# 1. Rudy a druhotné suroviny neželezných kovov

Výroba neželezných kovov je zložitejšia ako výroba železa, pretože neželezné kovy sa vyskytujú v prírode nielen v podstatne nižších koncentráciách, ako železo vo svojich rudách, ale naviac rudy neželezných kovov majú polykomponentný charakter.

Väčšina neželezných kovov sa nachádza v prírode v sulfidickej forme. Preto sú nevyhnutnou súčasťou výroby neželezných kovov komplikované úpravárenské procesy.

Vzhľadom na fyzikálne a chemické vlastnosti delíme neželezné kovy do 4 skupín:

***1.skupina-ťažké neželezné kovy***: a) Cu,Ni,Pb,Zn,Sn
b) Bi,As,Sb,Cd,Hg,Co

***2.skupina-ľahké neželezné kovy***: Al, Mg, Be, Li, Na, K, Ca, Sr, Ba

***3.skupina-ušľachtilé neželezné kovy***: Au, Ag, Pt
*ťažkotaviteľné*: Nb, Ta, W, V
*roztrúsene*: Ga, In, Ge, Re, Se, Te
*kovy vzácnych zemín* : Sc(skandium), Y(itrium)
*radioaktívne kovy*: Ra, U a transurány

## 1.1 Spracovanie rúd a druhotných surovín medi

Rudy medi ktoré sa v súčasnosti ťažia obsahujú 0,5-1% medi, veľmi zriedkavo 5%. Aby sa mohli spracovať, podrobujú sa upravárenským procesom , špeciálne sulfidické rudy flotáciou. Pre priemysel sú aktúálne dva typy minerálov na výrobu medi:

1.Typ-sulfidické rudy: $Cu_2S$ –Chalkozín, CuS-kovelín, $CuFeS_2$-chalkopyrit, $Cu_5FeS_4$-bornit,

2.Typ- oxidické rudy: $Cu_2O$- kuprit, CuO-tenorit, $CuCO_3.Cu(OH)_2$,-malachit,
$2CuCO_3.Cu(OH)_2$-azurit

Meď sa vyskytuje i v silikátovej forme ako $CuSiO_3.2H_2O$-chryzol, vo forme sulfátovej $CuSO_4$-chalkantit, $CuSO_4.3Cu(OH)_2$-krokantit, alebo ako chlorid $CuCl_2.3Cu(OH)_2$.

Oxidické medené rudy sa spracovávajú hydrometalurgicky. Vzhľadom na sprísňujúce sa požiadavky na čistotu ovzdušia, ako náhrada pyrometalurgie, vyvinulo sa niekoľko hydrometalurgických postupov pre spracovanie medených sulfidických surovín. Napriek tomu, rozhodujúcim technologickým postupom je zatiaľ pyrometalurgický postup.

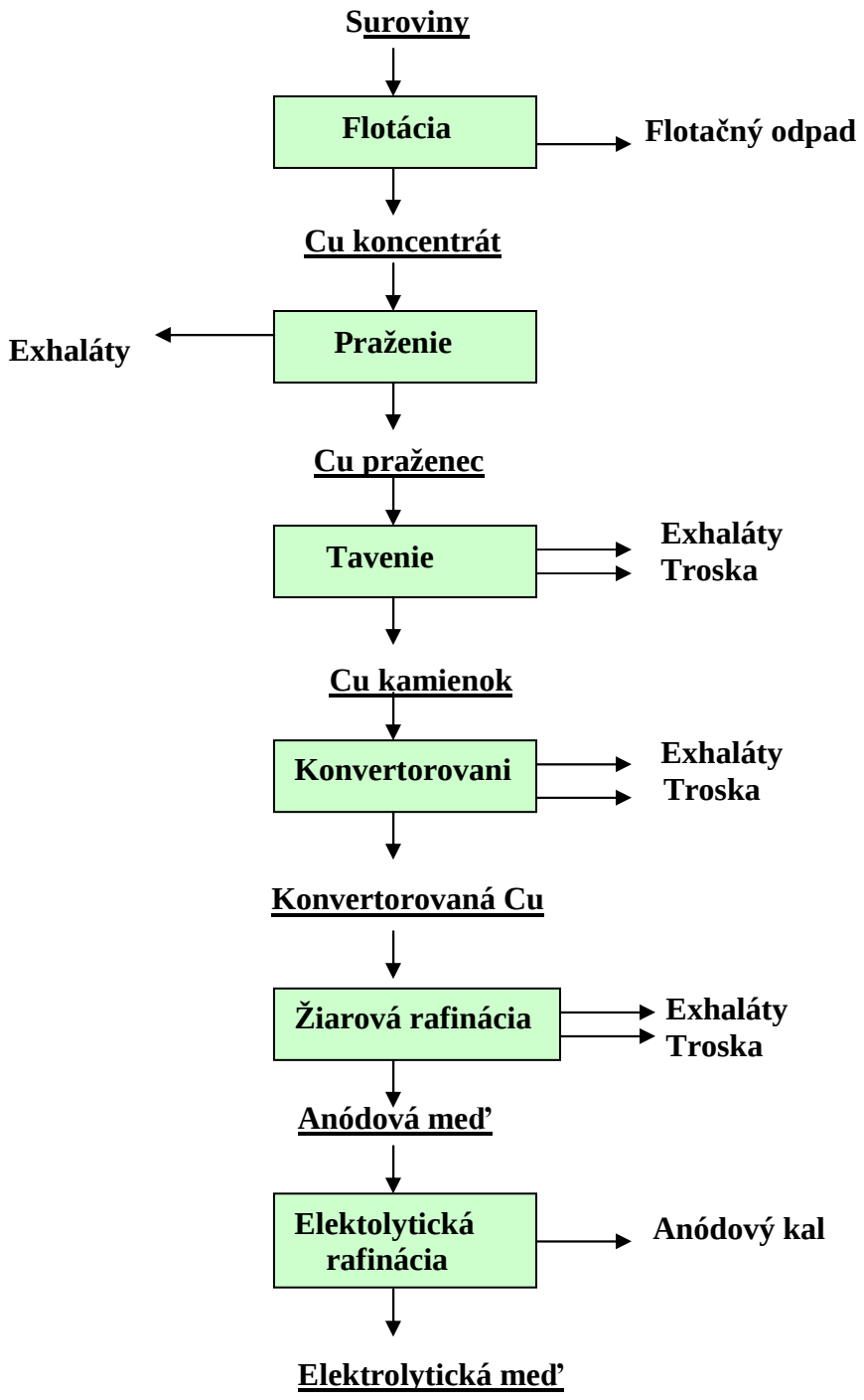
### 1.1.1 Pyrometalurgická výroba medi

Klasické technológie, ktoré sa používajú vo svete pozostávjú z týchto operácií:
a) flotácia b) praženie c) koncentračné tavenie d) konvertorovanie e) pyrometalurgická rafinácia f) elektrolytická rafinácia.

Blokovú schému pyrometalurgickej výroby medi z rúd znázorňuje (Obr.1.1).

- **Flotácia** je hydrometalurgický proces, jej princíp spočíva na výberovom spojení vzduchových bubliniek s minerálnymi zrniečkami. Pomocou prísad-flotačných reagencií sa zrniečka minerálu prichytia k bublinám, ktoré ich vynesú na hladinu rmutu, odkiaľ sa odoberajú ako mineralizovaná pena.Bubliny sa vytvárajú najčastejčie miešaním , alebo fúkaním flotačného roztoku. Základnou úlohou úpravy medených a medeno-pyritových rúd je oddeliť sulfidy medi od sulfidov železa. Výsledkom flotácie medených rúd je flotačný **koncentrát,** tj. produkt, ktorý obsahuje predovšetkým úžitkové zrniečka minerálu. Flotačný koncentrát môže obsahovať až 40 hmot.% Cu na rozdiel od rúd, kde je bežne 0,3-0,4%Cu

-Cieľom **praženia** je pyrometalurgickým spôsobom odstrániť časť síry a tým v nadväzujúcej operácii- koncentračnom tavení, zvýšiť prechod železa do trosky. Pretože táto operácia produkuje veľa oxidu siričitého, ktorý uniká do ovzdušia a na druhej strane výkonnosť flotačných zariadení sa zvyšuje, opúšťa sa od operácie praženia.




**Obr.1.1 Schéma pyrometarulgicej výroby medi**

-Pri **koncentračnom tavení** sa taví medený koncentrát, ktorý obsahuje 20-30 hmot.% Cu s troskotvornými prísadami (kremeň, vápenec). Vzniká pritom medený **kamienok**[3] a odvalová troska. V prvej fáze sa koncentrát po vsadení do pece najprv ohrieva, pričom sa uvoľňuje vlhkosť a rozkladajú sa niektoré sulfidy .

Po roztavení vsádzky reaguje časť magnetitu, ktorý sa do operácie koncentračného tavenia vnáša hlavne konvertorovou troskou, s prítomným sulfidom železnatým pri teplotách nad 1150C. Zahusťuje trosku a pri presýtení klesá na dno pece. Medený kamienok obsahuje 35-40 hmot.%Cu.

-**Konvertorovanie** sa vykonáva z produktu koncentračného tavenia v konvertoroch fúkaním vzduchu za prítomnosti kremeňa. V prvej fáze sa oxiduje sulfid železnatý. Ide o exotermickú reakciu.

Na konci prvéj fázy vzniká biely kamienok, ktorý prakticky obsahuje iba sulfid meďný a teplota dosahuje 1250-1300$^0$C. V druhej fáze sa privádzaným vzduchom oxiduje sulfid meďný $Cu_2S$ na meď a oxid siričitý. Konvertorová troska a úlety z konvertora obsahujú vysoký obsah medi 2-5%, preto sa vracajú do operácie koncentračného tavenia.

Pri konvertorovaní v druhej fáze získava konvertorová meď s obsahom medi 97-99%. Konvertorová troska má vysoký obsah medi (2-5%), podobne úlety z konvertorov. Preto sa tieto vracajú späť do koncentračného tavenia.

-**Pyrometalurgická rafinácia .** V tejto operácii sa z konvertorovej medi odstráni podstatná časť primiešanín oxidáciou kyslíkom pri 1150-1200$^0$C. Vznikajúce oxidy sa viažu na trosku a niektoré aj prchajú. Po skončení rafinácie sa meď odleje do anód.

Anódová meď má 98,5-99,00%Cu. Rafinačná troska má vysoký obsah medi, preto sa vracia do koncentračného tavenia.

-**Elektrolytická rafinácia.** Je následná operácia po pyrometalurgickej operácii. Anódová meď sa rafinuje v elektrolyte, ktorý obsahuje 34-50g Cu/l , 125-225g $H_2SO_4$ a má teplotu 48-65$^0$C pri prúdovej hustote 120-285 $Am^{-2}$.

Z primiešanín, prítomných v anóde sa zlato, striebro a platinové kovy spolu so selénom, telúrom, olovom a cínom zhromažďujú na dne elektrolyzéra v nerozpustnom anódovom kale. Najväčšie problémy spôsobuje arzén a bizmut, ktoré prechádzajú do elektrolytu. Pri nižších koncentráciach medi v elektrolyte sa môžu vylučovať na katóde a tiež vytvárajú zrazeninu dispergovanú v elektrolyte, ktorá ostáva v póroch katódy a tak znečisťuje katódovu meď.

V elektrolyte sa z prítomných kovov zhromažďuje predovšetkým nikel. V priebehu elektrolýzy sa v elektrolyte zvyšuje aj obsah medi v dôsledku rozpúšťania oxidu meďného. Úprava obsahu medi v opotrebovanom elektrolyte sa robí elektrolýzou s nerozpustnými anódami. Nikel sa z elektrolytu získava kryštalizáciou ako predajný síran nikelnatý.

Elektrolytickou rafináciou sa získavajú medené katódy, ktoré obsahujú 99,45 – 99,99%Cu. Anódové kaly, ktoré vznikajú pri elektrolytickej rafinácii sa ďalej spracovávajú rôznymi postupmi a získavajú sa z nich zlato, striebro, selén a telúr.

***Podľa noriem v závislosti na čistote sa meď delí:*** 1. elektrovodná E Cu 99%; 2. meď na zvarovanie Cu 99,75 - 99,85% ; 3. ďaľšie druhy pod 99,5%

Pre technickú prax sú veľmi dôležité zliatiny medi. Zliatiny medi so zinkom sú **mosadze,** zliatiny medi s ostatnými kovmi sú **bronzy.** Medzi elektrovodné zliatiny medi patria zliatiny s kadmiom(0,7-1,0%),chrómom (0,4 – 0,8% Cr), striebrom(0,03 – 0,1 %Ag), telúrom 0,3-0,7% Te)

### 1.1.2 Hydrometalurgická výroba medi

Pri lúhovaní sa zlúčeniny medi menia buď na sírany, alebo komplexnú amónnu soľ. Spôsob založený na premene minerálu medi na síran je ***síranový spôsob*.**

Síranový spôsob spracovania medených rúd spočíva na reakcii kyseliny sírovej s uhličitanmi a oxidmi dvojmocnej medi vo vodnom roztoku

$$CuO+H_2SO_4=CuSO_4+ H_2O$$
$$CuCO_3.Cu(OH)_2+2H_2SO_4=2CuSO_4+3H_2O+CO_2$$
$$2CuCO_3.Cu(OH)_2+3H_2SO_4=3CuSO_4+4H_2O+2CO_2$$

Oxid meďný-kuprit sa pôsobením samotnej kyseliny sírovej celkom nemení na síran, ale jeden atóm Cu sa odštiepi v elementárnej forme

$$Cu_2O+H_2SO_4 = CuSO_4+Cu+H_2O$$

Zmesou kyseliny sírovej a oxidovadla sa oxid meďný mení na síran. Sulfid meďný a vyššie sulfidy medi, ako chalkopyrit a bornit, sa menia na sírany pôsobením kyseliny sírovej a intenzívne pôsobiaceho oxidovadla síranu železitého.

Na základe reakcie niektorých nerastov s vodným roztokom čpavku, alebo uhličitanu amónneho spočíva ***amoniakový spôsob*** spracovania medených rúd, pričom sa získajú komplexné meďnato-amónne soli, ktoré sú dobre rozpustné vo vode. Zásadité uhličitany medi(malachit, azurit) reagujú s amoniakom a s uhličitanom amónnym podľa rovnice:

$$CuCO_3.Cu(OH)_2+6NH_4OH+(NH_4)_2CO_3 = 2Cu(NH_3)_4CO_3+8H_2O$$

Podobne reaguje CuO

$$CuO+ 2NH_4OH+(NH_4)_2CO_3= Cu(NH_3)_4CO_3+3H_2O$$

Alebo kuprit $Cu_2O$

$$Cu_2O+2NH_4OH+(NH_4)_2CO_3= Cu_2(NH_3)_4CO_3+3H_2O$$

Rýdza meď reaguje s komplexnou soľou a prechádza do roztoku takto:

$$Cu+Cu(NH_3)_4CO_3=Cu_2(NH_3)_4CO_3$$

Sulfidy medi s amoniakom a uhličitanom amónnym nereagujú, preto sa táto metóda pre sulfidické rudy ***nemôže použiť*.**

Komplexné meďnato-amónne soli sa rozkladajú pri zahrievaní roztoku parou, pritom sa vylučuje najmä oxid meďnatý a čiastočne aj oxid meďný

$$Cu(NH_3)_4CO_3=CuO+CO_2+4NH_3$$

Reakciou uvoľnený amoniak a $CO_2$ sa pohlcujú vodou a znova sa použijú pri spracovaní rudy.

### 1.1.3 Pyrometalurgicka recyklácia medených odpadov

Odpady medi a ich zliatin majú prevažne polymetalický charakter. Za najkvalitnejší sa považuje medený odpad z oblasti silnoprúdovej elektrotechniky.

Priemyslové odpady medi:
- kusové
- plechové
- drôty
- fólie
- trosky,popoly, okuje
- kaly

Amortizačné odpady:
- kusové
- plechové
- elektromotory
- kábely a vodiče
- drôty
- chladiče z Cu a Cu zliatín

Postup pyrometalurgického spracovania medených odpadov pozostáva:

1.**Tavenie v šachtovej peci :-** je rozšírený spôsob spracovania najmä netriedených medených odpadov.Treba však rešpektovať požiadavku kusovosti vsádzky do šachtovej pece. Toto sa realizuje peletizáciou a aglomeráciou.

Pri teplej peletizácii sa granuluje jemnozrná frakcia, ktorú tvorí prach, stery,a troska. Vsádzka je obohatená koksom a vápencom. Koks s zabezpečuje potrebné teplo $900^0$C pri ktorom sa redukujú oxidy neýželezných kovov.

Aglomerácia prebieha pri teplote 1050-$1100^0$C**,** vsádzku tvorí jemnozrná druhotná surovina, koks, vratná troska, železné triesky a troskotvorné prísady ($CaCO_3$, $SiO_2$). Tepelná energia je krytá spaľovaním koksu a organických látok z odpadu, uhlík má okrem toho význam redukčného činidla. Tvorí sa CO, ktoré reaguje s $Cu_2O$ a CuO podľa vzťahu

$$Cu_2O + CO = 2Cu+CO_2$$
$$CuO + CO = 2Cu+CO_2$$

Určitú časť redukcie prevezmú na seba železné triesky podľa vzťahu

$$ZnO+Fe=Zn+FeO$$

Podobnou redukčnou tavbou sa podrobujú aj kusovité odpady. Do vsádzky sa pridávajú produkty aglomerácie spolu s polykomponentným odpadom, koksom, kremeňom a vápencom. Produktom tavenia je čierna meď o čistote 80-87%.

2.**Konvertorovanie čiernej medi.** V tomto procese sa znižuje obsah nečistôt: Pb,Zn,Pb,Zn,Sn,Fe,Sb,Ni,Co. Při konvertorovaní hlavnú úlohu hraje reakcia medi s kyslíkom, vháňaným vzduchom tryskami pod hladinou taveniny za tvorby $Cu_2O$.

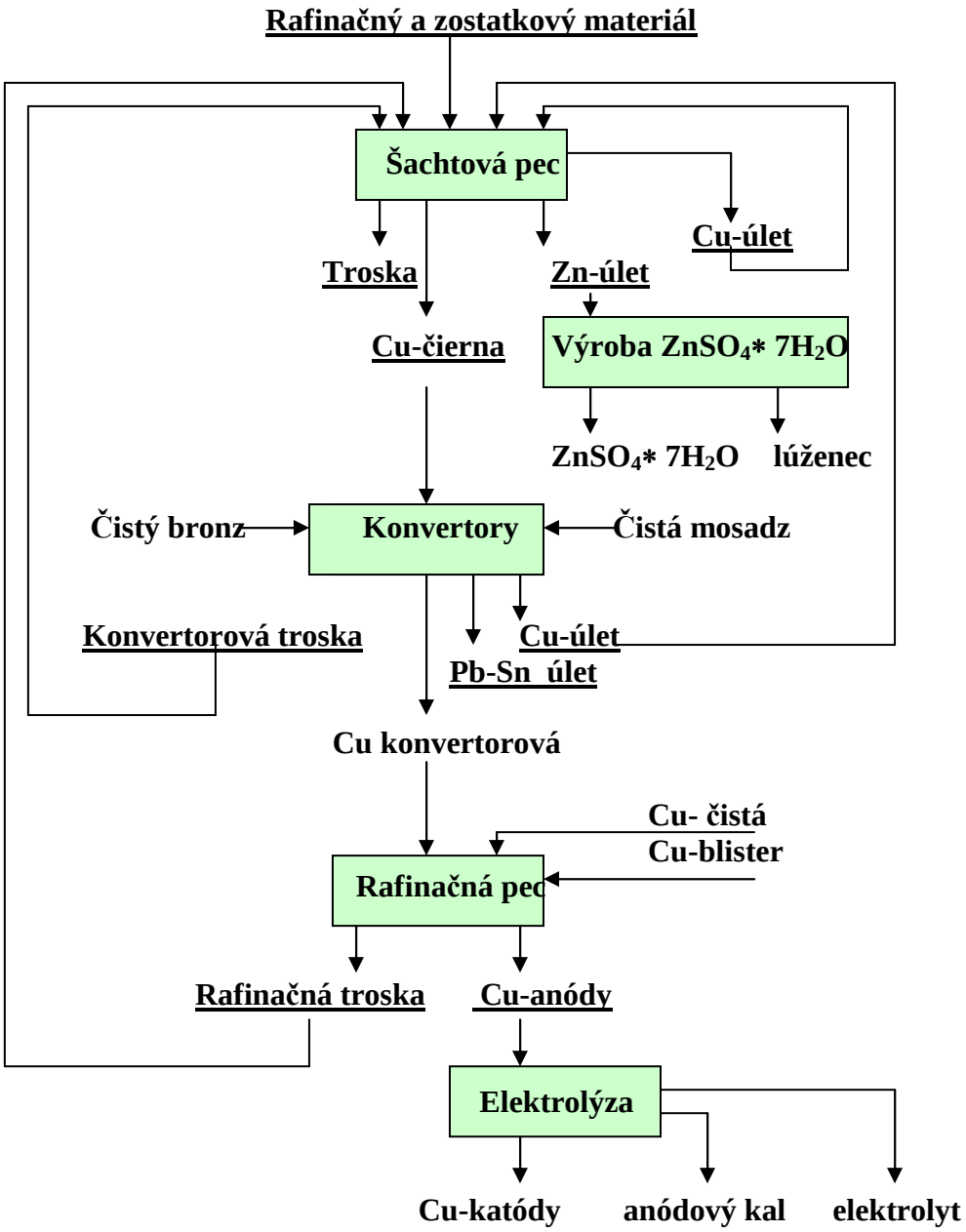
3.**Pyrometalurgická a elektrolytická rafinácia.** V praxi sa samostatne rafinuje meď z druhej tavby odpadov(po konvertorovaní), alebo spoločne s primárnou meďou z výroby z rudných vstupov.

Základné etapy pyrometalurgickej rafinácie sú:

a)oxidačné tavenie, kde prebieha prednostne oxidácia medi na $Cu_2O$ a dochádza k nasýteniu taveniny medi oxidom meďným.

b)oxidácia prímesí pomocou $Cu_2O$, kde nečistoty s vyššou afinitou ku kyslíku ako meď vytvárajú oxidy, ktoré prechádzajú do trosky. Tie sa potom sťahujú.

c)dezoxidácia medi metánom $CH_4+3Cu_2O=6Cu+CO+2H_2O$



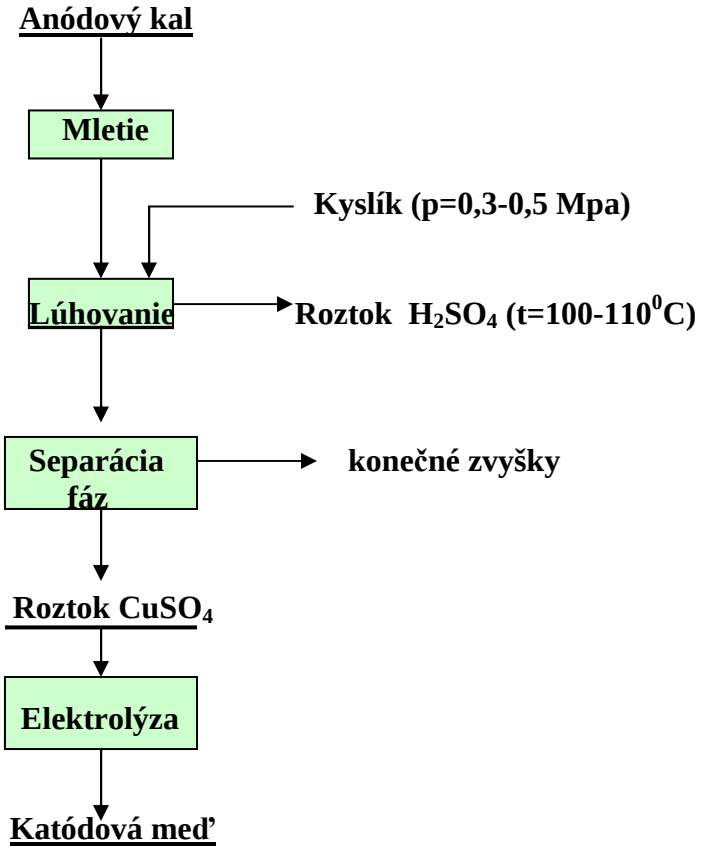

**Obr.1.2 Technologická schéma výroby medi z druhotných surovín**

Pri elektrolytickej rafinácii ide o elektrolýzu s rozpustnou anodou pri teplote 50-60$^0$C. Rafinačný elektrolyt je okyslený roztok síranu meďnatého. Produktom je meď o čistote až 99% a anódový kal, ktorý obsahuje meď s ušľachtilými kovmi Au, Ag a ďaľšie kovy Se,Te,Sb,As,Sn,Bi.

Ide teda o významný medziprodukt z ktorého po spracovaní možno získať uvedené kovy, na druhej strane je však ekologicky nebezpečný odpadový produkt. Preto sa jeho spracovaniu venuje vo svete veľká pozornosť. Ide o polymetalickú surovinu s obsahom 70-80% kovov.

Hmotnosť anódových kalov predstavuje 0,5-1,2% z hmotnosti rozpustených medených anód v procese elekrolytickej rafinácie.

Existuje viacero metodík spracovania anódových kalov. Pretože anódový kal obsahuje značné množstvo metalickej medi strhávanej pri elektrolýze, možno ju opätovne získať napr. podľa schémy na Obr.1.3




**Obr.1.3 Získavanie medi z anódových kalov**

### 1.1.4 Hydrometalurgické spracovanie odpadov medi

V prvej fáze sa vykoná odstránenie organických nečistôt (olejov a mazadiel) z povrchu odpadu. Môže sa to vykonať pyrometalurgicky oxidačným pražením, aby sa previedli tieto nečistoty na rozpustné oxidy, alebo hydrometalurgicky luhovaním.

Najčastejšie sa luhuje v $H_2SO_4$ , alebo v $NH_3$, alebo sa použije kombinovaných luhovacích činidiel $NH_3 + (NH_4)_2CO_3$ a $NH_3 + (NH_4)_2 SO_4$

***Zloženie výluhov***: 1. síranové, spracovanie ktorých na kov sa vykoná buď cementáciou alebo extrakčnou elektrolýzou podľa schémy: $Pb^+ | CuSO_4 , H_2O | Cu^-$

2.amoniakové, spracovanie ktorých na chemický koncentrát prebieha destilačným zrážaním amínokomplexu $[Cu(NH_3)_4]CO_3$ na $CuCO_3+4NH_3$ s následným rozkladom $CuCO_3 \rightarrow CuO + CO_2$

## 1.2 Spracovanie rudy a druhotných surovín hliníka

Prakticky jedinou surovinou na výrobu hliníka je bauxit, čo je zmesou mnohých oxidov kovov s obsahom 30-75% $Al_2O_3$ a prímesami oxidov železa, kremíka, titánu, vápnika a ďaľších minoritov.

### 1.2.1 Výroba hliníka

Priemyselne sa čistý hliník vyrába len elektrolýzou rozpusteného oxidu hlinitého v kryolite. Preto prvoradou úlohou je vyrobiť bezvodý oxid hlinitý. Používajú sa hlavne tri zásadité metódy výroby oxidu hlinitého: a) Bayerova metóda
b) Spekacia metóda
c) Kombinované metódy

a) **Bayerova metóda: -**je založená na rozpustnosti hydrátov oxidu hlinitého z bauxitu v hydroxide sodnom za vzniku hlinitanu sodného:

$$Al_2O_3.H_2O + 2\ NaOH = 2\ NaAlO_2 + 2\ H_2O$$

$$Al_2O_3 + 3\ H_2O + 2\ NaOH = 2\ NaAlO_2 + 4\ H_2O$$

Oxidy železa do roztoku neprechádzajú a zostávajú v nerozpustnom zvyšku, v tzv.***červenom kale.***

Oxid kremičitý sa rozpúšťa podľa reakcie :

$$SiO_2 + 2\ NaOH = Na_2O.SiO_2 + H_2O$$

Vzniknutý kremčitan sodný však reaguje s hlinitanom sodným za vzniku nerozpustného aluminosilikátu (natrolit). Roztok sa teda zbavuje nežiadúceho oxidu kremičitého, ale stráca súčasne hydroxid sodný a oxid hlinitý.

Preto je obsah oxidu kremičitého v bauxite limitujúcim činiteľom jeho vhodnosti pre spracovanie Bayerovou metódou.

Čistý hlinitanový roztok sa podrobí elektrolýze:

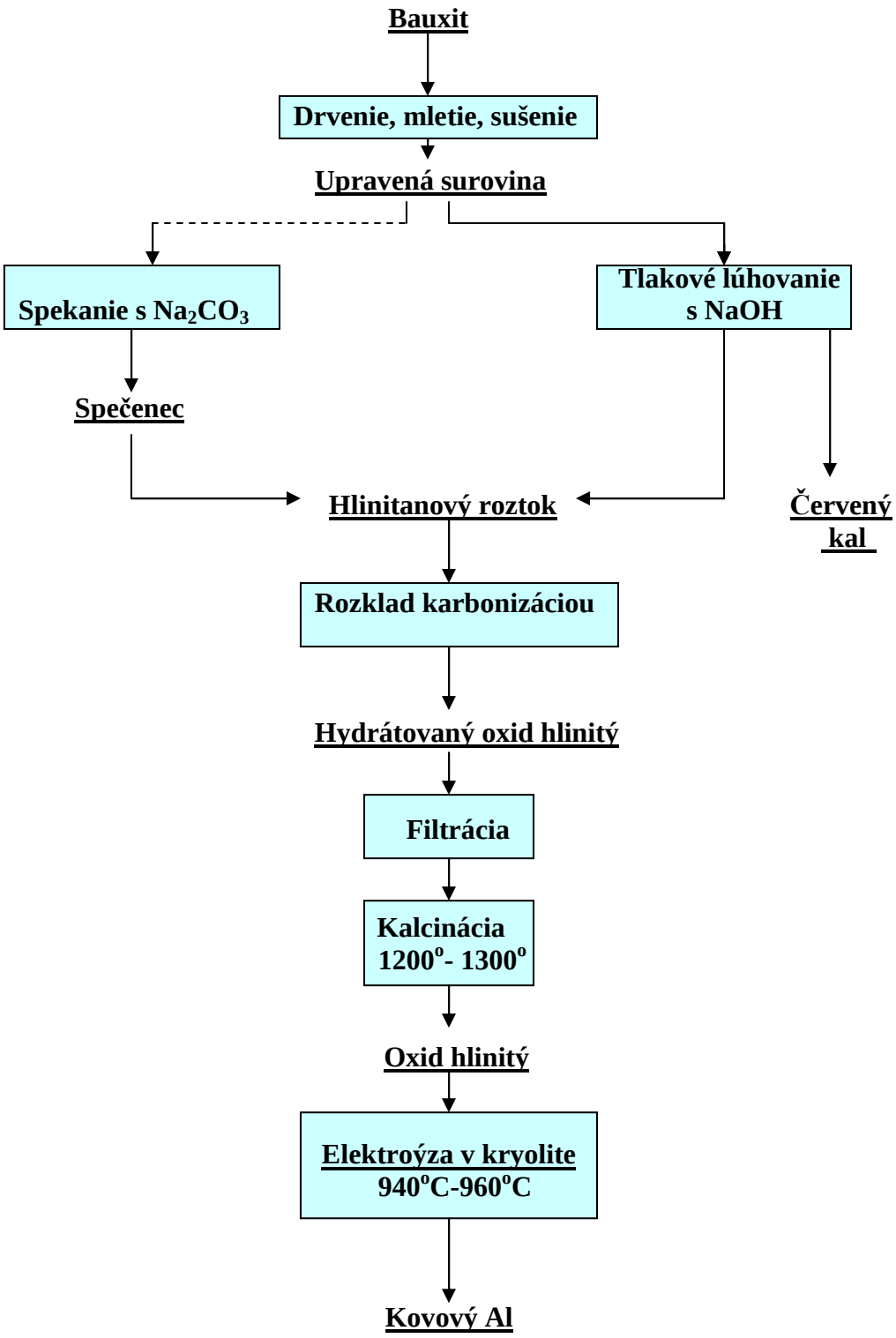
$$NaAlO_2 + 2\ H_2O = NaOH + Al(OH)_3$$

Po zahustení sa oddelí od roztoku zrazenina hydroxidu hlinitého, ktorá sa premýva.. Odfiltrovaný hydrát sa kalcináciou zbaví vody a premení na bezvodú modifikáciu $Al_2O_3$

b) **spekacia metóda: -**základom tejto metódy je reakcia medzi sódou a oxidom hlinitým z bauxitu za vyšších teplôt, pri ktorej vzniká tuhý hlinitan sodný rozpustný vo vode.

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = Na_2O.Al_2O_3 + CO_2$$

Primiešaniny a spekacie prostriedky vytvárajú zlúčeniny nerozpustné vo vode. Hlinitan sodný sa zo spečenca vyluhuje vodou, roztokom sódy alebo hlinitanovým roztokom.




**Obr. 1.4 Schéma výroby hliníka**

Okrem hlinitanu sodného, pri lúhovaní spečenca dostane sa do roztoku aj časť kremičitanu sodného a hydroxid hlinitý. Nerozpustným zbytkom je červený kal, ktorý obsahuje ortokremičitan vápenatý, uhličitan vápenatý, kremičitan hlinito-sodný a hydroxid železitý.

Oxid kremičitý sa z výluhu odstraňuje desilikáciou dlhodobým ohrevom parou v autoklávoch pri teplote 170$^{o}$C, kedy sa vylúči kremičitan hlinito-sodný (biely kal). Alebo sa používa dlhodobý ohrev za pridávania oxidu vápenatého za vzniku ťažko rozpustného kremičitanu hlinito-vápenatého.

Desilikovaný hlinitanový roztok sa podrobí rozkladu karbonizáciou, pri ktorej pôsobíme na roztok oxidom uhličitým. Získa sa zrazenina hydroxidu hlinitého a roztok sódy, ktorý je vratný. Získaný hydroxid hlinitý sa oddelí od matečného roztoku, premýva sa a kalcinuje.

Oxid hlinitý $Al_2O_3$ sa redukuje na kovový hliník elektrolýzou z roztavených solí. Elektrolytom je **kryolyt** $Na_3AlF_6$, alebo zmes $NaF:AlF_3$ v pomere 3:1. V roztavenom elektrolyte sa pri teplote 940-960$^{o}$C rozpúšťa oxid hlinitý, z ktorého sa redukciou vylučuje na **katóde** hliník.

Pretože roztavený hliník má vyššiu hustotu, ako elektrolyt, usadzuje sa na dne elektrolyzéra pod vrstvou elektrolytu, čím sa zabraňuje spätnej oxidácii. Hliník sa z elektrolyzéra občas vypúšťa, alebo vysáva pd vákuom.

Roztavený hliník sa prevezie do lejárne, kde sa z neho predúvaním chlórom odstránia jemné rozptýlené nečistoty a odlieva sa do foriem požadovaného tvaru.

Na **anóde** sa vyvíja kyslík, ktorý s uhlíkom elektródy tvorí oxid uhoľnatý a uhličitý. Okrem toho sa na anóde tvorí isté množstvo fluoridu uhličitého.

### 1.2.2 Spracovanie druhotných surovín hliníka

Z celkovej výroby hliníka sa spotrebuje asi 38% na výrobu polotovarov z čistého hliníka , 15% na výrobu zliatin pre tvárnenie, 46% na výrobu zliatin pre odlievanie a 1% na zvláštne výrobky.

Najväčší spotrebitelia hliníka sú: -stavebníctvo
-doprava-automobilový priemysel
-elektrotechnický priemysel
-strojárenský priemysel
-chemický priemysel
-hutníctvo ocele

Technológia spracovania odpadu hliníka pozostáva z klasických postupných krokov: Drvenie, triedenie, rozdružovanie a paketovanie.

Tavenie sa uskutočňuje v rôznych taviacich peciach: Šachtové, bubnové, rotačné a pod. Hliník má veľkú reaktivitu a afinitu ku kyslíku, vodíku a k dusíku. Taveniny hliníka reagujú s $O_2$ za vzniku nerozpustných oxidických vmestkov typu $Al_2O_3$, ktoré vyplávajú na povrch taveniny, kde vzniknutá vrstva $Al_2O_3$ zabraňuje ďaľšej oxidácii. Reakcia hliníka s CO a $SO_2$ prebieha podľa schémy: $6Al + 3SO_2 = 2\,Al_2O_3 + Al_2S_3$

$6Al + 3CO = Al_4C_3 + Al_2O_3$

Vodík sa rozpúšťa v dôsledku reakcie hliníka s vodnou parou, ktorej koncentrácia v spalinách je značná podľa schémy $2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2$

Z uvedených dôvodov sa hliníkové odpady tavia vždy pod vrstvou tavidiel krycích solí. Krycie soli, okrem ochrany hliníka pred oxidáciou rozpúšťajú vznikajúce oxidy a umožňujú jeho rafináciu. Najčastejšie je to zmes NaCl a KCl v pomere 1:1 s prídavkom kryolitu.

Hliníková tavenina sa nevyhnutne musí rafinovať z dôvodu odstránenia tuhých vmestkov $Al_2O_3$ mechanickou cestou alebo aktívnym filtrom.. Potom nasleduje odstránenie rozpusteného vodíka prebublávaním taveniny neutrálnymi plynmi, najčastejšie dusíkom alebo argónom pri teplote 700-800 $^oC$. Rozpustený vodík difunduje do bublín neutrálneho plynu, pokiaľ nedôjde k vyrovnaniu tlakov v bubline a v tavenine. Bubliny neutrálneho plynu vynášajú vodík z roztoku.

Pre odstránenie rozpustených prímesí kovov sa využíva afinita chlóru k horčíku a sodíku. Rafinácia sa vykonáva buď chlórom alebo práškovým $AlCl_3$ podľa rovnice:

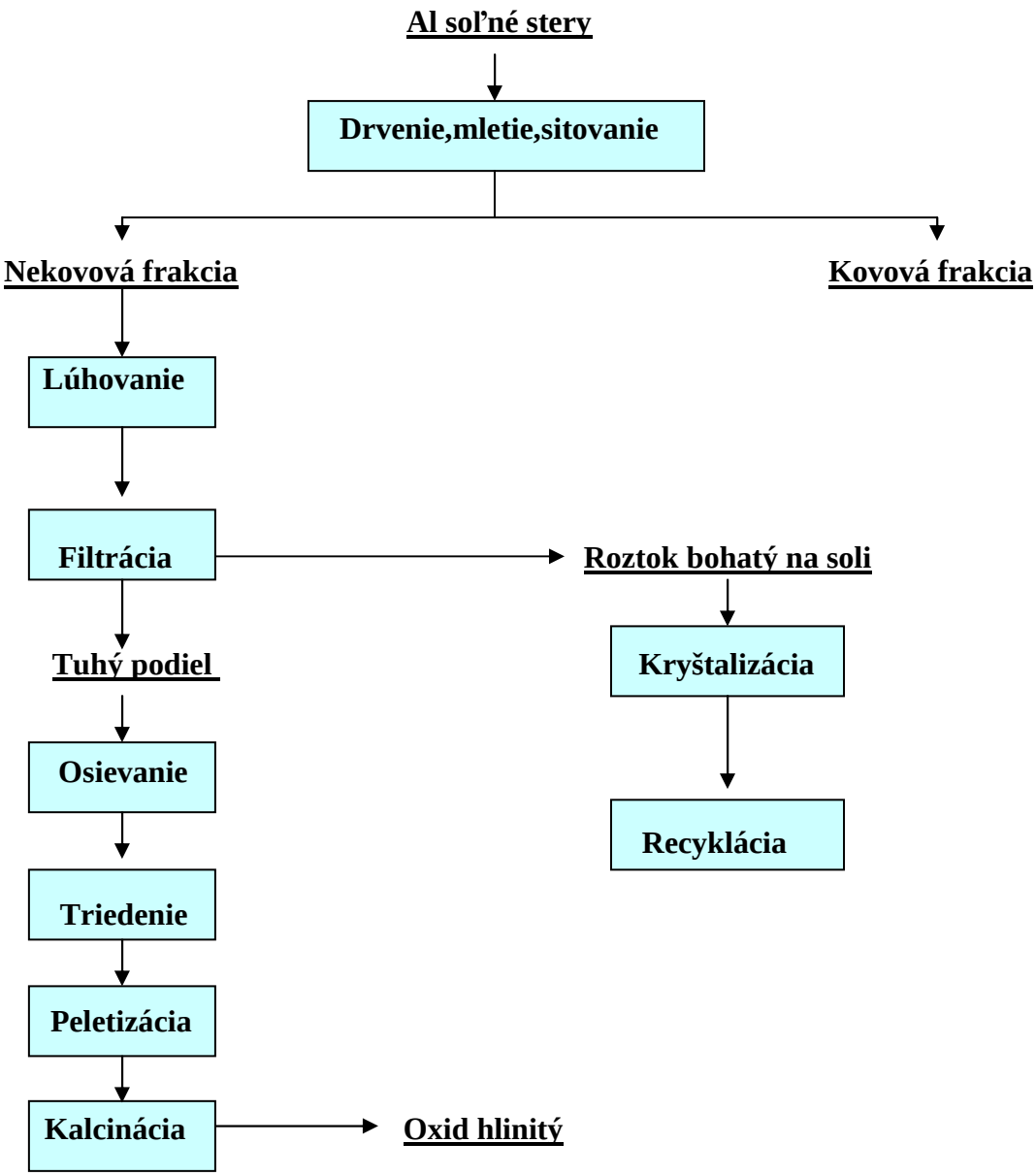
$$2\ AlCl_3 + 3\ Mg = 3\ MgCl_2 + 2\ Al$$

Nezreagovaný $AlCl_3$ a reakciou vytvorený $MgCl_2$ tvoria stery.

***Spracovanie hliníkových sterov:***

Stery vznikajú z krycích solí zhruba okolo 1% vsádzky v závislosti najmä na taviacom zariadení.Stery sa spracovávajú rôznymi metódami: Rozdružovaním v mlynoch Aerofal, vytavovaním kovového hliníka a následnou hydroseparáciou s odstránením dusíka a uhlíka v plynnom stave ako $NH_3$ a $CH_4$.

Obr. 1.5 znázorňuje jeden zo spôsobov spracovania hliníkových sterov. Do procesu vstupujú stery, ktoré obsahujú korund, spinely. Hydrátované oxidy hliníka, karbidy a nitridy hliníka v zložení 67-77% $Al_2O_3$, 26-32% spinelov, 0,1% karbidov a nitridov.




**Obr.1.5 Schéma spracovania hlinikárskych sterov**

## 1.3 Výroba niklu

Nikel sa vyrába z oxidických a sulfidických rúd. Spôsob výroby je vždy podmienený zložením surovín, z ktorých sa nikel vyrába.

***Sulfidické niklové rudy*** sa upravujú flotáciou, čím vznikajú bohaté niklové koncentráty. Sulfidické koncentráty sa upravujú tlakovým luhovaním a tlakovou redukciou niklu z výluhu, alebo sa spracujú na koncentrát z ktorého sa vyrába nikel rôznymi metódami.

***Oxidické niklové rudy*** sa tavia s prísadami koksu, sulfátu vápenatého a pyritu, pričom sa nikel v rude prevedie ne sulfid. Vzniká kamienok $Ni_3S_2$ a FeS, ktorý obsahuje 30-45% niklu. Kamienok sa ďalej spracúva v malých konvertoroch na koncentrovaný kamienok s obsahom niklu 80% a 20% síry. Koncentrovaný kamienok sa drví , praží a nikel sa prevedie na oxid podľa rovnice

$$2\ Ni_3S_2 + 7\ O_2 = 6\ NiO + 4\ SO_2$$

Oxid niklu sa mieša s dreveným uhlím, aglomeruje a redukuje na kovový nikel, ktorý sa odlieva do anód a elektrolyticky rafinuje.

Výroba niklu zo železo-niklovej rudy značne zaťažuje životné prostredie. Ruda sa drví, melie a redukuje v etážových peciach, kde oxid železitý prejde na magnetit a wustit. Oxidy niklu a kobaltu sa redukujú na kovy.

Po redukcii sa ruda lúhuje lúhovadlom so zložkami $(NH_4)_2CO_3$ a $NH_4OH$ a prechádza do roztoku vo forme aminokomplexu. Z roztoku sa odfiltruje nerozpustné železo a pôsobením vodnej pary sa získa nerozpustný zásaditý karbonát nikelnatý, ktorý sa odfiltruje.

Karbonát nikelnatý sa ďalej rozpúšťa v kyseline sírovej a z roztoku sa elektrolyticky získava nikel podľa schémy na Obr.xxxx

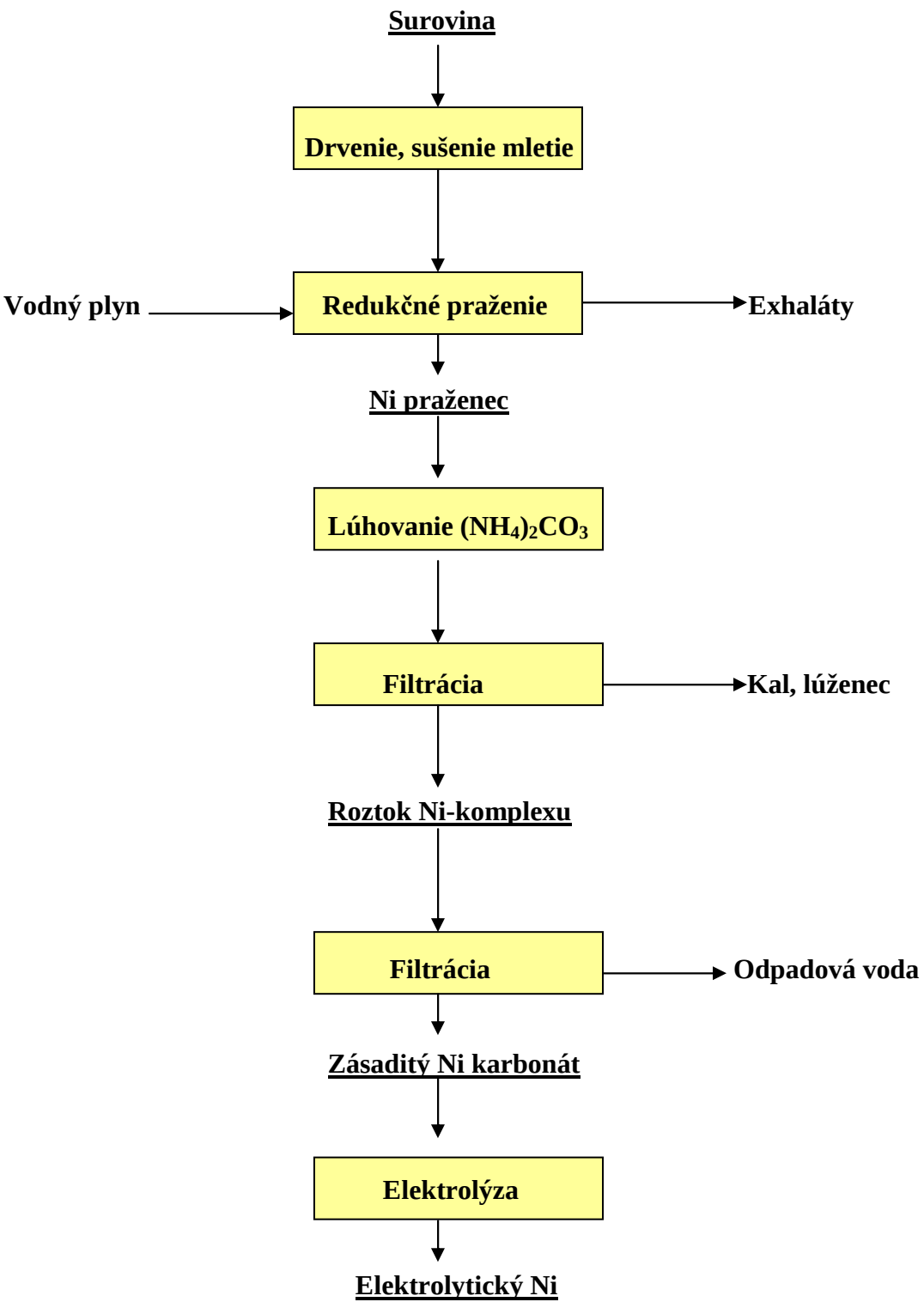
Elektrolýza sa robí v elektrolyzéroch s diafragmou pri napätí 3,6V a intenzite prúdu 3000A .Katódou je matečný Ni plech a anódou zliatina PbAg. Priebeh procesu je dosť zdĺhavý. Za 5-6dní sa získajú katódy o hrúbke 6-8mm, ktoré sa po opláchnutí expedujú.

Získaný nikel má zloženie 99,96%Ni+Co, 0,0024%Pb, 0,0014%Cu, 0,021%Zn, 0,003%C, 0,013%Fe a menej ako 0,002%S.

Lúženec, ktorý vznikol po vyluhovaní niklu a kobaltu zo železoniklovej rudy je v podstate železný koncentrát s obsahom, až 78%Fe vo forme oxidu železitého a železnatého. Napriek veľkému obsahu oxidov železa, je nepoužiteľný pri výrobe železa pre vysoký obsah chrómu (do 3%). Lúženec teda predstavuje obrovský objem tuhého odpadu, ktorý sa snažíme riešiť niekoľkými smermi:

-využitie lúženca pri výrobe nízkolegovaných ocelí
-využitie lúženca pre výrobu oxidických peliet
-využitie lúženca v cementárňach
-využitie lúženca v hnedouhoľnom prádle

Z realizovaných prác vyplýva, že prepracovanie lúženca na chromový aglomerát a následná výroba chromniklového železa by technicky bola možná, avšak vzniká ďalšie veľké množstvo iných odpadov.




**Obr. 1.6 Schéma elektrolytickej výroby niklu**

## 1.4 Výroba antimónu

Postup výroby antimónu predstavuje klasický postup výroby neželezných kovov. Antimón sa vyrába zo sulfidickej suroviny- antimonitu $Sb_2S_3$. Surovina prichádza na spracovanie prevažne ako flotačný koncentrát, ktorý sa upravuje nasledovne:

***1.Oxidačné praženie***: Koncentrát sa praží v rotačných peciach alebo vo vznose pri teplote 400$^o$C, keď vzniká neprchavý oxid antimoničný $Sb_2O_4$ , alebo pri vyššej teplote okolo 800$^o$C, keď vzniká prchavý oxid antimonitý $Sb_2O_3$. V priebehu praženia vzniká aj veľké množstvo oxidu siričitého. Získaný oxid antimonitý obsahuje 60-80 hmot.% Sb, 2-9 hmot.% As, 0-3 hmot.% Fe.

Po pražení oxidická troska obsahuje 20-35 hmot % Scb, 0-1 hmot % As, 10-20 hmot % Fe.

***2.Redukčné tavenie***: Vykonáva sa v nistejových plamenných peciach, kde sa redukuje oxid antimonitý oxidom uholnatým. Do vsádzky sa pridáva 8-12 hmot. % redukovadla (prachové drevené uhlie, mletý antracit alebo mletý koks) a 3-5 hmot.% uhličitanu sodného, ktorý tvorí na povrchu taveniny trosku s nízkou teplotou tavenie a chráni tak kov pred ďaľšou oxidáciou.

Získaný surový antimón obsahuje 90-99 hmot.% Sb, zbytok tvoria olovo, arzén, železo a meď. Výťažnosť antimónu do kovu je 75%, do trosky 5% a zbytok je v odchádzajúcich plynoch, z ktorých sa filtráciou získa asi 17% Sb.

***3.Získavanie antimónu z trosiek a medziproduktov***. V troskách, ktoré vznikajú pri výrobe antimónu je asi 15-25 hmot.% Sb. Tieto trosky obsahujú antimón hlavne vo forme oxidov, spracovávajú sa redukčným tavením v šachtovej peci. Pri tomto postupe prejde z východiskového množstva antimónu 47% do surového kovu, 44% odprchá ako oxid a zhutňovacia strata je 9%. Odvalová troska zo šachtovej pece obsahuje 2 hmot.% Sb.

Antimón zo šachtovej pece je znečistený, preto sa musí rafinovať.

***4.Rafinácia surového antimónu***. Surový antimón obsahuje najmä síru, železo, arzén, meď a olovo.

Železo sa odstraňuje prídavkom sulfidu antimonitého, alebo zmesou síranu sodného a uhlia.

Arzén sa odstraňujeoxidačnou rafináciou uhličitanom alebo hydroxidom sodným. Vzduchom, vháňaným do taveniny sa arzén prevedie na oxid, ktorý sa potom viaže do trosky ako arzeničnan sodný.

Síra sa odstráni alkáliami pri rafinácii arzénu. Rafinácia sa robí v plamenných peciach. Po ukončení rafinácie sa kov nechá odstáť a odlievajú sa z neho anódy. Meď, nikel, striebro a zlato sa od antimónu oddelia elektrolytickjou rafináciou. Elektrolytom je vodný roztok fluoridu antimonitého a prebytkom kyseliny fluorovodíkovej a sírovej.

## 1.5 Spracovanie mangánových rúd

Mangánové rudy určené na spracovanie obsahujú mangán vo forme oxidov, hydroxidu, alebo uhličitanu. Technológia spracovania závisí od charakteru spracovávanej rudy .

Technologický postup výroby mangánu z uhličitanovej rudy, ktorý sa realizoval na Slovensku znázorňuje (Obr.1.ccc).

Ruda sa melie v guľovom mlyne v anolyte, pričom dochádza k čiastočnému vylúhovaniu mangánu z rudy.

Z mlyna sa rmut prečerpáva do lúhovacích nádrží, kde sa lúhuje v 10% roztoku kyseliny sírovej. Dvojmocné železo sa oxiduje prídavkom rozomletej mangánovej rudy s obsahom asi 50% mangánu obyčajne v tvare $MnO_2$. Po premiešaní sa k rmutu pridáva pridáva čpavková voda, výluh sa neutralizuje a železo sa hydrolyticky vyzráža. Výluh sa od lúženca oddelí filtráciou. Lúženec sa premýva a dáva na odval.

Výluh okrem mangánu obsahuje ďalšie primiešaniny, preto sa podrobí trojstupňovej rafinácii. V prvom stupni rafinácie sa výluh oxiduje vzduchom, pridáva sa k nemu síran amónny a ohreje sa nad $50^oC$. Vylúčia sa hydroxidy železa, hliníka a titanu. Ich zrazenina sa od výluhu oddelí filtráciou.

V druhom stupni rafinácie sa prídavkami sulfidu amónneho vyzrážajú z výluhu sulfidy niklu, kobaltu a medi.Zrazenina sa oddelí od výluhu filtráciou.

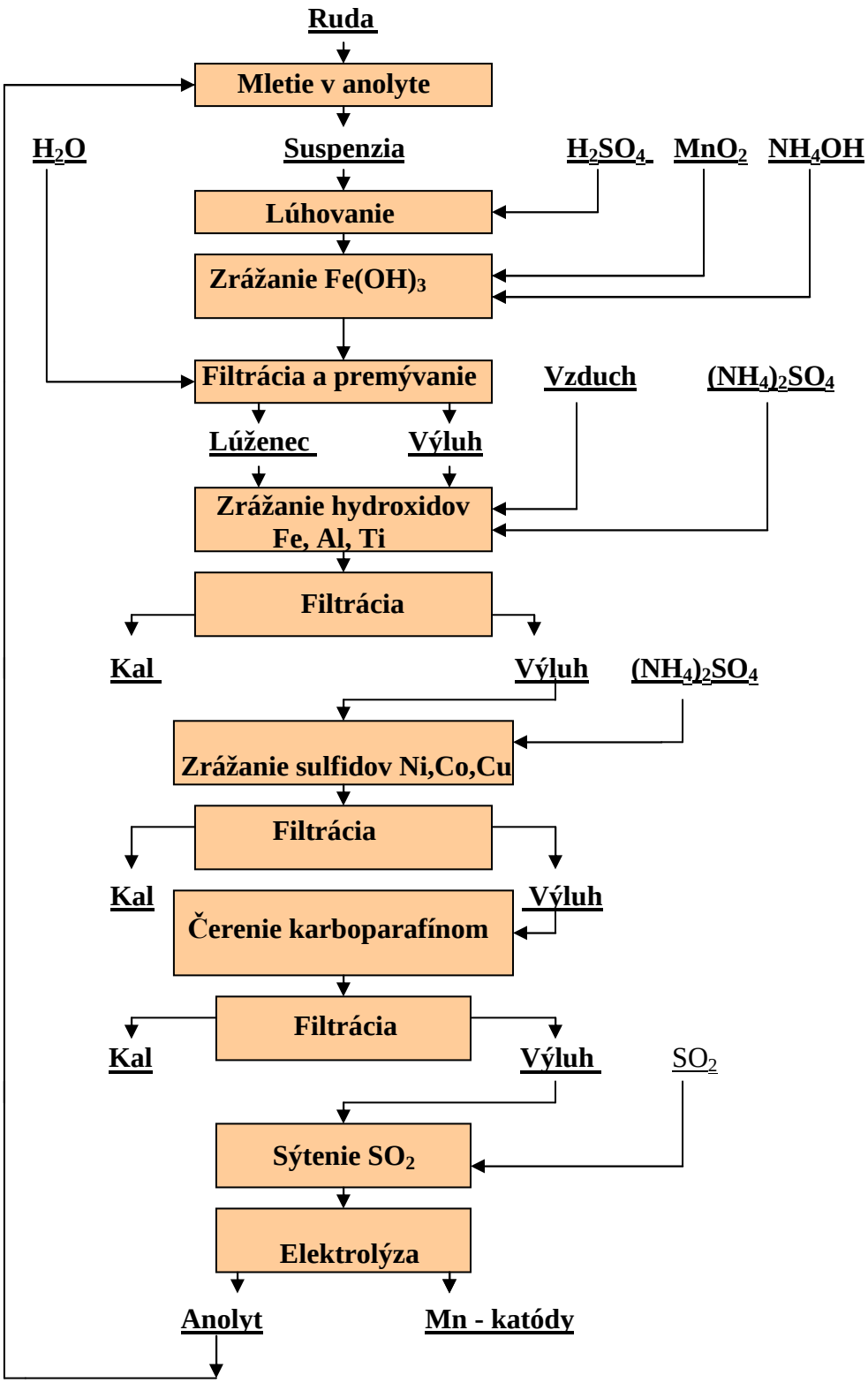
V treťom stupni rafinácie sa výluh, zakalený koloidnou sírou a jemnými zvyškami hydroxidov a sulfidov, čerí aktívnym uhlím-karborafinom. Kal sa z výluhu oddelí filtráciou na tlakovom filtri.

***Elektrolýza výluhu*** : Číry rafinovaný roztok sa zhromažďuje v zásobnej nádrži a nasýti sa oxidom síričitým, ktorého úlohou je zabrániť oxidácii mangánu a tvorbe rozpustených hydrátov a hydroxidov.

Mangán má štandardný potenciál 1,18V a preto ho možno elektrolyticky vylúčiť v slabo alkalickom prostredí. Elektrolýza sa robí v elektrolyzéroch s diafragmou. Úlohou diafragmy je zabrániť prechodu vodíkových iónov z anódového priestoru do katódového, čo by spôsobilo pokles pH a prerušenie vyučovania mangánu.

Elektrolyt obsahuje 25-35g/l mangánu a 133-160g/l síranu amónneho. Prúdová hustota je $300\text{-}500 A/m^2$ a teplota $28\text{-}35^oC$.

Vyrafinovaný katódový mangán obsahuje minimálne 99,9 hmot.%




**Obr. 1.7 Technologická schéma výroby mangánu**

## 1.6 Spracovanie rúd a druhotných surovín olova

Olovo patrí do skupiny ťažkých neželezných kovov s nízkou teplotou tavenia. Teplota tavenia olova je $327^0$C. Z hľadiska ekotoxikológie ide o rizikový kov, väčšina odpadov s obsahom olova sa považuje za zvlášť nebezpečný odpad.

### 1.6.1 Výroba olova

Olovo sa vyrába z Galenitu-PbS, ktorý sa v prírode nachádza v zmesi so sulfidmi iných kovov (Ag, Cu, Sn, As, Bi, Sb). Ďalšie vstupné materiály pri výrobe olova su oxidy olova, odpad z olovárskych závodov a olovený šrot. Vyťažené olovené rudy sa upravujú flotáciou. Napríklad z rudy s obsahom 1,2%Pb a 2,0%Zn sa získa koncentrát s obsahom 14,0%Pb a 23,5%Zn

Po flotácii sa koncentrát ***praží***, aby sa odstránila síra a nastal prechod sulfidu olovnatého na oxid olova.

$$2\ PbS + 3\ O_2 = 2\ PbO + 2\ SO_2$$

Pražený koncentrát je prachový a preto sa musí pred tavením v šachtovej peci ***aglomerovať-spekať.*** V aglomeráte sa môžu nachádzať zložky jaloviny (FeO, CaO, $SiO_2$ a iné) len v takom pomere, ktorý umožní vytvorenie trosky s nízkou teplotou tavenia. Preto sa do vsádzky pridáva podľa potreby kremeň, vápenec, pyrritové výpražky, železná ruda apod.

V súčasnosti sa praženie a aglomerácia robí spoločne. V prípade, že surovina obsahuje meď, ponecháva sa v aglomeráte časť síry, aby vznikol kamienok v ktorom sa koncentruje meď.

Po aglomerácii sa surovina ***taví v redukčnej atmosfére***, v šachtovej peci. Pritom prebieha reakcia:

$$PbO + CO = Pb + CO_2$$

Hlavnou úlohou tejto operácie je vyredukovanie čo najväčšej časti olova, obsiahnutého v aglomeráte. V kove sa má rozpustiť čo najviac ušľachtilých kovov zo vsádzky. Troska má byť chudobná, do ktorej prechádzajú všetky zložky jaloviny z aglomerátu a podľa možnosti aj čo najviac prítomného zinku.

Poslednou úlohou redukčného tavenia je oddeliť meď od olova do kamienka. V taviacom pásme pece nad $900^0$C steká vyredukované olovo do nisteje a rozpúšťa v sebe kovy (Au, Ag, Cu, As, Sb, Sn). Sulfidy medi, železa a olova sa tavia a stekajú ako samostatná fáza-kamienok do nisteje, kde sa kamienok oddelí od surového olova.

Zložky trosky FeO, CaO, $SiO_2$ vytvárajú eutektikum, tavia sa, pričom sa rozpúšťajú ostatné zložky jaloviny(oxid horečnatý, hlinitý a zinočnatý). Troska, ktorá tzakto vzniká, steká do nisteje, kdeš sa rozkladá kremičitan olovnatý oxidom vápenatým. Uvoľnený oxid olovnatý sa potom redukuje na kov.

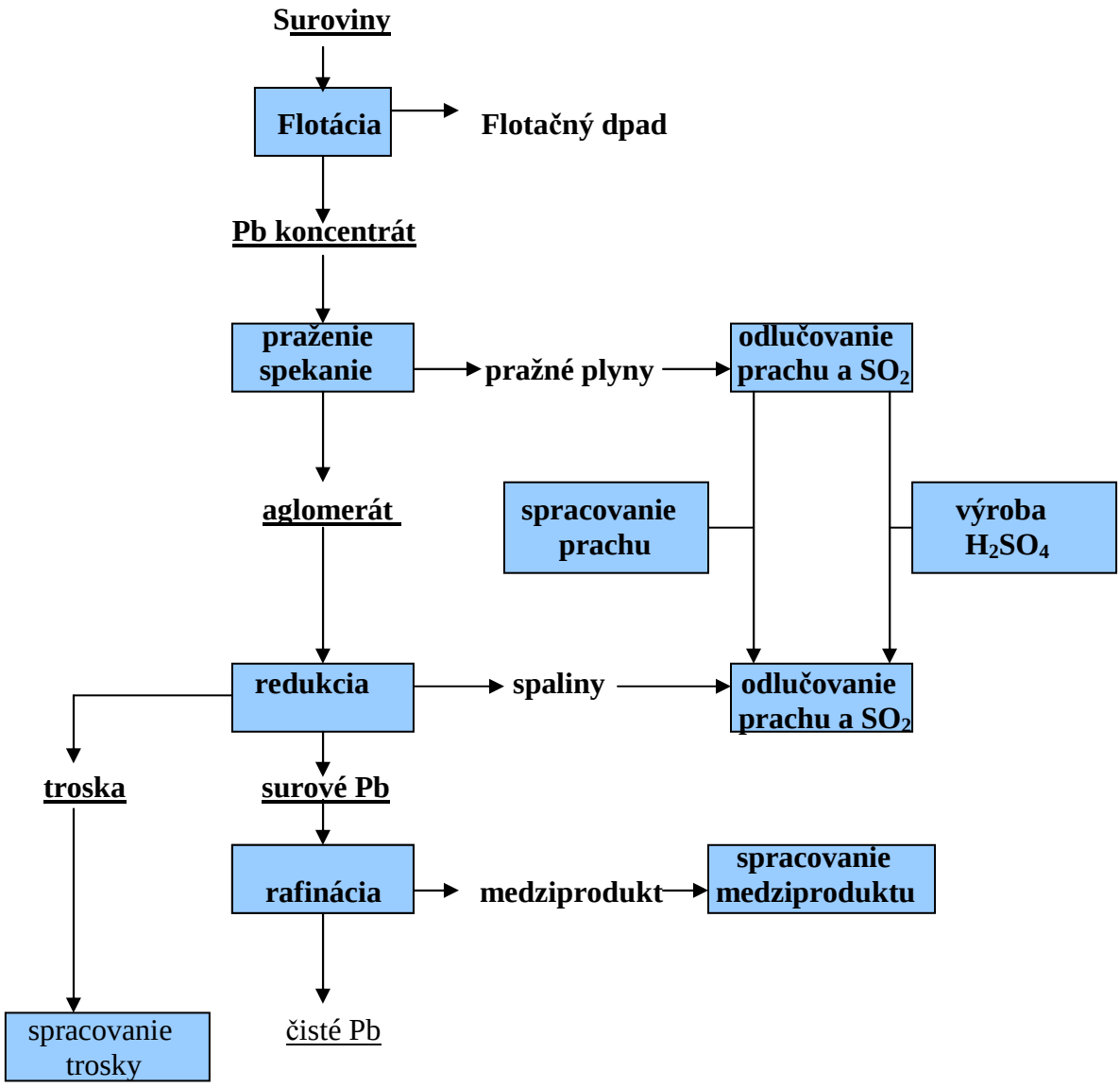
Pri tavení v šachtovej peci sa získa olovo, ktoré obsahuje 90-96%Pb; 0,2-2,5%Cu; 0,5-5%Sn; 0,1-0,8%As; 0,1-1,5%Sb; 0,06-0,5%Ag.

Po redukčnej tavbe získame surové olovo, ktoré treba rafinovať(čistiť), aby sme dostali olovo najvyššej čistoty a odstránili z neho sprievodné kovy. Rafinácia olova sa vykonáva v závislosti od zloženia rôznymi postupmi, ktoré spočívajú v postupnom odstraňovaní jednotlivých primiešanín:

1. Meď sa odstraňuje vycedením a pomocou síry. Pretože meď má ku síre vyššiu afinitu ako olovo, ihneď prebieha reakcia:

$$PbS + 2\,Cu = Pb + Cu_2S$$

Vzniknuté sírniky medi majú menšiu hustotu ako olovo, sú nerozpustné a vyplávajú na povrch kúpeľa vo forme pevných sírnikových sterov.




**Obr.1.8 Schéma výroby olova**

2. Arzén, cín, antimón sa odstraňuje oxidačnou rafináciou kyslíkom, keď sa vháňa vzduch oceľovou trubkou v plamenných peciach pod hladinu tekutého olova. Alebo lúhovou oxidačnou rafináciou, tzv. Harrisovou metódou. Podstatou tejto metódy spočíva v oxidačných reakciách medzi NaOH, vzdušným kyslíkom, alebo uvoľneným z $NaNO_3$ a príslušnou prímesou.

Proces prebieha v tekutej fáze, v ktorej sa vytvárajú arzeničňany, ciničitany a antimoničnany, ktoré sa v lúhovej tavenine nerozpúšťajú a vytvárajú s ňou suspenziu.

3. Odstriebrovanie je operácia, pri ktorej sa zo surového olova odstraňujú ušľachtilé kovy, predovšetkým **Ag** a **Au**. V súčasnosti jediný spôsob získavania ušľachtilých kovov je odstriebrenie Parkesovou metódou.

Parkesov proces je založený na obmedzenej rozpustnosti **Zn** v **Pb**, ktorý tvorí so striebrom a zlatom intermetalické zlúčeniny, ktoré sú v olove prakticky nerozpustné. Majú vyšší bod tavenia, menšiu hustotu ako **Pb**, preto vyplávajú vo forme peny na povrch kúpeľa, z ktorej sa ľahko zbierajú.

4. Odzinkovanie olova sa uskutočňuje tromi spôsobmi: a) oxidácia-sa realizuje na základe vyššej afinity Zn ku kyslíku ako olovo a je analógiou oxidačného procesu na odstránenie As, Sb, Sn b)chlorácia –je je veľmi rýchly proces. V reakčnom valci reaguje olovo s chlórom $Pb + Cl_2 = PbCl_2$ a následne $PbCl_2 + Zn = ZnCl_2$. $ZnCl_2$ je v olove nerozpustný a vypláva na povrch.

5. Odbizmutovanie je založené na tvorbe intermetalických zlúčenín bizmutu s Ca a Mg. Tie sú v olove málo rozpustné a prechádzajú do sterov, podobne ako intermetalické zlúčeniny olova s horčíkom a draslíkom.

Čoraz častejšie sa využíva elektrolytická rafinácia olova pre vysoký priamy výťažok a pre skoncentrovanie všetkých prímesí do jedného produktu-anódového kalu. Správanie sa prímesí je dané ich rozpustnosťou v elektrolyte a ich normálnymi potenciálmi.

Kovy elektropozitívnejšie ako Pb sa nerozpúšťajú a tvoria kal (As, Cu, Bi, Sb, Ag, Au, Cd, Se, Te). Ten vytvára na anóde pórovitý obal, ktorého existencia spôsobuje polarizáciu, v dôsledku čoho rastie potenciál anódy a hrozí prechod prímesí do elektrolytu. Aby sa tomu predišlo, podrobuje sa olovo pred elektrolýzou hrubej ohňovej rafinácii a kalový obal anódy sa periodicky odstraňuje.

### 1.6.2 Druhotné suroviny olova

Druhotné suroviny olova sa získavajú:
- z odpadov pri trieskovom obrábaní (čisté Pb)
- zo zliatin olova s antimónom (akumulátorový šrot –tvrdé Pb)
- z odpadov ložiskových kovov Pb-Sn-Sb; Pb
- z rôznych opláštení lektrických káblov
- z trosiek, popolčekov, úletov a sterov

Hlavným zdrojom druhotného olova je šrot autobatérií. Pre tavenie autobatérií sa využívajú nasledovné dve hlavné technológie:

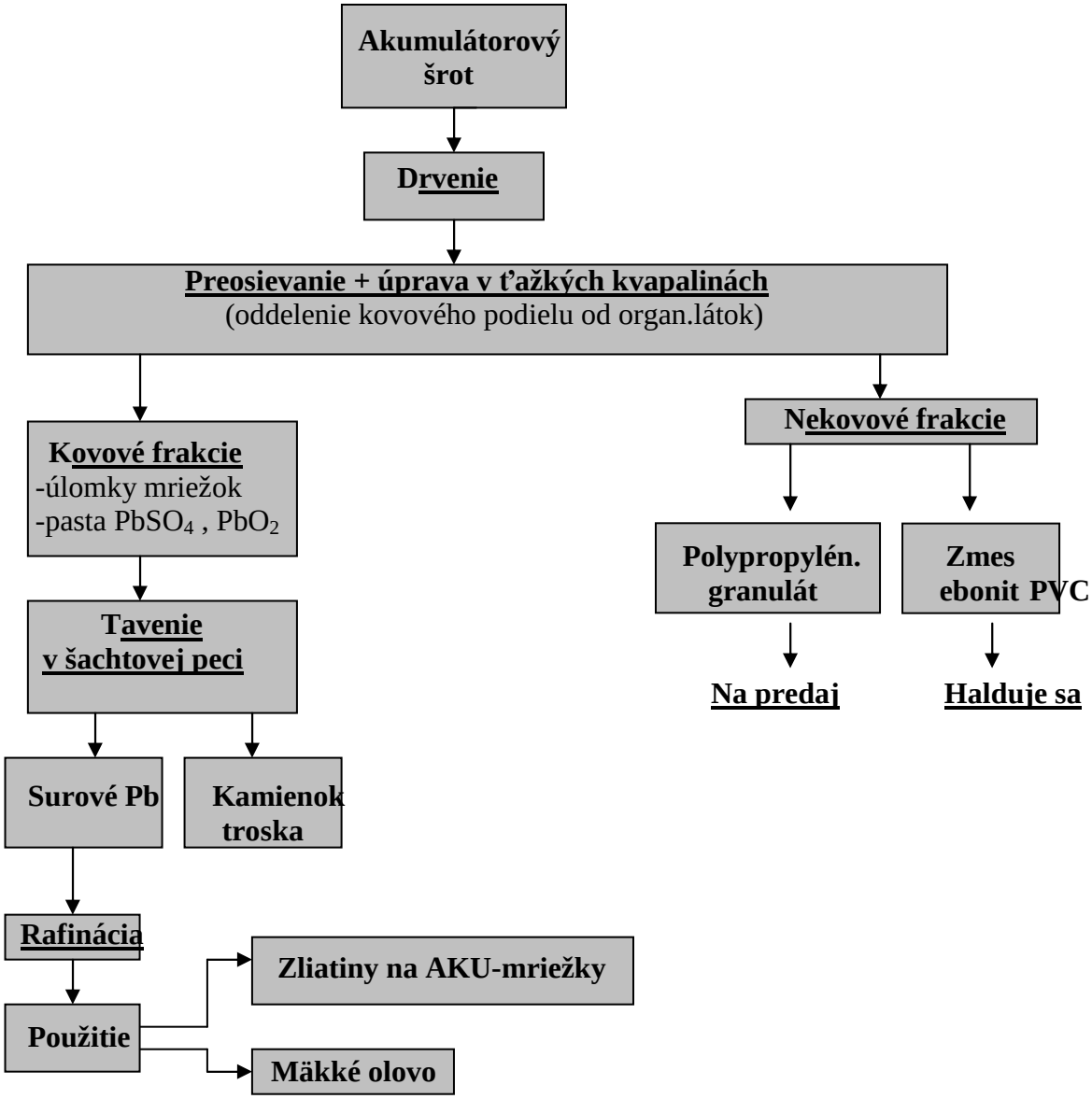
1.spôsob: Z batérií sa odstráni kyselina a v celistvosti sú tavené v šachtovej peci VARTA, kde plastové časti batérií sa stávajú súčasťou paliva pece. Vsádzku tvoria celé batérie a koks, vzduch vháňaný do pece je obohatený kyslíkom.

Produktom je zliatina olova s antimónom, tzv. tvrdé olovo, troska a olovený kamienok. Ten sa môže recyklovať pri primárnom tavení olova. Kychtový plyn sa filtruje a organické zlúčeniny, ktoré obsahuje sa spaľujú v dospalovači. Prach sa zbavuje chloridov a recykluje sa v peci.

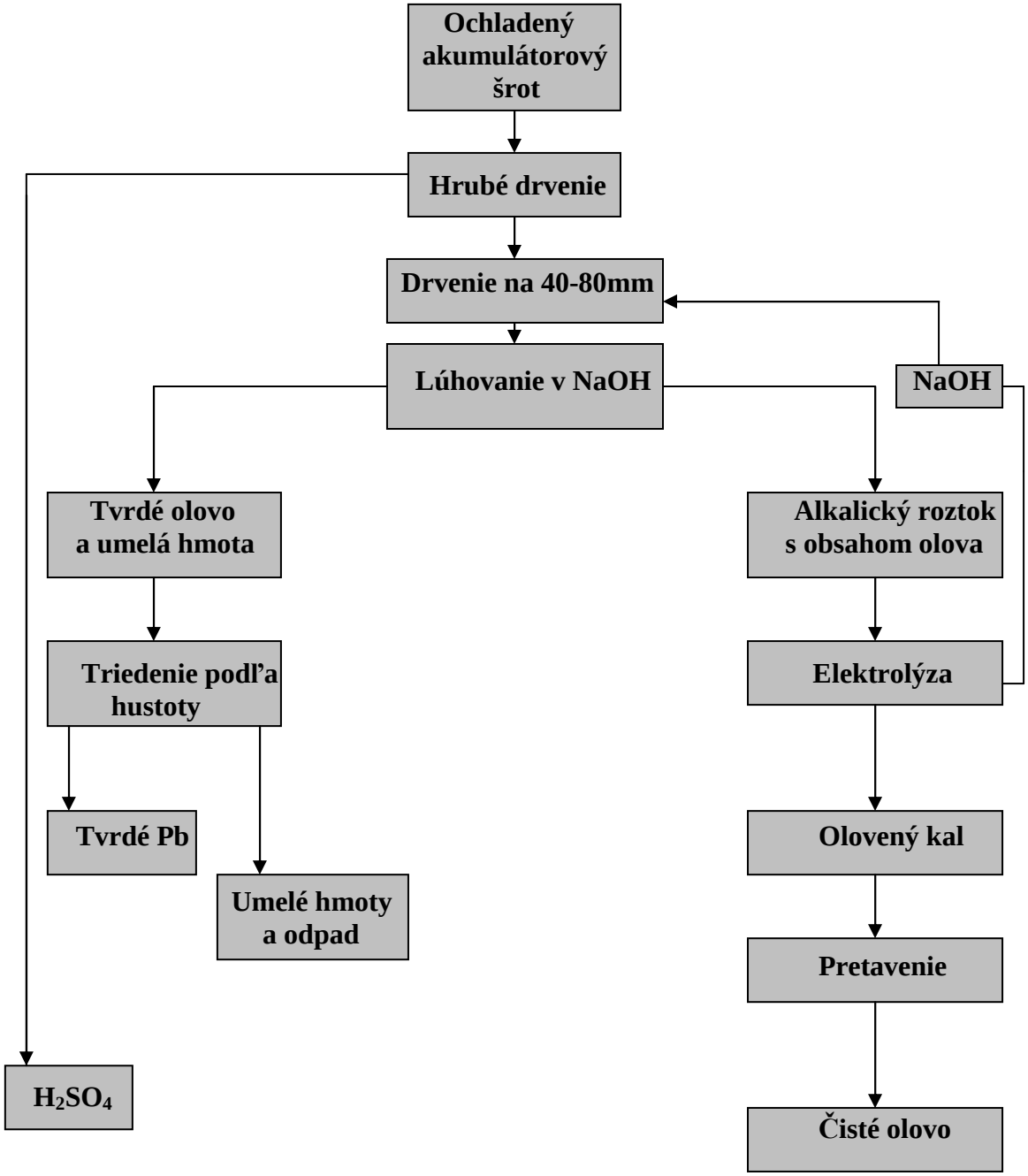
2. spôsob: Z batérií sa odstráni kyselina, potom sa drvia a triedia do rôznych frakcií pomocou automatických zariadení. Pre drvenie celých batérií sa používajú kladivové drviče.

Rozdrvený materiál sa triedi na kovové frakcie, polypropylén, nerecyklovateľný plast, gumu a zriedenú kyselinu sírovú. Kyselina sa neutralizuje, síran sodný sa kryštalizuje a používa sa ďalej. Polypropylén sa recykluje podľa požiadaviek trhu. Po tavení sa síranová pasta odsiruje sódou alebo NaOH. Olovo a odsírená pasta sa taví v rotačných peciach.

Asociácia európskych výrobcov autobatérií „EUROBAT“ vydala podrobný prehľad metód spracovania akumulátorového odpadu Obr…. a Obr. …..




**Obr.1.9 Schéma spracovania akumulátorového šrotu**



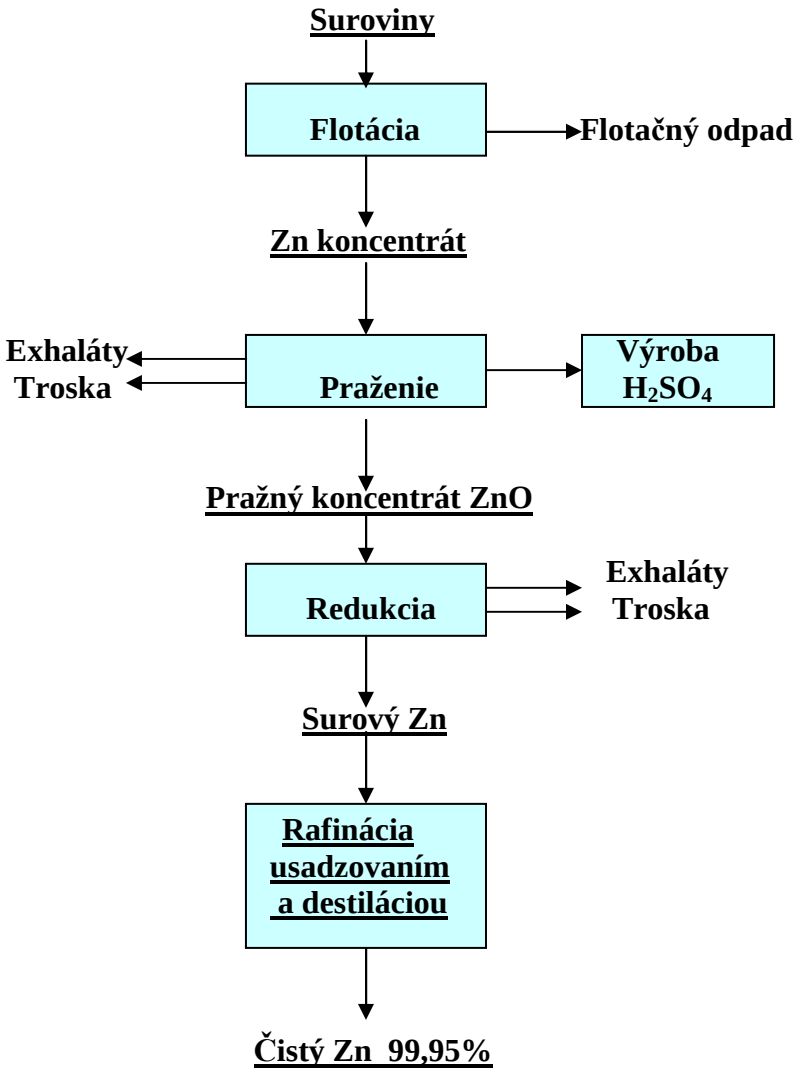

**Obr.1.10 Získavanie olova z akumulátorového šrotu použitím kryogénnej techniky a nasledne hydrometalurgickým spracovaním**

## 1.7 Spracovanie rúd a druhotných surovín zinku

### 1.7.1 Výroba zinku

Zo zinkových rúd za najvýznamnejší považujeme sfalerit ZnS, prípadne smitsonit $ZnCO_3$. Zinkové sulfidické rudy sa najprv upravujú flotáciou na rudný koncentrát, kde sa pri oxidačnom pražení mení sulfid zinočnatý na oxid zinočnatý.

Pri pražení sulfidických rúd zinku je dôležité dokonalé odstránenie síry, lebo ZnS nemožno redukovať. Deje sa to v dvoch stupňoch. V prvom stupni praženia sa zníži obsah síry asi na 5%. Získané plyny s veľkým obsahom $SO_2$ sa využívajú na výrobu $H_2SO_4$.




**Obr.1.11 Schéma pyrometalurgickej výroby zinku**

Pri druhom pražení, prebiehajúcom na rošte sa zníži obsah síry až na 0,2%. Vypražený koncentrát sa redukuje veľkým nadbytkom uhlia v mufliach, z ktorých sa zinok destiluje.

Oxid zinočnatý sa redukuje na zinok, ktorý odchádza z redukčného priestoru v podobe pár. Pary sa kondenzujú na kvapalný surový zinok, ktorý sa potom rafinuje.

Surový zinok obsahuje olovo, malé množstvo železa a kadmia. Predbežne sa čistí usadzovaním, pri ktorom klesá na dno ťažká zliatina zinku s olovom, nad ňou sa ukladá zliatina so 4-8 % Pb a 6% Fe a následne nad ňou hutnícky zinok s čistotou asi 90%. Ten sa čistí na výslednú čistotu 99,95%. Pri destilácii sa ako prvý podiel získa kadmium, vo zvyšku bohatom na olovo ostáva indium.

Pri elektrolytickom vylučovaní zinku sa spracováva elektrolýzou vodný roztok síranu zinočnatého zbavený primiešanín. Katódy sú z hliníkového plechu, anódy sú z olova. Elektrolyt obsahuje 50-60g/l síranu zinočnatého a 100-120g/l kyselny sírovej. Na katóde sa vylučuje zinok, na anóde sa uvoľňuje kyslík. Napätie pri elektrolýze je 3,4 - 3,6 V pri prúdovej hustote 300-500$Am^{-2}$.

### 1.7.2 Spracovanie druhotných surovín zinku

Oxidické úlety z pyrometalurgickej výroby zinku majú zvyčajne nasledovné zloženie: 48-55% Zn, asi 0,15% Cu, asi 0,1% As, 3,8-8,5 %Fe, 3-9%$SiO_2$, 10-15% $H_2O$. Trosky sú zvyčajne nasledovného zloženia: 43-48% Zn, asi 0,45%Cu, 5%Pb asi 0,6% As, 4%Fe, asi 0,05%Cr, 15% $H_2O$. Zrnitosť týchto materiálov je 0,08-25mm.

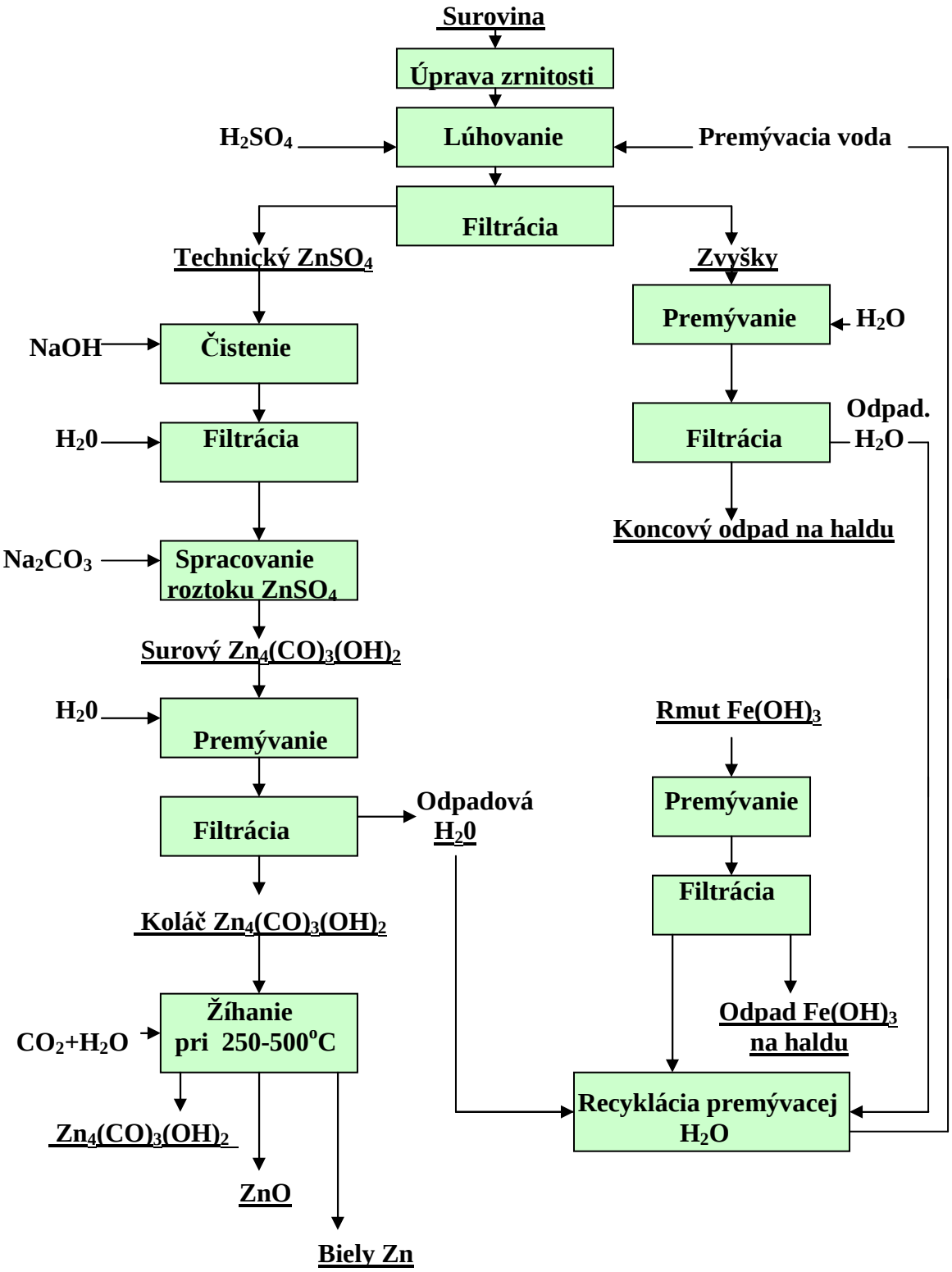
Tieto materiály s obsahom zinku možno recyklovať pomocou nasledovného procesu:
- Úprava granulometrie drvením, mletím a sitovaním
- Kyslé lúhovanie
- Filtrácia tuhých a tekutých produktov lúhovania za vzniku roztoku sulfátu zinočnatého
- Čistenie roztoku surového sulfátu
- Premývanie zvyškov a separácia hydrometalurgických kalov
- Výroba zásaditého karbonátu zinočnatého
- Získavanie čistého ZnO tepelnou úpravou

Ďaľšiu vhodnú skupinu surovín na recykláciu zinku tvoria odpady zo žiarového zinkovania. Žiarové zinkovanie sa vykonáva mokrou, alebo suchou metódou. V obidvoch postupoch sa však používa rovnaké tavidlo, zmes chloridu amónneho $NH_4Cl$ a zinočnatého $ZnCl_2$.

V priebehu procesu vznikajú nasledovné charakteristické druhy odpadov:

**1. Tvrdý zinok** s obsahom viac ako 90% zinku. Ide o intermetalickú zlúčeninu $FeZn_7$, ktorá sa hromadí na dne pozinkovacej vane. Spracováva sa dvojstupňovou rafináciou.

Prvý stupeň rafinácie spočíva vo vycedení-oddelení zinku od železa v špeciálnom rafinačnom kotli s gradientom ohrevu. Najvyššia teplota sa dosahuje pri hladine taveniny, kde sa vycedí zinok. Najnižšia teplota je na dne kotla, kde sa hromadí tvrdý zinok.




**Obr.1.12 Bloková schéma výroby ZnO z úletov a trosiek z výroby Zn**

Druhý stupeň rafinácie prebieha s tromi zložkami, kde treťou zložkou je hliník pridávaný do taveniny tvrdého zinku. Po premiešaní taveniny dochádza k tvorbe sterov na báze Zn-Fe-Al s menšou hustotou, ktorá vypláva na povrch taveniny. Proces trvá asi 4 hodiny, kryštály $Al_3Fe$ sa sťahujú ako stery s obsahom 70% Zn a 20% $Al_3Fe$.

**2. Zinkový popol**- vzniká oxidáciou hladiny roztaveného zinku, obsahuje 85-90% $ZnO,ZnCl_2$, elementárny zinok, železo a zbytky tavidla.

Zinkový popol sa spracováva metalurgicky, alebo chemicky. ***Metalurgické spracovanie*** zahrňuje úpravu popola drvením, osievaním a vyluhovaním chloridov vodou. Potom nasleduje úprava kusovatosti vsádzky briketovaním s pridávaním koksu a vápna. Ďalej nasleduje redukčná destilácia spolu s primárnou surovinou podľa vzťahu

$$ZnO + CO = Zn + CO_2$$

***Chemické spracovanie*** -je spracovanie na bielu skalicu $ZnSO_4.7H_2O$. Tento postup zahrňuje premývanie popola vodou, rozpustenie chloridov lúhovaním v roztoku $H_2SO_4$ za vzniku $ZnSO_4$, rafináciu výluhu od iónov $Fe^{3+}$hydrolýzou a filtráciu $Fe(OH)_3$. Potom nasleduje spracovanie čistého výluhu vianásobnou kryštalizáciou na predajný produkt $ZnSO_4.7\ H_2O$.

**3.Salmiakové stery-** vznikajú pri pri mokrom spôsobe zinkovania, ide o produkt reakcie zinkovacieho kúpeľa s tavidlom vo forme oxidov, sulfidov, chloridu amónneho a pod.

Salmiakové stery sa spracovávajú hydrometalurgicky v horúcej vode. Výluh s obsahom $NH_4$ a $ZnCl_2$, zinok, ZnO + nečistoty sa zahusťuje odparovaním. Získaný roztok $ZnCl_2$ sa využíva v chemickom priemysle. Vykryštalizovaný $NH_4Cl$ je použiteľný pri opätovnom zinkovaní.

Spracovanie lúženca spočíva v sušení, drvení a triedení. Hrubozrnná frakcia je finálny kovový zinok, jemnozrnná frakcia sa spracovávca spoločne so zinkovým popolom.

### 1.8. Výroba ortuti

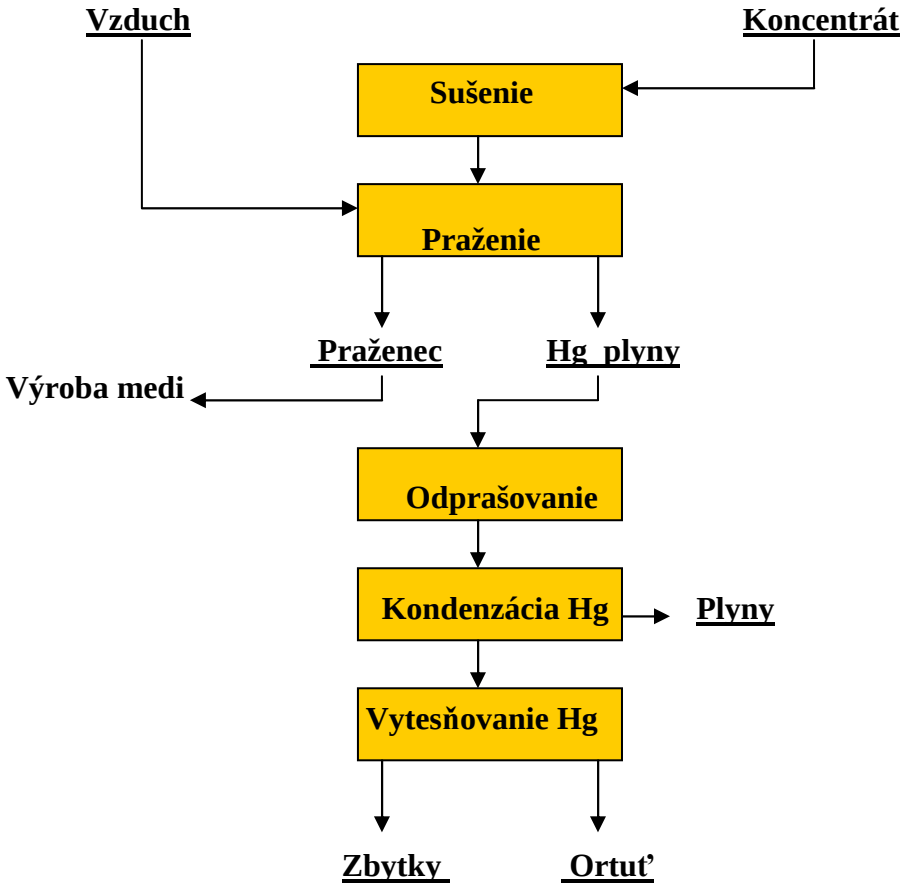
Ortruť sa v prírode vyskytuje v sulfidických mineráloch. Na Slovensku sa ortuť vyrábala z tetraedritových koncentrátov. Koncentrát z lokality Rudňany obsahoval 2,46% Hg, koncentrát z lokality Rožňava obsahoval 1,01% Hg.

Koncentrát po vysušení v rotačnej sušiarni s nepriamym ohrevom sa praží v etážovej, alebo rotačnej peci. Plyny odchádzajúce z pece majú 350-400$^{o}$C. Pri pražení dochádza k oxidácii sulfidu ortuťnatého

$$HgS_{(s)}+O_{2(g)}=Hg_{(g)}+SO_{2(g)}$$

Pri pražení dochádza aj k čiastočnej oxidácii ďaľších sulfidov. Sulfid antimonitý sa oxiduje na oxid antimonitý, ktorý prechádza do plynov. Ak nie sú vytvorené podmienky pre jeho dostatočné odprchávanie, vytvára so sulfidom antimonitým tzv."antimónové sklo" s teplotou tavenia 548$^{o}$C, ktoré pokrýva povrch vsádzky a bráni prchaniu ortute.

Sulfidy arzénu sa z časti oxidujú na oxid arzeničný, ktorý vytvára arzeničnany železa, zinku a olova. Plyny, ktoré odchádzajú z etážovej pece obsahujú okrem dusíka a kyslíka, pary ortuti, oxidu arzenitého a oxidu antimonitého, oxid siričitý a mechanický úlet. Praženec s obsahom 15-25%Cu a 4-6%Sb sa chloračným pražením zbavuje antimónu a slúži ako surovina na výrobu medi.




**Obr.1.13 Technologická schéma výroby ortuti**

Plyny, vstupujúce do kondenzátorov ortuti sa musia čo najdôkjladnejšie zbaviť prachových úletov a potom sa ochladia pod 35$^{o}$C. Tým sa dosiahne kondenzácia pár ortuti, sulfidu ortuťnatého, oxidov arzenitého, antimonitého a síranu ortuťnatého v spodnej čati kondenzačného systému.

Podstatná časť ortuti 10-40 hmot.% je obsiahnutá v štupe, ktorá obsahuje skondenzované oxidy a sulfidy. Obsah kovovej ortuti v štupe je 23-45%. Plyny vystupujúce z kondenzačného systému ešte obsahujú oxid siričitý a stopy ortuti, ktoré sa zachytávajú v skruboch s vápenným mliekom.

Kondenzovaná kovová ortuť je tak čistá, že nepotrebuje ďaľšiu rafináciu. Ortuť z štupy sa získava vytesňovaním. Kovová ortuť sa získava mechanickým rozrušovaním jednotlivých kvapôčiek, ich zlučovaním a vytláčaním do spodnej časti vytesňovacieho zariadenia. Ortuť viazaná ako sulfid alebo síran ortuťnatý sa uvoľňuje pri pri vytesňovaní prídavkom vápna.

## 1.9 Výroba horčíka

Horčík má vysokú chemickú aktivitu ku kyslíku. S vodnou parou reaguje za vzniku MgO už od 380$^{o}$C, energicky sa zlučuje s chlórom. Najrozšírenejšie horčíkové minerály sú: magnezit $MgCO_3$; dolomit $MgCO_3.CaCO_3$; bischofit $MgCl_2.6H_2O$; karnalit $KCl.MgCl_2.6H_2O$.

V podstate rozoznávame dva spôsoby výroby horčíka:

***1.Elektrolýzou z roztavených solí s obsahom $MgCl_2$***

***2.Termickou redukciou z oxidov***

Elektrolýza, alebo termická redukcia je odhliadnúc od rafinácie konečnou technologickou operáciou v procese výroby. Predchádza im v prípade elektrolýzy výroba chloridu horečnatého $MgCl_2$ a výroba kalcinovaného dolomotu, alebo megnezitu v prípade termickej redukcie.

V prírode sa vyskytujú pomerne čisté jednoduché chloridy horčíka, alebo komplexnejšie s nižším obsahom Mg. Pre účely elektrolytickej výroby potrebujeme z technologických dôvodov bezvodý $MgCl_2$. Bezvodý chlorid horečnatý sa v podstate získava:

*-dehydratáciou bischofitu alebo karnalitu*

*-z morskej vody alebo soľných jazier*

*-chloráciou kalcinovaného magnezitu*

•Dehydratácia karnalitu a bischofitu je založená na rovnakom princípe. Ide o uvoľňovanie kryštálovej vody postupným pomalým ohrievaním. Pre úplnú dehydratáciu v priemyslovom merítku sa však karnalit roztaví a MgO sa oddelí od bezvodej taveniny státim, alebo prevedením chlorizáciou na $MgCl_2$. Tento proces sa uskutočňuje v dvoch etapách. V prvej etape sa pri 200-300$^{o}$C získava v pevnom stave bihydrátovaný karnalit a v druhej etape roztavením pri 750-800$^{o}$C sa získava bezvodý karnalit.

•Výroba $MgCl_2$ z morskej vody môže sa uskutočniť vyzrážaním hydroxidu horečnatého z morskej vody vápnom, podľa vzťahu $MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2$. Vápno sa získava kalcináciou korálov.

Hydroxid horečnatý sa spracuje z HCl na 15%-ný roztok chloridu horečnatého, ktorý sa odparovaním zahusťuje na $MgCl_2.6H_2O$, alebo na $MgCl_2.4H_2O$.

Druhý spôsob výroby $MgCl_2$ z morskej vody spočíva vo vyzrážaní $Mg(OH)_2$ z morskej vody kalcinovaným dolomitom podľa reakcie:

$$MgCl_2 + (CaO + MgO) + 2H_2O = Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

Zrazenina hydroxidu horečnatého sa odfiltruje od roztoku $CaCl_2$ a hydroxid sa kalcinuje na oxid:

$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$$

•Chloračnú technológiu získavania $MgCl_2$ možno zhruba rozdeliť do troch skupín: V prvej skupine sa $MgCl_2$ získava z vysoko-kvalitného magnezitu. V druhej skupine sú spôsoby založené na získavanie Mg cez $Mg(OH)_2$, ktorý sa pripravuje z morskej vody. V tretej skupine sú spôsoby získavania zásaditých uhličitanov Mg z rúd.

Čistý magnezit s malým obsahom nečistôt je jednou z najlepších surovín na prípravu bezvodého $MgCl_2$. V technickej praxi sa často používa na chloráciu chlór, ktorý obsahuje značné množstvo kyslíka, preto sa chloruje za prítomnosti redukovadla, ktorý viaže kyslík . Sú to obyčajne uhlie, koks, rašelina alebo CO.

Chlorácia sa robí v elektrických šachtových peciach. Teplo potrebné v chloračnej zóne sa získava z reakčného tepla vlastných reakcií a elektrickým odporovým ohrevom.

### 1.9.1 Výroba horčíka elektrolýzou

Priama elektrolýza bezvodého $MgCl_2$ je síce možná, avšak z ekonomických aj technologických dôvodov sa používajú ako elektrolyty viaczložkové chloridové sústavy. Často sa používa zloženie elektrolytu, ktoré zodpovedá zloženiu karnalitu. Viaczložkové elektrolyty dovoľujú pracovať v elektrolýze pri teplote 700-750$^oC$, čo má značný vplyv na zníženie prchavosti $MgCl_2$. Najčastejšie to bývajú elektrolyty sústavy $MgCl_2$-KCl-NaCl, alebo $MgCl_2$-NaCl-KCl-$CoCl_2$. Okrem toho vyskytujú sa v elektrolyte aj nečistoty: $FeCl_2$, $MgSO_4$, MgOHCl, MgO a $B_2O_3$.

Teplota elektrolýtu musí byť nad bodom topenia horčíka, aby sa vylučoval v tekutom stave. Ak vychádzame z prítomných zložiek v elektrolyte, na anóde je možné vylučovanie iónov $Cl^-$ a na katóde sa môžu vylučovať ióny $Mg^{2+}$,$Na^+$, $K^+$ alebo $Ca^{2+}$.

Možnosť vylučovania každého z týchto iónov na katóde je určená vylučovacím potenciálom každého z nich, ktorý závisí od aktivity, alebo koncentrácie, ak sa v tavenine netvoria komplexy.

Rozkladné napätie $MgCl_2$ pri teplote 700$^oC$ je 2,531V; KCl~ 3,549V ;$CaCl_2$~ 3,392, a NaCl~ 3,332V. Je teda zrejmé, že pri elektrolýze viaczložkového elektrolytu bude sa v prvom rade vylučovať Mg, keďže rozkladné napätie $MgCl_2$ je najnižšie.

Tekutý horčík z elektrolyzéra obsahuje prímesi, ktroré podstatne vplývajú na vlastnosti horčíka. Z nekovových prísad sú to chloridy MgO z elektrolytu, nitrid a silicid, ktoré vznikli reakciou horčíka so žiaruvzdornými časťami elektrolyzéra.

Z kovových prímesi sú to draslík, sodík, vápnik a železo. Prímesi v horčíku znižujú jeho odolnosť voči korózii a zhoršujú jeho mechanické vlastnosti. Preto sa surový horčík musí rafinovať.

Rafinácia horčíka sa vykonáva pri teplote pri 700-710$^oC$ v dvoj alebo trojkomorových peciach v soľnej tavenine, ktorá obsahuje 10hmot.%$MgCl_2$; 60-70hmot.%KCl; 10-15hmot.%NaCl; 5-10hmot.%$BaCl_2$. V rafinačnej komore sa z horčíka usadzujú na dno prímesi, ktoré sa periodicky odstraňujú vákuovou panvou. Rafinovaný horčík je z liacej komory prečerpaný elektromagnetickým čerpadlom do panve liaceho stroja, kde sa odlieva do bločkov.

### 1.9.2 Výroba horčíka termickou redukciou

Prípravu horčíka termickou redukciu možno všeobecne vyjadriť rovnicou

$$MgO + Me = MeO + Mg_{(g)}$$

kde na mieste redukovadla možno použiť kov, ktorý má vyššiu afinitu ku kyslíku ako horčík. Takým kovom je kremík, ferosilícium, hliník, zliatina Al-Si, alebo Ca-Si, Fe-Mn a pod.

Najčastejšie sa používa ferosilícium, ktorý je najlacnejší a podľa toho sa často hovorí o silikotermickej redukcii. Ako redukovadlo možno použiť tiež karbidy niektorých kovov podľa reakcie: $MgO + MeC = MeO + C + Mg_{(g)}$

Z karbidov možno použiť karbid vápnika, alebo karbid hliníka.

Pri oboch spôsoboch redukcie vzniká horčík vo forme pár, zatiaľ čo ostatné látky zúčastnené na reakcii sú v pevnom skupenstve. Preto horčík možno od nich ľahko oddeliť kondenzáciou. Pretože pary horčíka ľahko reagujú s kyslíkom aj dusíkom, musia sa tieto redukcie robiť vo vákuu, alebo v inertnom plyne.

Najvhodnejšia surovina pre výrobu horčíka termickou redukciou je dolomit, prípadne magnezit. V prvom stupni sa dolomit, alebo magnezit kalcinuje za účelom získania oxidu MgO. V druhom stupni sa redukuje prostriedkami (Fe-Si 75%; $CaC_2$ 85%; Al 99% alebo Al-Si 75%).

Silikotermickou metódou nazývame redukciu MgO kremíkom, alebo ferosilíciom. Východziou surovinou môže byťdolomit, ktorý sa najprv kalcinuje. Kalcináciu treba ukončiť tak, aby obsah $CO_2$ bol najviac 0,3% a obsah $H_2O$ 0,25-1,25%. Po kalcinácii treba dolomit spracovať čo najrýchlejšie, lebo ľahko absorbuje vlhko a $CO_2$.

Rozomletý zhomogenizovaný dolomit sa briketuje mokrým, alebo suchým spôsobom a čo najskôr sa spracujú redukciou, alebo sa hermeticky uskladnia, aby nedošlo k hydratácii.

Redukcia MgO sa robí v horizontálnych retortách, vo vákuu, alebo v inertnej atmosfére. Retorta má dve zóny. V základnej-redukčnej zóne prebieha proces redukcie. Na ohrev redukčnej zóny slúži redukčná pec, pričom retorty sú usporiadané do batérii po 20 kusov.

V druhej-kondenzačnej zóne prebieha kondenzácia horčíkových pár. Horčíkove pary kondezujú v práškovej forme.

Horčík vyrobený silikotermickou redukciou je veľmi čistý, obsah prímesí je oveľa nižší ako v horčíku vyrobenom elektrolyticky

## 1.10 Výroba ušľachtilých kovov a spracovanie ich odpadov

Skupinu ušľachtilých kovov tvoria zlato, striebro, platina a skupina platinových kovov- paládium, irídium, ródium, osmium a ruténium. Spoločný názov týchto kovov je založený na spoločných fyzikálno-chemických vlastnostiach z ktorých má osobitné postavenie vysoká chemická stálosť.

### 1.10.1 Výroba zlata

Najjednoduchší spôsob získavania zlata je oddeľovanie zlatých zŕn od jaloviny gravitačnou úpravou-***ryžovaním***. Tento spôsob je založený na rozdielnej hustote rýdzeho zlata ($\rho$=17-19g.cm$^{-3}$) a sprevádzajúcich minerálov (2,6-5,0g.cm$^{-3}$). Zlatonosná ruda sa za tým účelom melie na taký stupeň, aby sa odkryli zlaté zrná a základná časť sa oddelila od jaloviny na základe rôznej rýchlosti pohybu vo vodnom rmute.

***Amalgamačná metóda získavania zlata***

Táto metóda je založená na schonosti zlata tvoriť s ortuťou zlaté amalgámy. Proces prebieha v zariadení, ktoré umožní čo najdokonalejší styk ortuti so zlatom. Teória vysvetľuje tento proces zmáčanlivosťou častíc kovu ortuťou a následnej difúzie ortute do vnútra získavaného kovu.

Pre uskutočnenie amalgamácie je potrebný dlhší styk zlata s ortuťou, preto sa obyčajne spája amalgamácia s mletím. Ďaľšou podmienkou úspešnej amalgamácie je čistý neoxidovaný povrch zlatej častice aj povrchu ortute.

Rozlišujú sa dva druhy amalgamácie zlatých rúd:

1.Vnútorná amalgamácia-uskutočňuje sa súčasne s mletím. Pritom povrch ortute sa dostáva do styku so zlatým zrnom práve v okamihu, kedy je odstránený z povrchu zlata obal vytvorený minerálmi.

2. Vonkajšia amalgamácia-uskutočňuje sa v špeciálnych zariadeniach

Po amalgamácii sa amalgamán premýva v horúcej vode a lisuje. Získa sa tvrdý amalgám, ktorý sa destiluje pri teplote varu ortuti, čím sa odstráni ortuť a následne sa taví. Získava sa týmto postupom surové zlato, ktoré sa potom pretavuje s tavidlom z boraxu, sódy a niekedy aj liadku draselného. Cieľom pretavovania je oddelenie sprevádzajúcich kovov do trosky.

***Kyanizačná metóda získavania zlata***

Kyanizačný spôsob výroby zlata z rudy sa zakladá na rozpúšťaní zlata vo vodnom roztoku alkalických kyanidov. Reakcia medzi zlatými minerálmi a roztokom závisí od chemickej strálosti minerálov, ktorá je daná energiou kryštalickej mriežky.

Hydrometalurgia zlata je založená na rozpúšťaní rýdzeho kovu, ktorého kryštalická mriežka má kovovú väzbu. Pri rozpúšťaní je potrebné, aby kov prešiel z atómovej na iónovu formu. Zlato ako najušlachtilejší kov veľmi silne si drži svoje elektróny, preto oxidačné procesy ionizácie zlata si vyžadujú spotrebu veľkej energie.

Najdostupnejším oxidačným prostriedkom v prevádzkových podmienkach je kyslík, ktorý je kyanidovom roztoku. Zlato sa oxiduje a prechádza do roztoku ako komplexný ión $[Au(CN)_2]^-$.

Na získanie zlata kyanizačným spôsobom sa používa lúhovanie presakovaním, alebo miešaním. Kyanizácia presakovaním je veľmi zdĺhavá, súčet všetkých operácii presahuje aj 100 hod, preto sa používa len v prípadoch, keď hornina v ktorej je zlato vrastené je pórovitá a nevyžaduje jemné mletie.

Lúhovanie rúd za miešania dáva lepšie výťažky, trvá 6-40hod. Miešanie sa robí rôznymi druhmi miešadiel od vrtuľového až po turbínové vrátane ich kombinácii,

Skrátenie doby lúhovania sa dá uskutočniť jemnejším mletím, oddelením hrubozrnných podielov gravitačnou úpravou alebo amalgamáciou.

Po skončení lúhovania nasleduje zahusťovanie rmutu, jeho odvodňovanie a oddelenie roztoku-výluhu s obsahom zlata. Zahusťovanie nastáva usadzovaním rmutu, kedy dôjde k čiastočnému odvodneniu. Ďalšie odvodnenie sa robí filtráciou.

Intenzifikácia získavania zlata v kyanizačnom procese sa dosahuje okrem intenzívnejšieho mletia s jemnými zrnkami zlata, aj zavedením dokonalejšieho oddelenia zlata od roztoku a súčasne aj od nerozpustného zvyšku. Umožňujú to meniče iónov.

Výmena iónov sa používa: a) pri spracovaní roztoku po oddelení nerozpustného zvyšku po lúhovaní; b) bezprostredne po lúhovaní pre oddelenie kyanidového komplexu z rmutu; c) konečne pre sorbciu zlata počas lúhovania.

### *Vylučovanie zlata z kyanidového roztoku*

Vylučovane zlata z roztoku vzhľadom na jeho ušľachtilosť sa môže uskutočniť kovovými i nekovovými redukčnými činidlami. Najrozšírenejšie je cementácia kovovým zinkom.

Cementácia zlata zinkom prebieha podľa schémy

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn = [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au$$

Prítomnosť kyslíka pri tejto reakcii by viedla k rozpúšťaniu vylúčeného kovu. Preto v praktických podmienkach sa kyslík odstraňuje redukciou roztoku pred cementáciou a proces sa riadi v zariadení, kde je obmedzený styk kyslíka s roztokom.

Na zrážanie sa používa zinkový prášok o zrnitosti 0,07mm, ktorý s časťou roztoku najprv vytvorí suspenziu, ktorá sa primieša k ďalšiemu roztoku, alebo sa zinkový prach nepretržite pridáva ku kyanidovému roztoku.

Zrazenina, ktorá vznikla po cementácii sa odvodňuje filtrovaním, potom sa podrobí niektorej z nasledovných metód spracovania:

- Priama tavba v kelímku s prísadami bez prtedchádzajúcej prípravy. Táto metóda sa dá použiť pre čisté a bohaté vycemntované zlato
- Spracovanie zriedenou kyselinou sírovou, premývanie vodou a následná tavba s prísadami. Tavba prebieha v kelímkovej, plamennej, alebo elektrickej peci s prísadami sódy, boraxu, kremeňa a fluoridu vápenatého.

### *Rafinácia zlata*

Čisté zlato sa pripravuje rafináciou rôznych zlatých zliatin. Pretože zliatiny sú rôzneho pôvodu, prvoradou operáciou je pretavenie s prísadami ako je sóda a liadok alebo borax a liadok. Prímesi Cu, Pb, Zn a iné pritom tvoria trosku. Táto operácia sa v súčasnostivykonáva vo vysokofrekvenčnej peci.

V praxi sa zlatá zliatina rafinuje chlorácíou, alebo elektrolyticky. Pri chlorácii sa vkladá do kelímka pod vrstvu boraxu, chlór sa privádza kremennou trubicou. Striebro a všetky neželezné kovy vytvárajú chloridy, ktoré sa roztavujú, vyplávajú na povrch a vytvárajú

zvláštnu vrstvu. Chloráciou sa vyrába zlato čistoty 996,5 dielov z tisíca.

V súčasnosti sa však rafinácia zlata vykonáva takmer výlučne elektrolytickou metódou. Je efektívnejšia, získava sa najčistejší produkt a umožňuje získať aj kovy platinovej skupiny.

Ako elektrolyt sa používa roztok kyseliny soľnej a chloridu zlatitého. Anódy v tomto procese predstavujú surové zlato s prímesou striebra a platinových kovov, katódy sú tenké plechy elektrolytického zlata.

Po zavedení jednosmerného prúdu nastáva rozpúšťanie anód, zlato prechádza do roztoku ako ióny $Au^{3+}$. Na katóde odovzdávajú svoj kladný náboj a vylučujú sa ako kovové zlato. Časť prímesí ide do roztoku a časť sa usaduje na dne elektrolyzéra ako anódový kal.

Katódové zlato sa premýva kyselinou soľnou, horúcou vodou, suší sa a pretavuje na odliatky.

### 1.10.2 Výroba striebra

Striebro má vysoký kladný potenciál v dôsledku čoho je na vzduchu veľmi stále. Je stále aj voči slabším oxidačným prostriedkom a z kyselín ho rozpúšťa kyselina dusičná. Kyselina soľná a lúčavka kráľovská ho rozpúšťa len zvolna, pretože sa na povrchu tvorí nerozpustný chlorid. Organické zlúčeniny najrôznejšieho druhu na striebro nepôsobia.

Zlúčeniny striebra sa takmer všetky odvodzujú od jednomocného striebra. Len vo výnimočných prípadoch vystupuje striebro ako dvojmocné a celkom ojedinele ako trojmocné.

V prírode sa vyskytuje striebro ako rýdze, alebo chemicky viazané. Takmer pravidelne obsahuje rýdze striebro prímesi zlata a medi. Obyčajne sa v prírode vyskytuje ako sulfid spolu s inými sulfidmi, napríklad olova, antimónu, medi a arzénu. Býva prímesou galenitu.

Striebro sa vyrába pyrometalurgickým aj hydrometalurgickým spôsobom. Medzi hydrometalurgické metódy patrí amalgamácia a kyanizácia, medzi pyrometalurgické metódy patrí získavanie striebra pri výrobe medi a olova.

***Amalgamačná metóda získavania striebra***

Amalgamačná metóda je založená na vlastnostiach striebra tvoriť zliatiny s ortuťou-amalgám. Z minerálov striebra sa najľahšie amalgamuje AgCl. Sulfidické strieborné minerály sa veľmi ťažko rozpúšťajú v ortuti, takže ich amalgamácia je možná až po predchádzajúcej chlorácii, čo však zvyšuje náklady.

V súčasnosti je amalgamácia ako samostatná operácia veľmi zriedkavá, väčšinou predstzavuje pomocnú alebo doplňujúcu operáciu pri inej metóde.Vykonáva sa súčasne s mletím rudy a zohrievaním horúcou vodnou parou.

***Kyanizačná metóda získavania striebra***

Kyanizačný proces je založený na rozpúšťaní striebra a strieborných minerálov v kyanidových roztokoch pdľa schémy:

$$2\ Ag + 4\ KCN + H_2O + 1/2\ O_2 = 2\ K[Ag(CN)_2] + 2\ KOH$$

$$AgCl + 2\ KCN = K\ [Ag(CN)_2] + KCl$$

$$Ag_2S + 4\ KCN = 2\ K[Ag(CN)_2] + K_2S$$

Kyanizačný spôsob výroby striebra je veľmi podobný kyanizácii zlatonosných rúd. U striebra je však charakteristický prípad rozpúšťania strieborného minerálu, v ktorom je striebro v iónovej forme. Tieto minerály sa veľmi dobre rozpúšťajú a striebro prechádza na dobre rozpustný komplexný anión.

Koncentrácia kyanidových roztokov pri luhovaní striebra je vyššia ako pri kyanizácii zlata, zvlášť ak je striebro v tvare sulfidu.

Arzénové a antimónové rudy predstavujú ťažkosti pri kyanizácii. Zvýšenie výťažku striebra z týchto rúd sa dosahuje premiešavaním rudy v roztoku hydroxidu sodného s kovovým hliníkom, potom sa rmut filtruje a podrobuje kyanizačnému lúhovaniu.

Následne sa striebro a časť arzénu a antimónu redukujú vznikajúcim vodíkom na kovy a potom sa kovové striebro ľahko rozpúšťa pri kyanizácii.

Striebro sa kyanidového roztoku vylučuje cementáciou zinkovým prachom pri predchádzajúcej redukcii roztoku, alebo hliníkovým práškom. Výhodou hliníkového prášku pred zinkovým je možnosť dokonalej regenerácie kyanidu, čo má zvlášť pri spracovaní chudobných strieborných rúd veľký ekonomický význam.

***Získavanie striebra z olovených rúd***

Olovené rudy obsahujú väčšinou značné množstvo striebra, takže poloprodukty výroby olova možno považovať za významný zdroj na výrobu striebra. Preto prvou operáciou pri výrobe olova je oxidačná aglomerácia, kde pri 605$^{o}$C nastáva reakcia sulfidu strieborného, podľa schémy: $Ag_2S + O_2 = 2\ Ag + SO_2$

Oxidácia sulfidu strieborného a vzniknutého striebra pokračuje:

$$2Ag + 2\ SO_3 = Ag_2SO_4 + SO_2$$

$$Ag_2S + 4\ SO_3 = Ag_2SO_4 + 4\ SO_2$$

Síran meďnatý $Ag_2SO_4$ je stála zlúčenina, ktorej rozklad začína pri teplote 850$^{o}$C a končí sa pri teplote 1080 $^{o}$C za vzniku kovového striebra:

$$2\ Ag_2SO_4 = 4\ Ag + 2\ SO_2 + 2\ O_2$$

Olovo je výborný kolektor drahých kovov, dôkazom čoho je prechod 90% striebra a 98-99% zlata do surového olova pri tavbe v šachtovej peci.

Striebro možno získať zo surového olova aj oxidačnou tavbou olova, pričom sa olovo oxiduje a jeho oxid vypláva na povrch vsádzky a vytečie z pece. Po oxidácii všetkého olova zostáva na dne pece zliatina zlata a striebra. Tento spôsob oddelenia zlata a striebra od olova sa nazýva ***kupelácia.***

Ekonomicky výhodnejšia a efektívnejšia je v súčasnosti používaná ***Parkesonova metóda***. Táto metóda je založená na ohraničenej vzájomnej rozpustnosti olova a zinku a úplnej nerozpustnosti zliatin zinku so striebrom pri nízkej teplote v olove, ktoré je nasýtené zinkom.

Zinok tvorí so striebrom niekoľko zlúčenín a niekoľko tuhých roztokov. Pri rafinácii olova od striebra pomocou zinku sa tvoria dve chemické zlúčeniny striebra so zinkom $Ag_2Zn_3$ a $Ag_2Zn_5$ . Zlúčeniny zinku so striebrom majú menšiu hustotu ako olovo a tvoria tuhú vrstvu, v ktorej sa koncentruje všetko striebro z olova.

Vrstva zlúčenín a zliatiny tvoria tzv. penu, ktorá sa zberá a rafinované olovo je ochudobnené o časť striebra. Opakovaným prídavkom zinku až 4-krát sa privedie takmer všetko striebro do peny.

Zlato a platina prechádzajú z olova do zinku prvé, pred striebrom a tak je prvá vznikajúca pena zlatá. Najviac striebra je v druhej pene, tá sa spracuje na surové kovové

striebro. Olovo sa z peny odstraňuje lisovaním, alebo vyceďovaním. Zinku sa zbavuje pena destiláciou.

***Rafinácia surového striebra***

Surové striebro je znečistené niektorými železnými kovmi a preto je potrebné jeho rafinácia. Odstránenie prímesí olova, medi, bizmutu a zlata sa môže uskutočiť oxidáciou vzdušným kyslíkom, liadkom, alebo síranom strieborným.

Najdokonalejšia rafinačná metóda, ktorej výslekom je vysokočistý kov je elektrolytická rafinácia. Proces je založený na rozpustnosti striebra a nerozpustnosti zlata na anóde v roztoku kyseliny dusičnej a dusičnanu strieborného a na vylučovaní čistého striebra na katóde.

Anóda je odliata zo striebra s prímesami zlata a neželezných kovov. Katóda je z čistého striebra alebo z materiálu nerozpustného v kyseline dusičnej, ktorý dáva možnosť ľahkého vylučovaniu kryštálov striebra na svojom povrchu. Elektrolyt je zriedený roztok dusičnanu strieborného a kyseliny dusičnej (1-2% $AgNO_3$ a 1-1,5% $HNO_3$).

Strieborné katódové bloky sa pretavujú v elektrickej peci, pričom sa oxiduje telúr a selén, prebytočný kyslík sa absorbuje pridaním dreveného uhlia. Po tejto operácii sa striebro odlieva.

### 1.10.3 Výroba platiny a kovov platinovej skupiny

Spoločnou vlastnosťou platinových kovov je odolnosť voči kyselinám, obtiažna taviteľnosť a tiež veľká tvrdosť. Väčšina z nich má výborné katalytické vlastnosti. Na suchom vzduchu majú všetky platinové kovy strieborný lesk ako striebro.

*Platina*- Je dobre ťažná, za žiaru sa dá zvárať a kovať. Výborne absorbuje vodík

*Paládium*- Vyskytuje sa rýdze v podobe ojedinelých zrniek v platinových rudách. Je tvrdší ako platina. Pred tavením mäkne, takže je zvariteľný a kovateľný. Má dobré katalytické účinky.

*Ródium*- Biely ťažný kov s veľmi nízkym elektrickým odporom a vysokou reflexnou vlastnosťou v oblasti viditeľného spektra. Je výborný katalyzátor hydrogenačných procesov.

*Osmium*-. Je modrošedý kov, veľmi tvrdý a krehký. Zo všetkých platinových kovov má najvyšší bod tavenia. Vyskytuje sa v platinových rudách v podobe zliatiny s irídiom.

*Ruténium*- Býva obsiahnuté v osmirídiu ako sprievodca platiny. Zriedka sa vyskytuje ako zvláštny minerál laurit $RuS_2$. Je matne šedý kov, veľmi tvrdý a krehký. Je ťažkotaviteľný, lebo pri tavbe sa súčasne odparuje. Je dobrýn katalyzátorom.

Zdrojmi platiny a platinových kovov sú Pt- rudy, piesky, sulfidické meďniklové rudy a druhotné kovy.

Najčastejšie sú platinové minerály združené s pyrhotínom, pentlanditom a chalkopyritom. Z minerálov, ktoré patria do skupiny rýdzej platiny je to feroplatina s obsahom platiny do 88%.

Výroba platinových kovov z pieskov je založená na ich gravitačnej úprave, kde s spolu s ďalšími úpravníckymi metódami sa získav koncentrát so obsahom 70-90% platinových kovov.

Pri pyrometalurgickom spracovaní meďniklových rúd sa platinové kovy dostanú do kamienka a pri delení jemného kamienkla idú prevažne do sulfidu niklu.

### 1.10.3.1 Spôsoby koncentrácie platinových kovov

Výroba platiny a platinových kovov je založená na koncentrácii východiskových surovín. Ú pravníckymi metódami sú pripravené koncentráty z vlastných platinových rúd a pieskov. Anódové kaly sa podrobujú zložitému procesu spracovania, ktoré vedie tiež ku koncentrácii Pt kovov.

Okrem gravitačných a flotačných metód prípravu koncentrátov možno získať aj amalgamáciou a chloráciou.

a) Povrch platiny zbavený pasivačnej vrstvy oxidu sa dá dobra amalgamovať, lebo sa dobre zmáča ortuťou. Rozpustnosť platiny v ortuti môže zvyšovaním teploty dosiahnúť až 23% . Platinová ruda sa amalgamuje za miešania zinkovým amalgámom v zriedenom roztoku kyseliny sírovej. Zlúčeniny Pt a Hg sa rozkladajú v muflovej peci a spracovajú kyselinou soľnou.

b) Koncentrácia platinových kovov chloráciou je založená na reakcii minerálov Pt-kovov s chlórom, pričom sa vytvárajú komplexné ľahkorozpustné soli platiny, paládia a iných kovov. Flotačne upravená rozomletá ruda sa najprv praží oxidačne a potom chloračne v muflových peciach v zmesi NaCl a $Cl_2$.

Po chlorácii sa praženec spracováva roztokom kyseliny soľnej. Platina, paládium a irídium prechádzajú do roztoku v podobe komplexných alkalických chloridov spolu s jednoduchými chloridmi medi a niklu. Ďalej sa roztok spracováva cementáciou za účelom získania cenných zložiek. Výťažnosť všetkých platinových kovov pri tejto metóde je asi 87%.

c) Pri elektrolytickej rafinácii medi a niklu sa platinové kovy prakticky úplne koncentrujú v anódových kaloch. Pyrometalurgicky a hydrometalurgicky sa z nich oddeľujú ťažké neželezné kovy, selén a telúr.

Sulfatačným pražením sa dosiahne rozpúšťanie Cu,Ni a Fe po ktorom nasledujú ďaľšie kroky separácie Pt od Cu Ni. Alebo sa použije metóda chlorácie Cu a Ni plynným chlórom v roztoku HCl. Platinové kovy sa sa potom získavajú z chloridového roztoku extrakciou amínmi.

### 1.10.4 Spracovanie odpadov ušľachtilých kovov

Spracovanie odpadov ušľachtilých kovov možno rozdeliť do niekoľkých etáp:

1. Úprava ručnou demontážou
2. Pyrometalurgické metódy - sú vhodné pre bohaté odpady kde je viac ako 10% ušľachtilých kovov. V súčasnosti sa využívajú dve technologické metódy:

a) Redukčné tavenie odpadov spolu s odpadmi medi, ktorá slúži ako kolektor.Produktom je čierna meď, v ktorej sú skoncentrované ušľachtilé kovy. Potom nasleduje konvertorovanie a dvojstupňová rafinácia, pyrometalurgická a elektrolytická

b) Redukčné tavenie s oloveným odpadom v šachtovej peci na surové olovo, ktoré je kolektorom ušľachtilých kovov. V procese rafinácie sa parkesovaním získava koncentrát ušľachtilých kovov. Tavenina olova s ušľachtilými kovmi sa spracováva pridávaním práškového zinku za vzniku intermetalických fáz zinku a ušľachtilých kovov s vlastnosťami, ktoré umožňujú rafináciu. Intermetalické fázy majú vyššiu teplotu tavenia ako olovo, menšiu hustotu a sú nerozpustné v olovenom roztoku. Sťahujú sa ako parkensačná pena.

3. Hydrometalurgické metódy - spočívajú v lúhovaní odpadov s obsahom ušľachtilých kovov rôznymi vodnými roztokmi lúhovacích činidiel. Voľba činidiel závisí od prítomnosti ušľachtilých kovov, často sú to aj kombinácie lúhovadiel s prítomnosťou kyslíka. Všetky použité činidlá sa pridávajú s cieľom previesť maximálne množstvo ušľachtilých kovov do výluhu.
4. Kombinované metódy využívajú jednotlivé technologické kombinácie pyrometalurgických, hydrometalurgických a elektrometalurgických krokov.

***Spracovanie odpadov ušľachtilých kovov podľa povahy nosiča***

Vo veľkej miere sa využívajú ušľachtilé kovy ako funkčné a dekoratívne povlaky na kovových i nekovových predmetoch. Spracovanie odpadov týchto povlakov je podmiene povahou nosiča na ktorom je povlak aplikovaný.

***a) Nekovový nosič*** - Povlak striebra na skle alebo keramike sa lúhujú v roztoku HCl. Kyselina chlórovodíková podleptáva povlak striebra. Dochádza tu len k mechanickému oddeleniu.

- Druhou metódou je chemické oddelenie, kde dochádza k prevodu striebra na AgCl, alebo $Ag_2S$
- Lúhovanie roztokom kyanidov, najčastejšie KCN, produktom je kyanidový komplex, ktorý sa cementuje práškovým zinkom na kovové striebro
- Rozpúšťanie v roztoku tiosíranu sodného poskytuje tiosíranový komplex, ktorého spracovanie na kov sa vykonáva zrážacou elektrolýzou.

***b) Kovový nosič*** - Najčastejším kovovým nosičom je meď a jej zliatiny, ktoré tvoria podstatný podiel pri elektrotechnických súčiastkách. Najčastejšia technológia spracovania spočíva v lúhovaní horúcou koncentrovanou zmesou $H_2SO_4$ a $HNO_3$. Striebro prchádzajúce do výluhu sa spracuje na chemický koncentrát chemickým zrážaním na AgCl.

***c) Zmes kovových a nekovových nosičov***

- Vrstva zlata alebo striebra sa rozpúšťa anodickou jodidovou elektrolýzou vo vodnom roztoku KJ a KOH. Anódový a katódový proces prebieha rovnako pre zlato i pre striebro.

### 1.10.4.1 Získavanie striebra z vyčerpaných fotografických roztokov

Z roztokov, ktoré majú striebro v tvare rozpusteného komplexu $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ s obsahom 3-15g Ag/l, možno získať striebro nasledovne:

***1.Chemické zrážanie***

Najdostupnejšie činidlá používané na zrážanie komplexu $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ do tvaru $Ag_2S$ sú $Na_2S$ a NaHS. Obe tieto reagencie sa vyznačujú silným zápachom a tvorbou kalovitej zrazeniny. Tieto nedostatky sa odstraňujú využití $H_2S$ v plynnej fáze a $(NH_4)_2S$ v kvapalnej fáze. Prax ukázala, že reakciou medzi $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ a $H_2S$ alebo $(NH_4)_2S$ možno získať viac ako 99% striebra v tvare $Ag_2S$.

Získaný prášok $Ag_2S$ sa vyznačuje dobrými sedimentačnými a filtračnými charakteristikami. Chemické zrážanie striebra je možné aj pomocou sulfidu sodného, ktorý vyzráža všetko striebro, ale neumožňuje opätovné použitie ustalovacích roztokov.

***2.Cementácia***

Spočíva vo výlúčení ušľachtilejšieho kovu-striebra z roztoku, menej ušľachtilým kovom-cementátorom, pričom použitý cementátor prechádza do roztoku.

K cementácii striebra z roztoku ustalovača sa môže použiť ako kov cementátor hliník, zinok, alebo železo. Skúsenosti z prevádzky ukazujú, že najlepšie výsledky sú s hliníkom a zinkom. Nevýhodou cementácie je nevratnosť ustalovača, ktorý je znehodnotený cementátorom, preto sa v praxi cementačná metóda nahradzuje elektrolytickou metódou.

***3.Zrážacia(extrakčná) elektrolýza***

Tento elektrochemický systém umožňuje získať kovy z roztokov použitím nerozpustných elektród. Elektrolytické vylučovanie striebra z ustalovacích roztokov sa zakladá na prednostnej disociácii tiosíranových zlúčenín podľa schémy:

$$[\,Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \Leftrightarrow Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-}$$

$$[\,Ag(S_2O_3)_2]^{5-} \Leftrightarrow Ag^+ + 3\,S_2O_3^{2-}$$

Následne dochádza ku katodickej redukcii síry. Elementárna síra vzniká tiež pri redukcii síranových iónov, ktoré sa zhromažďujú v elektrolyte v dôsledku anódových reakcií.

Zloženie katódovej zrazeniny závisí na koncentrácii striebra v roztoku. Pre bohaté roztoky dosahuje obsah kovu na katóde 91-95%. So zmenšovaním obsahu striebra v elektrolyte sa zvyšuje obsah síry a súčasne aj iných prímesí.

Pri procesoch s aktívnym vylučovaním síry a síranových iónov prebieha na katóde tvorba sulfidu strieborného, ktorý tvorí ľahko odstraniteľnú kalovitú zrazeninu.

Produktom elektrolýzy je kalovitá zrazenina s obsahom 71-75% kovového striebra, 18-22% sulfidu strieborného a 4-6% nečistôt. Pre odstánenie nepríjemného zápachu sulfánu $H_2S$ sa pridáva do roztoku kalciová sóda v množstve 0,5-1 g/l ustalovača.

Po ukončení elektrolýzy prebieha koagulácia a usadzovanie katódovej zrazeniny. Vyčerený roztok sa púšťa do odpadu a zrazenina striebra sa filtruje, premýva, suší a pretavuje na kovové striebro.

### 1.10.4.2 Spracovanie vyradených autokatalyzátorov

Toxické zlúčeniny $C_xH_y$, CO a $NO_x$ z výfukov motorových vozidiel sa v katalyzátoroch menia na zlúčeniny netoxické $N_2$,$CO_2$ a $H_2O$, prijateľné pre životné prostredie.

Ako katalyzátory týchto oxidačných a redukčných chemických reakcií pôsobia oxid ceričitý spolu s aktívnou platinou a paládiom, alebo platinou paládiom a ródiom. Tieto kovy sú nanášané na keramický, alebo kovový nosič ako monolit, alebo vo forme peliet.

Obsah ušľachtilých kovov v automobilových katalyzátoroch sa pohybuje v nasledovných hraniciach 0,040- 0,08% Pt, 0,015-0,04% Pd a 0,005-0,007% Rh. Priemerný obsah ušľachtilých kovov v jednom autokatalyzátore je asi 2g.

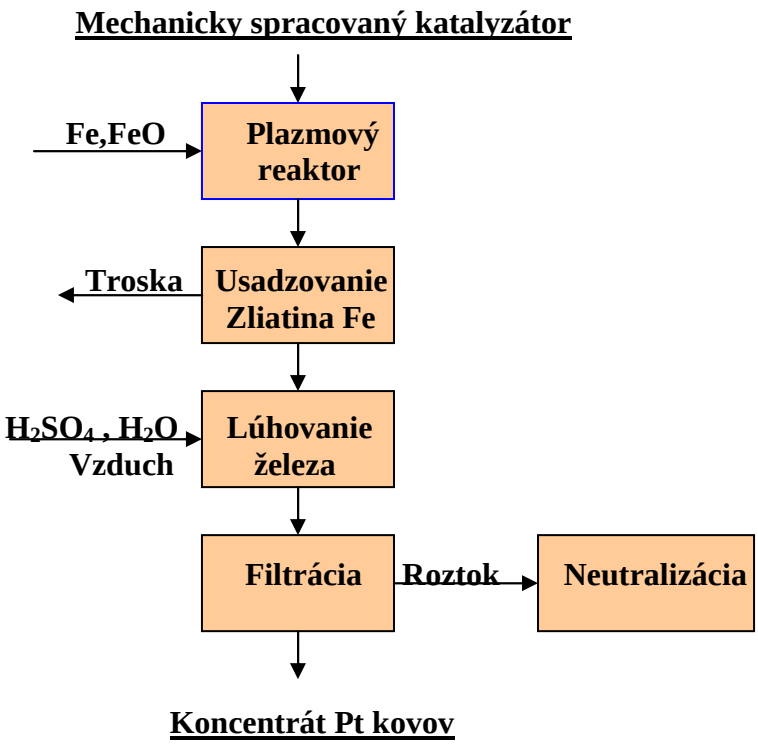
Na recykláciu autokatalyzátorov je vo svete vypracovaných viac pyrometalurgických aj hydrometalurgických metód. Vzhľadom k výťažnosti ušľachtilých kovov je recyklácia autokatalyzátorov ekonomicky aj ekologicky veľmi významná a môže tvoriť významný druhotný zdroj ušľachtilých kovov.

***Pyrometalurgická metóda spracovania vyradených autokatalyzátorov***

Pri tavení ušľachtilých kovov sa využíva ako kolektor zberný kov železo alebo meď. Pri tavbe so železom sa katalyzátor drví, melie a vsádzka sa dopĺňa zmesou Fe a FeO. Tavba sa uskutočňuje v plazmovej peci pri teplote nad 2000°C.

Nasleduje separácia trosky a ťažšej fázy, ktorá obsahuje železo s koncentrovanými platinovými kovmi.

Zliatina železa sa potom rozpúšťa vo vodnom roztoku kyseliny sírovej s prevzdušňovaním. Nerozpustné platinové kovy sa odfiltrujú a filtrát sa neutralizuje. Technologický postup znázorňuje schéma na (Obr.1.15)

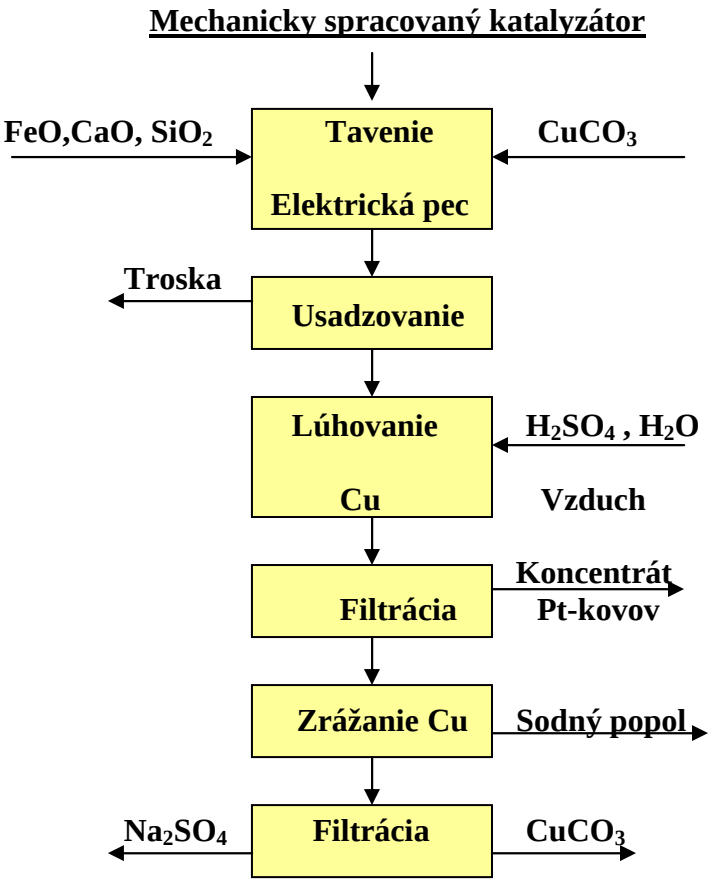



**Obr.1.14 Technologická schéma recyklácie plazmovým tavením so železom**

Pri tavení s meďou ja katalyzátor po mechanickej úprave spolu s uhličitanom meďnatým, oxidom kremičitým, oxidom vápenatým a oxidom železnatým tavený v elektrickej peci pri teplote 1600-1800°C.

Tavenina sa separuje na trosku a zliatinu platinových kovov s meďou. Zliatina medi sa rozpúšťa vo vodnom roztoku kyseliny sírovej za použitia vzduchu ako oxidantu.

Uhličitan meďnatý sa spätne získava precipitáciou sodným popolom. Filtrácia prebieha pri ochladenom roztoku. Technologickú schému znázorňuje (Obr.1.16)




**Obr.1.15 Technologická schéma recyklácie tavením s meďou**

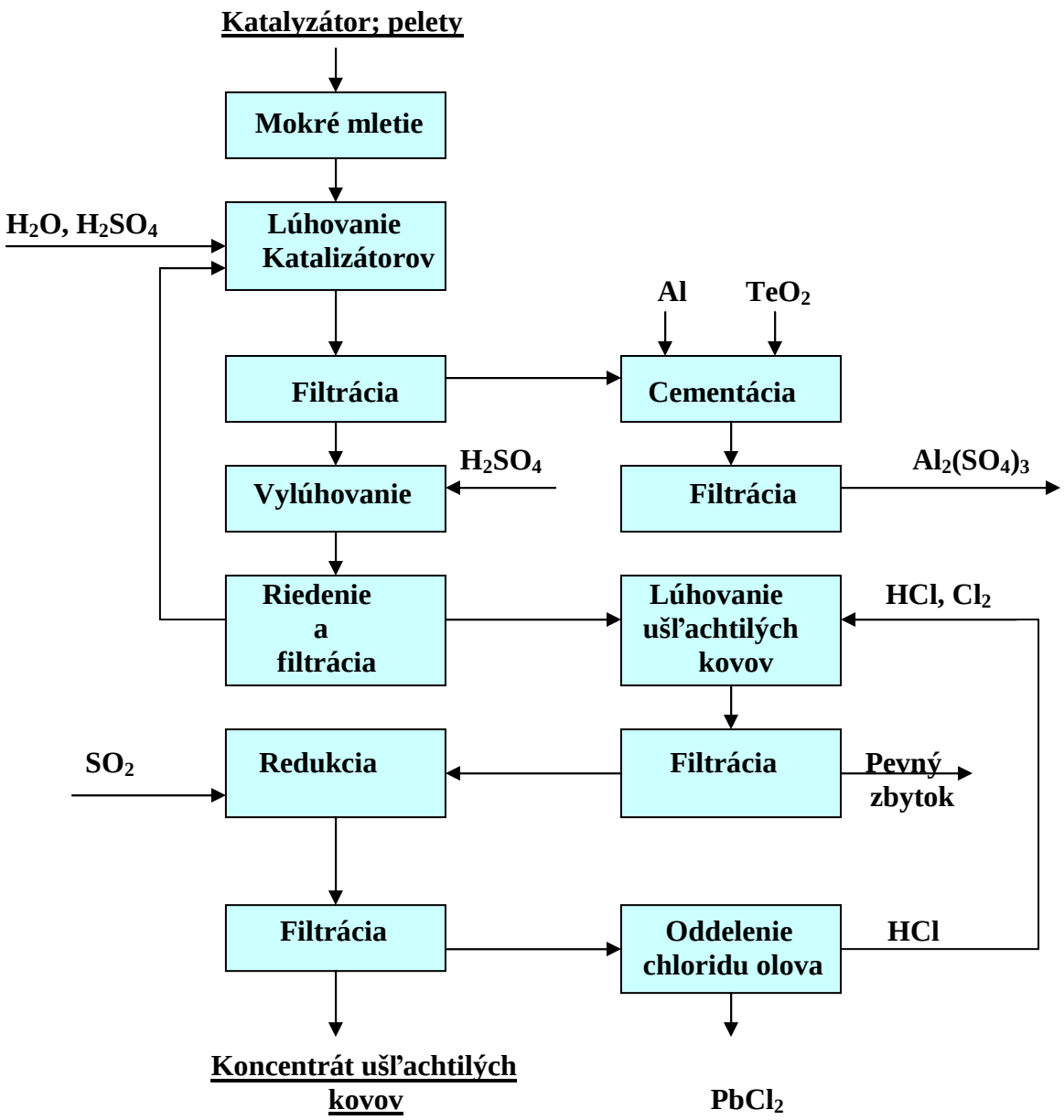
***Hydrometalurgická metóda spracovania vyradených autokatalyzátorov***

Pri hydrometalurgickom spracovaní sú ušľachtilé kovy vylúhované silnými kyselinami a následne je výluh s obsahom ušľachtlých kovov čistený chemickým zrážanín alebo cementáciou.

Čistý výluh sa ďalej spracuje na kov, na chemický koncentrát ušľachtilých kovov, alebo sa použijú osobitné metódy (adsorpcia, iónová výmena, extrakcia). Navýhodou hydrometalurfických metód sú straty kovov v odpadových vodách a vznik síranu hlinitého ako vedľajšieho produktu.

Pred kyslým luhovaním a chloráciou sa vykonáva kalcinácia pri teplote 500-600$^{o}$C, keď dochádza k spáleniu zbytkov olejov a benzínu. Nespálené uhlíkové zbytky olejov a benzínu zalepia póry katalyzátorov a bránia prieniku luhovacích roztokov do pórov a znižujú tým výťažnosť získaných kovov.

Kalcinácia katalyzátorov môže prebiehať aj pri teplote, ktorá dosahuje 1200$^{o}$C, kedy dochádza ku zmene modifikácie $\gamma$-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$, ktorá je odolná voči kyselinám.




**Obr.1.16 Technologická schéma spracovania katalyzátorov luhovaním**

Katalyzátor vo forme peliet je po mechanickej úprave rozpustený v kyseline sírovej tak, aby sa získal takmer neutrálny roztok (katalyzátor je v prebytku). Výluh z lúhovania katalizátorov sa spracuje cementáciou hliníkom za prítomnosti oxidu teluričitého. Vzniknutý síran hlinitý sa používa k úprave vody. Pevná fáza z cementácie sa zmieša s nerozpustnými zbytkami z primárneho lúhovania a rozpúšťa sa v HCl + $Cl_2$.

Platinové kovy sú z roztoku vyredukované oxidom siričitým v prítomnosti Te, ktorý zastáva funkciu kolektora. Z horúceho zredukovaného roztoku sa odfiltrujú platinové kovy a po ochladení chlorid olovnatý, kyselina chlórovodíková HCl sa recykluje.