 (= 20 od 1.1.2016), HF = 2, vztažné podmínky = A
- zpracování hliníku válcováním: TZL = 50, HF = 10, HCl = 50

- Pro přehled zde uvádíme základy výroby nejvýznamnějších neželezných kovů z rud.
- **Hliník:**
  - **Bauxit** je směsicí několika minerálů zahrnující hydroxidy hliníku, gibbsit, böhmít, diaspor, oxid hlinitý dihydrát,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . a oxidy železa. Obvykle bývá doprovázen dalšími příměsemi na bázi oxidů křemíku, titanu, železa a dalších. Obsah oxidu hlinitého často dosahuje až 50%.
  - Bauxit je špatně tavitelný a vytavení hliníku z rudy si vyžaduje velké výrobní náklady na elektrickou energii.
  - Při výrobě oxidu hlinitého z bauxitu je potřeba projít poměrně složitým výrobním postupem. Ruda se musí nejprve rozemlít a smísit s vápencem a hydroxidem sodným. Vzniklá směs se přečerpává do vysokotlakých nádob, kde se následně zahřívá. Hydroxid sodný rozpouští s oxidem hlinitým, který se z roztoku vysráží, propere, zahřeje, čímž se odstraňuje ze směsi vzniklá voda. Koncovým členem je bílý prášek podobný cukru – oxid hlinitý.

- Z vytěžené bauxitové rudy se získává oxid hlinitý, ze kterého se poté v rafinériích při teplotě kolem 950 °C vyrábí samotný hliník. Ze čtyř tun vytěženého bauxitu lze získat přibližně jednu tunu čistého hliníku. Jednou z odpadních látek, které vznikají ve velkém množství při výrobě hliníku, je přitom toxický odpad, známý jako červený kal.
- Při elektrolýze se z taveniny směsi předem přečištěného bauxitu a kryolitu o teplotě asi 950 °C na katodě vylučuje elementární hliník, na grafitové anodě vzniká kyslík, který ihned reaguje s materiálem elektrody za vzniku toxického plynného oxidu uhelnatého, CO.
- Během chemických reakcí při výrobě hliníku unikají dále do ovzduší různé toxické látky, například fluór, což se neobejde bez negativních dopadů.

Základní reakce probíhající při výrobě hliníku (zásadité reakce):

- Působením alkálií (NaOH, resp. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) na rudu bauxitu váže se oxid hlinitý na hlinitan sodný podle rovnic (1) a (2), který je rozpustný ve vodě:

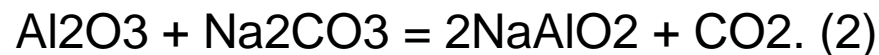
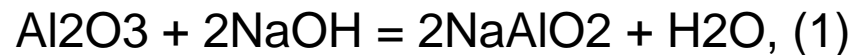


evropský  
sociální  
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM  
LIDSKÉ ZDROJE  
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME  
VAŠI BUDOUCNOST  
[www.esfcr.cz](http://www.esfcr.cz)



Roztok hlinitanu sodného se odděluje od sraženiny, tzv. červeného kalu, složeného hlavně z oxidů a hydroxidů křemíku, železa a titanu.

Roztok hlinitanu sodného se potom rozkládá a vylučuje se čistý hydroxid hlinitý. Ten se odfiltruje a alkalický roztok se po úpravách vrací zpět do procesu. Hydroxid hlinitý se pak při vysokých teplotách kalcinuje za účelem odstranění vody a proměny na suchý, čistý a nehygroskopický  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  vhodný k výrobě kovového hliníku.

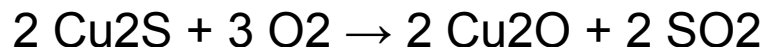
Nejbližší výroba hliníku z primárních surovin je v Žiaru nad Hronom.

V ČR se vyrábí s dodaných polotovary a tavením hliníkového šrotu, jehož kvalita je určena evropskou normou.

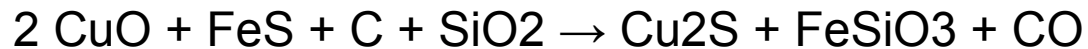
## Měď

- Měď se vyskytuje v přírodě v podobě různých minerálů a vzácně i jako čistý kov. Přestože jednotlivé minerály obsahují velmi mnoho mědi, těžená ruda obsahuje zpravidla 0,5 až 5% mědi.
- Přibližně 85% mědi se vyrábí ze sirníkových (sulfidických) rud, z toho asi polovina z chalkosinu.
- Těžené rudy jsou zpravidla chudé a v původním stavu nejsou vhodné pro zpracování na měď. Rudy se proto upravují a do hutě přicházejí jako koncentrát s obsahem 10 až 30% mědi. Měděné koncentráty obsahují také jiné doprovodné prvky, jejichž získání výrobou mědi znehospodární.
- Krok č. 1 - pražení, jehož podstatou je odstranění co možná největšího množství síry z rudy a převedení co možná největšího množství sulfidů na oxidy. Oxidy arsenu a antimonu při tomto pražení vytěkají.

Pokud klesne obsah síry v rudě natolik, že na jeden 1 atom mědi připadá přibližně 1 atom síry, následuje druhý krok.



- Krok č. 2: Tavení na měděný lech (kamínek) probíhá v šachtových nebo plamenných pecích za přidání koksu a struskových přísad (nejčastěji oxid křemičitý) při teplotě 1400 °C, aby se odstranil sulfid železnatý FeS. Při tomto pochodu přechází oxid měďnatý vzniklý v minulém kroku opět v sulfid a sulfid železnatý reaguje s oxidem křemičitým na křemičitan železnatý, který strusku. Sulfid měďný, který při reakci vzniká, se spolu s dalšími sloučeninami usazuje na dně taveniny jako měděný lech neboli kamínek. Po odstranění velkého množství sulfidu železnatého z rudy následuje třetí krok.



- Krok č. 3: Zpracování měděného lechu na surovou měď se dnes výhradně provádí dmýcháním v konvertoru, což je metoda, která se označuje jako pražení s dmýcháním nebo besemerace mědi. Tento způsob výroby spočívá v kombinaci pochodu pražně redukčního a pochodu pražně reakčního. Roztavený měděný lech se vleje do konvertoru, který obsahuje zásaditou nebo kyselou vyzdívku a to podle toho zda obsahuje ruda zásadité nebo kyselé přísady, a vhání se stlačený vzduch. Zbytky sulfidu železnatého přecházejí na oxid a vytváří tak strusku. Poté probíhá oxidace sulfidu měďného na oxid měďnatý, který energicky reaguje se sulfidem měďným na kovovou měď.





Oxidické měďnaté rudy lze zpracovávat na kov přímou redukcí koksem za vysoké teploty, ale častěji se přidávají k sulfidickým rudám mědi, kde tyto rudy působí oxidačně a urychlují tak redukci sulfidu na oxid, popřípadě na kov při vhodně zvoleném poměru.



- Získaná surová měď (černá měď) se pak čistí elektrolyticky. Anodou je surová měď, jako elektrolyt se užívá kyselý roztok síranu měďnatého  $\text{CuSO}_4$  a katodu tvoří čistá měď. Nečistoty, které se hromadí v okolí anody jako anodické kaly jsou cenným zdrojem stříbra, zlata a dalších těžkých kovů.

## Zinek:

- Převážná většina zinku se vyrábí ze sirničkových rud. Nejrozšířenějším zinkovým materiálem je sirník zinečnatý  $ZnS$ , zvaný sfalerit (blejno zinkové). Sirničkové rudy obsahují 2 až 10% Zn a upravují se flotací na koncentrát. Složení zinkových koncentrátů se pohybuje v tomto rozmezí: 40 až 60% Zn, 27 až 35% S, do 15% Fe, 0,4 až 4% Pb, 0,5 až 2% Cu, 0,1 až 0,5% Cd, 0,1 až 0,5% As, 0,1 až 0,5% Sb, 50 až 500 g Ag na 1 t.
- Při všech způsobech výroby zinku se zinek převádí na kysličník, z něhož se při žárovém způsobu vyredukuje zinek, který při redukci destiluje. Při mokřém způsobu se kysličník zinečnatý louží roztokem kyseliny sírové a z roztoku se zinek vysráží elektrolyticky. Oběma způsoby lze zpracovávat po jistých úpravách jak sirničkové koncentráty, tak kysličníkové rudy. Rozhodující je rentabilita pochodu. Sirničkové koncentráty se vždy nejdříve praží, čímž se odstraňuje síra a zinek zůstává v praženci jako kysličník.
- Síra uniká jako kysličník siřičitý, který se dále zpracovává na kyselinu sírovou nebo jiné sloučeniny síry.

- Pražení siřníku zinečnatého probíhá podle rovnice:



- Všechny způsoby žárové výroby zinku jsou založeny na redukci kysličníku zinečnatého uhlíkem. Redukce probíhá při teplotách nad 1000°C. Vzhledem k tomu, že teplota varu zinku je 906°C, získávají se redukcí zinkové páry, které se v kondenzátorech mění na tekutý zinek. Celý pochod včetně kondenzace musí probíhat ve značně redukčním prostředí.
- Žárově vyrobený zinek obsahuje až 2% Pb 0,2% Fe a 0,2% Cd. Zinek této čistoty je pro řadu účelů nepoužitelný, a proto se musí rafinovat. Rozlišují se dva způsoby rafinace, a to vycezování nebo destilace. Elektrolýza se nepoužívá pro velkou spotřebu elektrické energie.

## Měď a její slitiny

Výroba mědi je založena na katodách.

Rafinace a výroba polotovarů reflektovala požadavky na jejich velkou spotřebu.

Rafinační zařízení jsou však stále více stavěna v zemích těžících rudu. Proto recyklace tvoří v Evropě důležitou složku dodávek surovin do zařízení na rafinaci mědi.

Jakost druhotných surovin je značně kolísavá a mnoho z nich není vhodných pro přímé použití ve formě polotovarů. Proto dodatečná úprava nebo čistící systémy jsou nutností.

Hlavním problémem životního prostředí spojených s výrobou mědi ze sekundárních surovin jsou plyny odcházející z různých používaných pecí. Tyto plyny se čistí přes tkaninové filtry, čímž dochází ke snižování emisí prachu a sloučenin s obsahem kovů, jako je olovo. V důsledku přítomnosti malého množství chloru v druhotných surovinách existuje také možnost tvorby dioxinů. Dalším problémem jsou fugitivní a nezachycované emise z primární i sekundární výroby.



evropský  
sociální  
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM  
LIDSKÉ ZDROJE  
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME  
VAŠI BUDOUCNOST  
[www.esfcr.cz](http://www.esfcr.cz)

## Hliník a jeho slitiny

Hliník je vysoce reaktivní především ve formě prášku a využívá se při aluminotermických reakcích k výrobě dalších kovů. Má velmi rozmanité použití.

Primární hliník se vyrábí z bauxitu. Sekundární hliník se vyrábí z druhotných surovin, především ze šrotu, ale to potřebám nedostačuje.

Evropský hliníkový průmysl charakterizuje výroba oxidu hlinitého, primární i sekundární tavení a zpracování kovu do polotovarů (tyče, dráty, plechy, folie, trubky) pro další výroby nebo speciální výrobky (prášky, speciální slitiny).

Ve výrobě sekundárního hliníku dochází k emisím prachu a dioxinů ze špatně provozovaných pecí a špatného spalování, a produkce pevných odpadů (zasolené strusky, kontaminované vyzdívky, stěry a prach z filtrů).

Primární výroba hliníku je energeticky vysoce náročná (elektřina). Výroba a rafinace sekundárního hliníku spotřebovává méně než 5% energie potřebné k výrobě hliníku primárního.



evropský  
sociální  
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM  
LIDSKÉ ZDROJE  
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME  
VAŠI BUDOUCNOST  
[www.esfcr.cz](http://www.esfcr.cz)

## Zinek, olovo a kadmium

**Zinek** se používá při výrobě velkého počtu slitin a na povrchové úpravy jiných kovů, především oceli. Používá se také ve farmacii jako živina, ve stavebním a chemickém průmyslu, k výrobě baterií.

Protlačováním se vyrábí tyče, pruty a válcovaný drát (především mosazný), válcování plechy a pásy, dále odlitky, prášky a chemické sloučeniny (oxidy)

Kov se vyrábí z řady zinkových koncentrátů pyrometalurgickými a hydrometalurgickými pochody. Některé koncentráty obsahují i vysoké podíly olova stejně jako kadmia a proto se oba kovy z těchto koncentrátů také získávají.



evropský  
sociální  
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM  
LIDSKÉ ZDROJE  
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME  
VAŠI BUDOUCNOST  
[www.esfcr.cz](http://www.esfcr.cz)

Sekundárními zdroji zinku jsou odpady ze zinkování (galvanizace) – popely, stěry, kaly, apod., prach ze spalin oceláren a zpracování mosazi a šrot z tlakového protlačování.

Zinek se vyrábí kombinací postupů pražení, loužení a elektrolýzou a destilací v kopulovité tavící peci.

Hlavní problémy z hlediska vlivu na životní prostředí. Loužením pražence a dalšího materiálu vzniká kapalina, která obsahuje železo. Jeho odstraňování má za následek tvorbu pevného odpadu obsahujícího různé kovy. Fugitivní emise z pražení a kalcinace jsou také důležité ve všech stádiích výrobního procesu. Zvláštním případem jsou fugitivní emise kyselé mlhy z elektrolytické výroby zinku.

**Olovo** se nachází výhradně v sulfidických rudách nebo ve směsných rudách ve směsi se zinkem a malým množstvím stříbra a mědi. Je odolné vůči korozi.

Z hlediska užití je primárním trhem výroba baterií, dále se používá jako součást barviv a sloučenin, jako ochrana proti radiaci, jako válcované a tažené výrobky pro stavebnictví, jako pouzdra kabelů.



evropský  
sociální  
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM  
LIDSKÉ ZDROJE  
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME  
VAŠI BUDOUCNOST  
[www.esfcr.cz](http://www.esfcr.cz)

Primární olovo pochází z rud a koncentrátů, druhotné ze šrotu a odpadů. Většina hutá primárního olova obsahuje komplex rafinačních úprav spojených s pochody pro rekuperaci obsahu stříbra jako slitiny zlata a stříbra.

Hlavním problémem primární výroby olova jsou emise  $\text{SO}_2$  z pražení a tavení sulfidických koncentrátů. Tento problém je postupně řešen – dosahuje se velkého odloučení síry a vyrábí se kyselina sírová a tekutý  $\text{SO}_2$ .

Hlavním problémem sekundární výroby olova jsou výstupní plyny z rozličných pecí. Tyto plyny se čistí přes tkaninové filtry a tak se snižují emise prachu a sloučenin kovů. Jako důsledek malých množství chloru v sekundárních surovinách je tvorba a emise dioxinů.

Olovo je obecně velkým problémem pro životní prostředí a mnoho jeho sloučenin je toxických.

## Kadmium

po fyzikální stránce podobné zinku, ale je těžší a je možno jej leštit. Na rozdíl od zinku je odolné také vůči alkáliím. Kadmium je také dobrý pohlcovač neutronů.

Kadmiové rudy nejsou pro průmyslovou výrobu důležité. Kadmium se získává:



evropský  
sociální  
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM  
LIDSKÉ ZDROJE  
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME  
VAŠI BUDOUCNOST  
[www.esfcr.cz](http://www.esfcr.cz)



- z pyrometalurgické rekuperace Pb-Cu z prachu odpadních plynů z tavících pochodů
- z pyrometalurgické rekuperace Pb-Cu z prachu odpadních plynů z pochodu aglomerace a pražení a ze surového zinku.
- Prachy z výstupního plynu se obvykle louží s kyselinou sírovou nebo se kadmium vyredukuje jako kadmiová houba.
- Z hlediska dopadů na životní prostředí je výroba kadmia velmi regulována, aby se předešlo fugitivním emisím a prach se maximální možnou mírou odstraňuje.

## Rtuť

Rtuť tvoří snadno slitiny s velkým počtem ostatních kovů, které jsou známy pod názvem amalgamy a používají se ve stomatologii. Hlavním použitím rtuti je však použití jako plovoucí katoda v chlor-alkali procesech (alkalických chloridů). Tyto procesy využívají vysokou vodivost rtuti a tvorbu amalgamu se sodíkem.

Rtuť se vyskytuje ve formě rudy cinnabarit (rumělka – HgS), která se přidružuje k velmi těžké hlušině jako jsou křemenec a čedič. Je také přítomna ve formě dalších sloučenin (oxidy, sírany, chloridy, selenidy), které jsou vzácné a vždy přidruženy k rumělce.

Rozklad rumělky se dosahuje při teplotě 600 °C.

Z hlediska životního prostředí je významným faktorem toxicita rtuti a jejích sloučenin. Současná legislativa proto ukládá přísnější normy průmyslu pro to, aby se předešlo emisím a snížilo využívání rtuti v různých pochodech.

Emisní limity pro rtuť jsou uvedeny u jednotlivých technologií, uváděných v tomto kurzu pro metalurgii železných a neželezných kovů.

## Ušlechtilé kovy

Do této skupiny jsou zařazovány kovy: zlato, stříbro, platina, paladium, rhodium, iridium, ruthenium, osmium. Jsou nazvány ušlechtilými kovy z důvodu jejich vzácnosti a odolnosti proti korozi.

Zdroji těchto kovů jsou rudy, které se zpracovávají v rafineriích kovů. Rafinerie obvykle rekuperují ušlechtilé kovy z rud olova nebo zinku, mědi nebo niklu, stejně jako z nízkopakostních druhů šrotu a dodávají čisté kovy v tyčích, deskách, zrnech nebo jako houbu.



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM  
LIDSKÉ ZDROJE  
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME  
VAŠI BUDOUCNOST  
[www.esfcr.cz](http://www.esfcr.cz)

## Těžkotavitelné kovy

Název skupiny se vztahuje ke kovům, které je možno charakterizovat převážně stejnými fyzikálními vlastnostmi, kterými jsou vysoký bod tavení, vysoká měrná hmotnost, specifické elektrické vlastnosti, netečnost (inertnost) a především schopnost udělovat oceli a jiným kovům již při malém přídávku výjimečný nárůst fyzikálních vlastností.

Do této skupiny náleží: chrom, mangan, wolfram, molybden, tantal, titan, niob, rhenium, hafnium a zirkonium.

Těžkotavitelné kovy se mohou vyrábět ze široké palety primárních a sekundárních surovin. Z primárních surovin se vyrábějí při hydrometalurgickém zpracování oxidických a sulfidických rud a koncentrátů a dále redukcí vodíkem, a nauhličením, aby se získaly slinuté karbidy.

Výroba z druhotných surovin je založena na šrotu těžkých kovů a odpadech z jiných výrobních pochodů, jakými jsou např. vypotřebované katalyzátory.

Z hlediska životního prostředí je hlavním dopadem prach s obsahem kovů a prášky těžkých kovů stejně jako spaliny z tavicích procesů (např. při tavení chrómu). Emise prachu vznikají při skladování, manipulaci se surovinami a výrobky a při pecní operaci, kde hrají svoji roli jak emise z komína, tak emise fugitivní.

Dalším dopadem na životní prostředí z výroby těžkých kovů je vysoká úroveň radioaktivity některých surovin a toxicita sloučenin kovů, jakými jsou např. kobalt a nikl.

Odpady z pochodů a vedlejšími výrobky jsou struska, kal s obsahem kovu, prach z filtru a upotřebené zdivo (vyzdívka).

Emise do ovzduší, vody a půdy jsou relativně nízké ve srovnání s ostatními obory průmyslu neželezných kovů.

