Technologie výroby kovů

Průmyslově významné kovy

- železo (roční produkce 2300 mil. tun)
  - ocel (1700 mil. tun) [300 – 800 $/t]
  - litina – šedá, tvárná
- hliník (40 mil. tun) [2000 $/t]
- měď (19,1 mil. tun) [6700 $/t]
- zinek (11,2 mil. tun) [3300 $/t]
- olovo (10,5 mil. tun) [2400 $/t]
- hořčík (7 mil. tun) [2300 $/t]
- nikl (2 mil. tun)
- titan (140 tis. tun) [4900 $/t]
- stříbro (27 tis. tun) [530 000 $/t]
- zlato (3,1 tis. tun) [43 000 000 $/t]

Výroba železa

Suroviny:

- železné rudy – dobývány především hornickým způsobem
  - hematit – Fe_2O_3
  - hnědel - $Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$
  - magnetit – Fe_3O_4
  - pyrit – Fe_2S_3
- železný šrot
- rafinované železné rudy tvoří významné obchodní komodity [65-100 $/t]

Výroba:

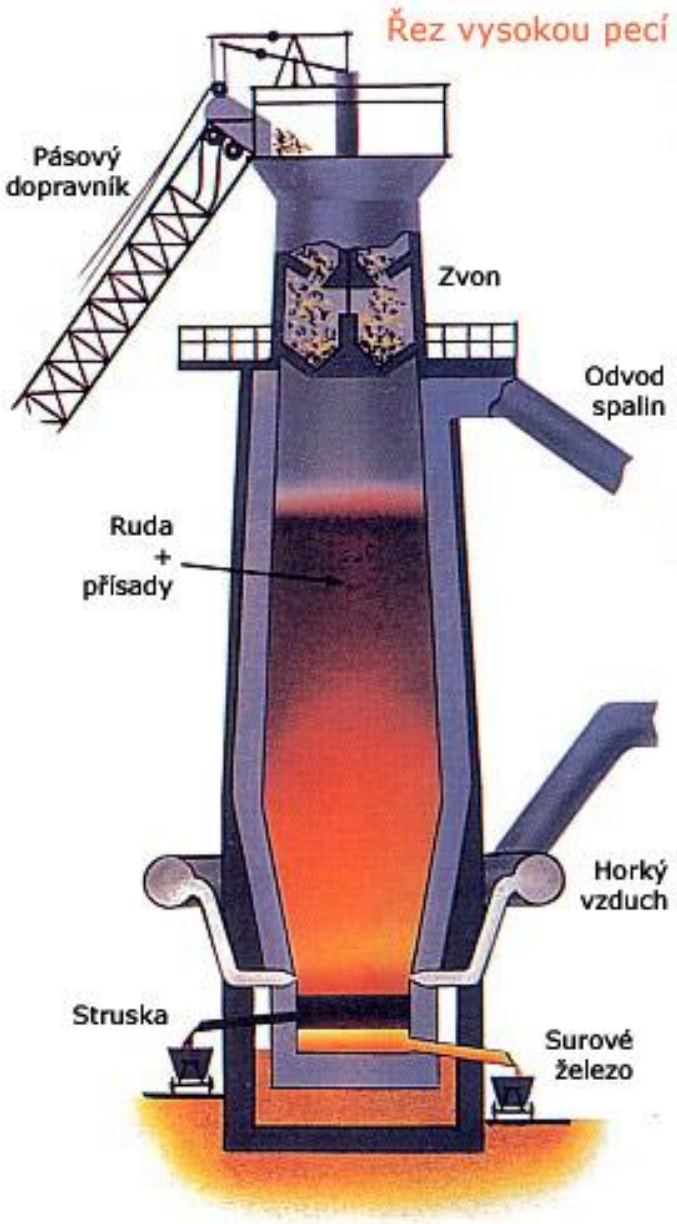
- redukcí oxidů železa ve vysoké peci
- v případě pyritu nejdříve pražením na vzduchu

$$2\ Fe_2S_3 + 9\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 6\ SO_2$$

  - SO_2 pro výrobu H_2SO_4
- redukční činidla:
  - koks
  - zemní plyn
  - uhlí

Výroba železa – vysoká pec

- zařízení pro semikontinuální výrobu
- výška 30 – 40 m
- průměr 15 – 20 m
- teplota
  - spodní část – 1200 – 1500 °C
  - vršek – 100 – 200 °C
- do vrchní části se kontinuálně dávkuje
  - ruda – hrubě drcená, případně sintrovaná
  - koks
  - struskotvorné přísady (vápenec, dolomit, křemičitý štěrk)
- do spodní části se dmychadly vhání předehřátý vzduch (700 – 1100 °C)
- vzduch v místě vstupu do pece intenzivně spaluje koks a ohřeje se cca na 2200 °C



Výroba železa – vysoká pec

Vysoká pec je rozdělena do zón podle teploty (odshora dolů):

- ústí pece: 150 – 300 °C – sušení vsádky
- šachta: 400 – 1000 °C – nepřímá redukce oxidů

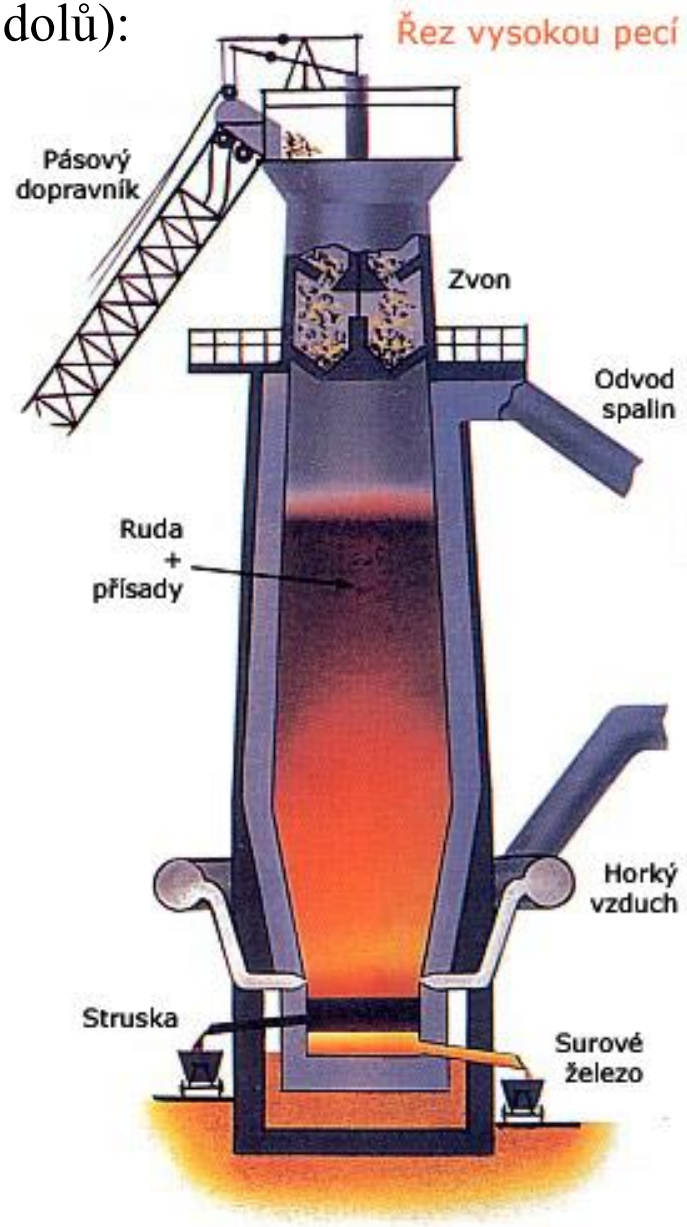
  $Fe_2O_3 + 3\ CO \rightarrow 2\ Fe + 3\ CO_2$

  vzniká houbové železo (porézní)
- srdce: 1000 – 2000 °C – přímá i nepřímá redukce

  $Fe_2O_3 + 3\ CO \rightarrow 2\ Fe + 3\ CO_2$

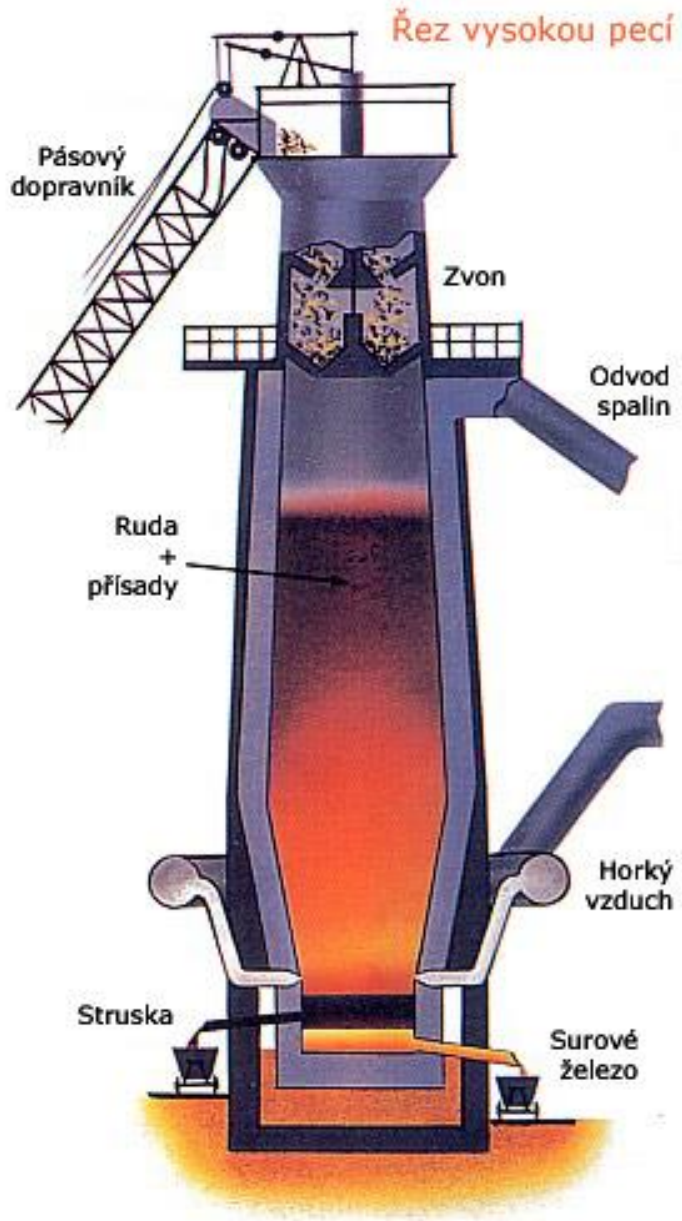
  $Fe_2O_3 + 3\ C \rightarrow 2\ Fe + 3\ CO$
  - tavení železa
  - vznik strusky – roztavená vrstva horniny s rozpuštěnými nečistotami z rudy
    - plave na vrstvě roztaveného železa
  - oxidace koksu

    $2\ C + O_2 \rightarrow 2\ CO$
  - nauhličování železa (rozpouštění uhlíku)
- nístěj – 2000 °C – jímání železa a strusky



Výroba železa – vysoká pec

- koks tvoří hlavní část náplně pece; suroviny je potřeba zavážet v hrubých kusech, aby byla vrstva materiálu uvnitř pece dostatečně prostupná vysokopecním plynem
- roztavené železo je společně se struskou vypouštěno z nístěje tzv. odpichováním
  - ve spodní části pece jsou umístěny „odpichové otvory“ zacpané vytvrzeným jílem
  - každých cca 50 minut je jeden (či více) z otvorů proražen a roztavené železo se struskou se nechají volně vytékat do odpichových žlabů
  - po ukončení vypouštění je otvor opět zacpán jílem
- železo je od strusky odděleno v odpichových žlabech rozsazením (struska plave na hladině)
- surové železo z vysoké pece obsahuje 4 – 5 % uhlíku, rozpuštěný fosfor a síru

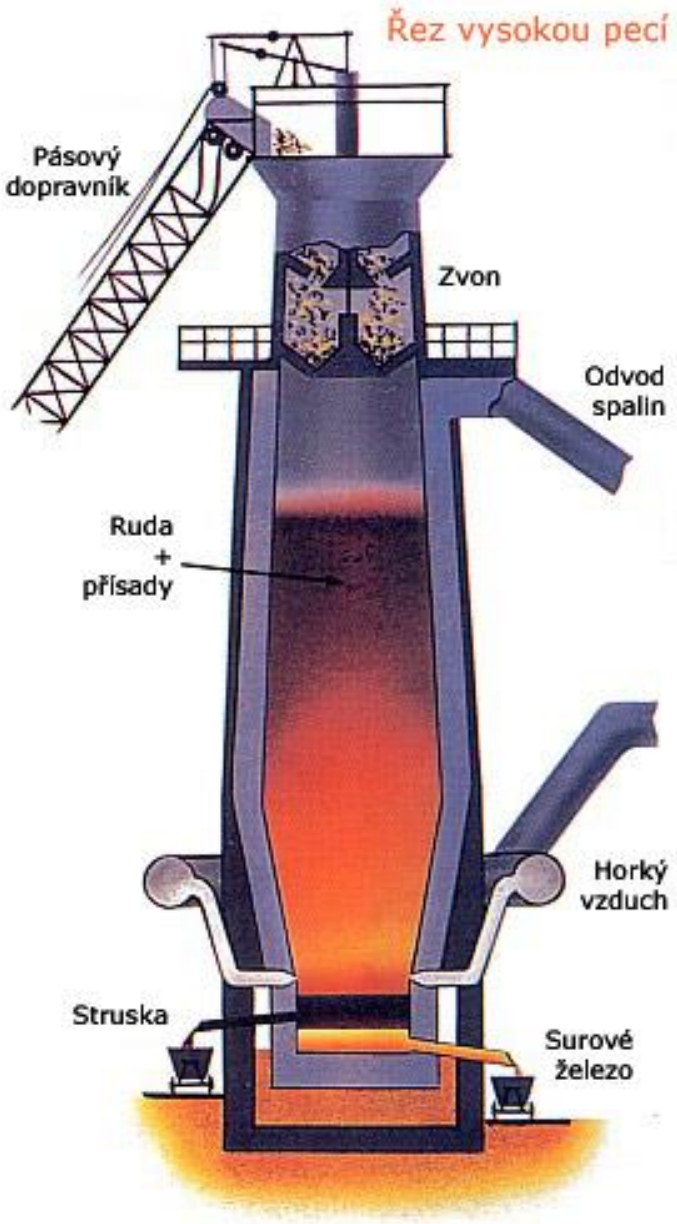


Výroba železa – vysoká pec

- vysoké pece spotřebují za den až:
  - 20 000 t rudy
  - 5 000 t koksu
- produkují až

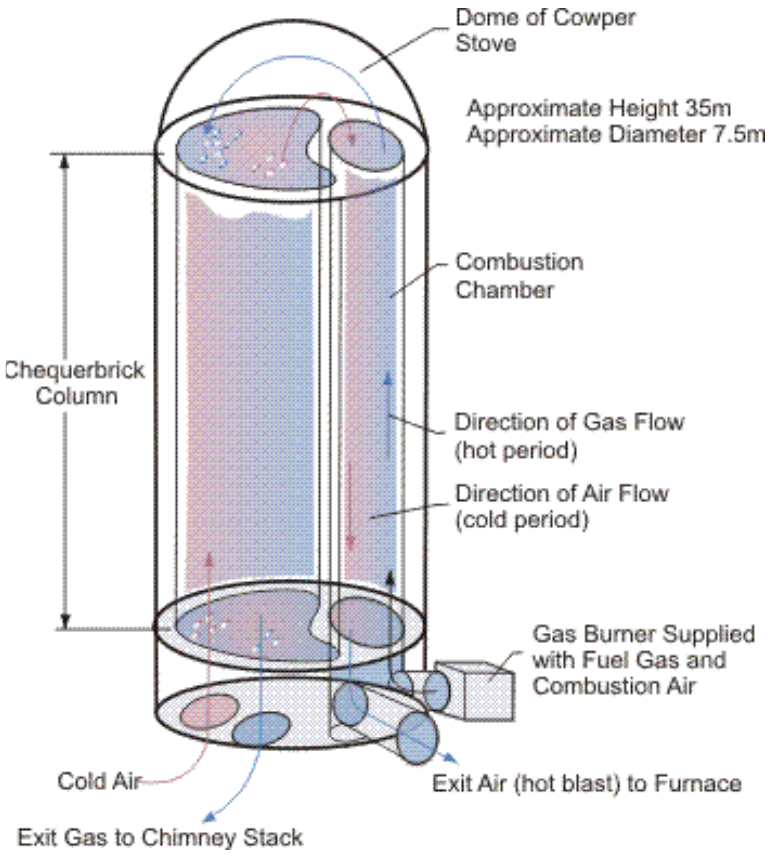
  13 000 tun železa

  80 mil. m^3 vysokopecního plynu
- na chlazení pece je potřeba cca 220 000 m^3 vody denně
- doba zdržení koksu a rudy v peci je přibližně 8 hodin
- vysoká pec je provozována kontinuálně po dobu 10 – 15 let, poté proběhne kompletní rekonstrukce



Výroba železa – vysokopecní plyn

- vysokopecní plyn obsahuje 59 % N_2, 28 % CO, 10 % CO_2, 2,5 % N_2
- část plynu (20 – 40 %) se obohatí zemním plynem, či naftou a spaluje v regeneračním předehřívači
- teplota spalin dosáhne až 1600 °C
- spalinami se vyhřívají cihly uvnitř předehřívače
- v druhé půli pracovního cyklu je do předehřívače dmychadly vháněný vzduch, který se o cihly předehřívá na teplotu 800 – 1200 °C a je následně vháněn do vysoké pece
- zbylá část vysokopecního plynu je spalována v kogenerační jednotce a uvolněná energie je používána k pohonu turbodmychadel a vyhřívání dalších částí výroby

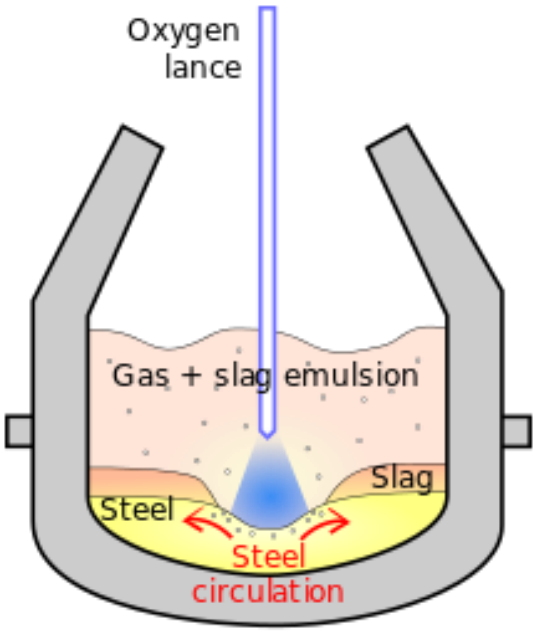


Výroba oceli

- ocel – slitina železa, uhlíku a legujících prvků s obsahem uhlíku pod 2,14 %
- vyrábí se ze surového železa (4 – 5 % C) snížením obsahu uhlíku a dalších nežádoucích prvků (zejména S, Si, P) pod požadovanou mez
- obsah C, Si a P je snižován oxidací rozpuštěných prvků v tavenině čistým kyslíkem v konvertoru (LD-konvertor) – 1600 °C
- oxidace je exotermní – teplota snižována přídavkem železného šrotu
- síra je odstraňována přídavkem CaC_2

  $CaC_2 + S \rightarrow CaS + 2\,C$

  - alternativně se přidává CaO, NaOH, či soda
- oxid uhličitý a kyslík desorbují rozpuštěné plyny a zajišťují promíchávání vsádky
- zbylé oxidy tvoří strusku
- moderní konvertory pracují 15 – 30 minut



Výroba oceli – úpravy oceli

- kalení oceli – tepelné zpracování oceli za účelem zvýšení tvrdosti
  - ohřátím na kalicí teplotu a prudkým zchlazením dochází ke změně krystalické struktury uhlíku v oceli
  - po kalení je uvnitř oceli značné vnitřní pnutí – ocel je tvrdá, ale křehká
  - chlazení probíhá v různých lázních dle požadavků na vlastnosti oceli (voda, vzduch, taveniny solí (např. kyanidu), oleje)
- cementování – zvyšování obsahu uhlíku v povrchových vrstvách oceli
  - žíháním v cementačním prášku (směs minerálů s jemně mletým dřevěným uhlím) při cca 900 °C
  - vysoká tvrdost povrchu a houževnatost jádra
- nitridování oceli – zvyšování obsahu dusíku v povrchových vrstvách – velmi tvrdé nitridy železa
  - napouštění povrchu oceli atomárním dusíkem
  - dusík se dodává rozkladem NH_3
- popouštění oceli – snižování vnitřního pnutí po kalení
  - řízeným ohřevem na 200 – 500 °C v popouštěcích pecích a pomalým chlazením
  - vede k částečnému snížení tvrdosti a zvýšení houževnatosti oceli
  - probíhá v ochranné atmosféře

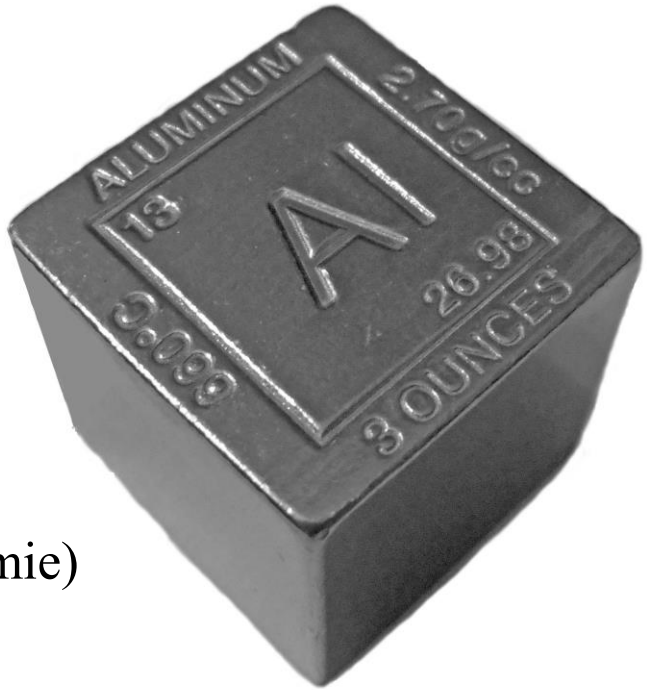
Výroba oceli – druhy ocelí

- nelegované oceli (uhlíkaté oceli) – obsah prvků pod 2 %
  - konstrukční oceli, betonářské, pružinové oceli
- nízkolegované oceli – obsah prvků pod 5 %
  - podobné použití jako nelegované oceli
  - tepelně dobře zpracovatelné – kalitelné
  - vyšší obsah C = vyšší tvrdost, křehkost
- vysoce legované oceli – obsah příměsí vyšší, než 5 %
  - nástrojová ocel – tvrdá, teplotně odolná (do 240 °C), samokalitelná - vysoký obsah uhlíku, legována W, Mo - rychlořezná (teplotně odolná do 500 °C)
  - hlubokotažné ocele – velmi nízký obsah C, plastické, používané pro výrobu plechů
  - zušlechtěné oceli – vysoká teplota popouštění – houževnaté, lze je obrábět
  - nerezové oceli – vysoce legovány Cr, Ni, V
    - legující prvky tvoří na povrchu oceli ochrannou vrstvu
    - nerezové oceli jsou obvykle málo magnetické, či úplně nemagnetické

Výroba litiny

- litina – slitina železa, uhlíku a legujících prvků s obsahem uhlíku nad 2,14 %
- vyrábí se ze surového železa pomalým (šedá), či rychlým (bílá) chlazením
- pro lepší vlastnosti se leguje hořčíkem
- na rozdíl od ocelí lze litiny dobře odlévat do forem
- šedá litina
  - uhlík (2,5 – 3,5 %) přítomný ve formě grafitu
  - tvárná, málo korodující, houževnatá
  - dobrá pevnost v tlaku, nízká v tahu
- bílá litina
  - uhlík ve formě karbidu železa FeC_3
  - velmi tvrdá, velmi křehká
  - odlitky jsou obvykle tvořeny kombinací bílé (na povrchu) a šedé (v jádře) litiny díky omezené rychlosti chlazení

Výroba hliníku



Hliník:

- nejvíce zastoupený kov v zemské kůře
- lehký (2700 kg/m^3), kujný
- dobrý tepelný a elektrický vodič
- používá se k výrobě
  - lehkých kovových součástí
  - redukční činidlo v metalurgii (aluminotermie)
  - elektrických vodičů
  - slitin – elektron, dural
- odolný vůči korozi
  - na vzduchu se rychle pasivuje tenkou kompaktní vrstvičkou oxidu hlinitého
  - při porušení se vrstva rychle obnoví a brání další oxidaci

Suroviny:

- bauxit – směsná hornina oxidů hliníku, křemíku a železa

Výroba hliníku

Výroba – 2 stupně:

1. rafinace oxidu hlinitého (Bayerův proces)
   - rozpouštění bauxitu v horkém roztoku NaOH

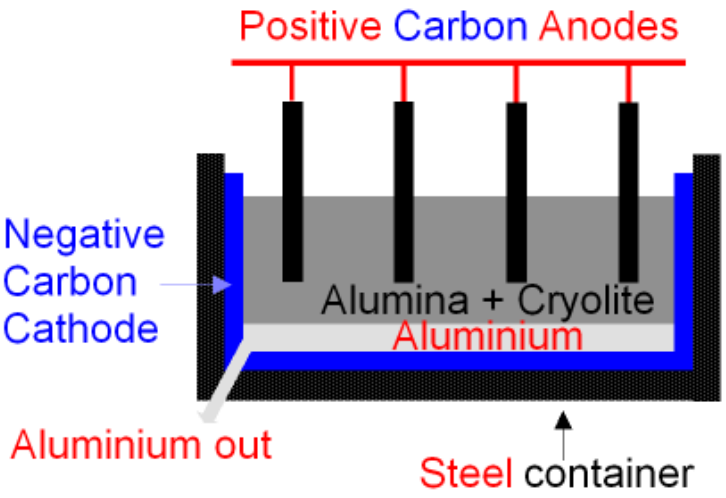
     $Al_2O_3 + 2\ NaOH\ (aq) \rightarrow 2\ NaAlO_2\ (aq) + H_2O$
   - filtrování roztoku hlinitanu (odstranění nerozpustných oxidů)
   - srážení hlinitanu a filtrace
     $2\ NaAlO_2\ (aq) + 3\ H_2O + CO_2\ (g) \rightarrow Na_2CO_3\ (aq) + 2\ Al(OH)_3\ (s)$
   - žíhání (1000 °C)

     $2\ Al(OH)_3\ (s) \rightarrow Al_2O_3\ (s) + 3\ H_2O\ (g)$
   - odstraní z bauxitu nežádoucí příměsi (především železo)
   - převede koloidní formu oxidu na krystalickou

- elektrolýza taveniny oxidu hlinitého
  - rafinovaný Al_2O_3 se rozpouští v tavenině kryolitu (Na_3AlF_6) na cca 10% roztok
  - kryolit snižuje teplotu tání oxidu hlinitého (2000 °C) pod 1000 °C
  - rozpuštěný oxid hlinitý se rozkládá elektrolýzou na hliník a kyslík, který oxiduje uhlíkovou anodu (+)

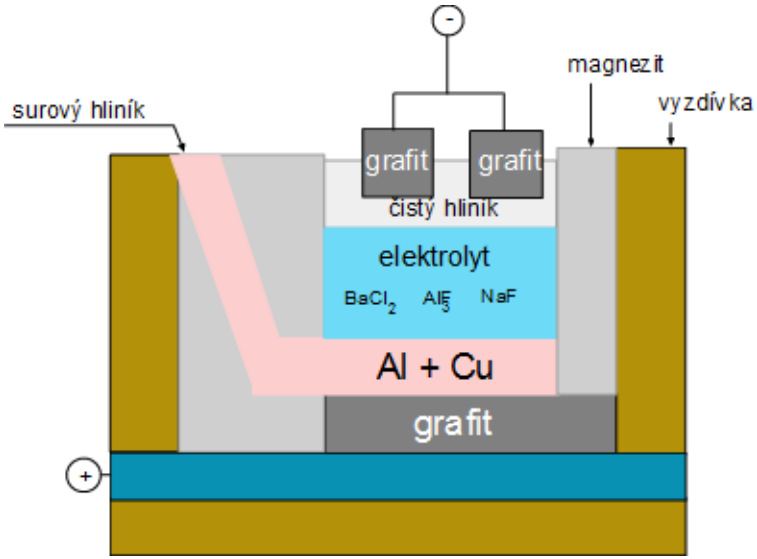
Výroba hliníku

2. elektrolýza taveniny oxidu hlinitého
   - rafinovaný Al_2O_3 se rozpouští v tavenině kryolitu (Na_3AlF_6) na cca 10% roztok
   - kryolit snižuje teplotu tání oxidu hlinitého (2000 °C) pod 1000 °C
   - rozpuštěný oxid hlinitý se rozkládá elektrolýzou na hliník a kyslík



Rafinace hliníku

- vyrobený hliník má čistotu cca 99,9 %
- nečistoty mají vliv např. na elektrickou vodivost
- pro elektrotechnické aplikace je třeba hliník o vyšší čistotě – až 99,999 %
- rafinace se provádí elektrolýzou hliníku s mědí a elektrolytem $BaCl_2$+AlF_3+NaF
- superčistý hliník je nejlehčí složkou náplně elektrolyzéru



Aluminotermie

- hliník je velice reaktivní, má vysokou afinitu ke kyslíku
- v metalurgii se používá se jako alternativní redukční místo uhlíku
- uhlík nelze použít k výrobě kovů a slitin (zejména železných), které ochotně tvoří karbidy
    - chrom
    - mangan
    - FeB
    - FeMo
    - FeNb
    - FeTi
    - FeV
    - FeW
- redukce nikdy neproběhne úplně, vyrobené kovy jsou vždy znečištěné surovinami
- oxid hlinitý a hliník tvoří na povrchu vyrobeného kovu strusku
- významné je použití aluminotermické reakce ke svařování kolejnic (svařování termitem)

  $Fe_2O_3 + 2\ Al \rightarrow 2\ Fe + 2\ Al_2O_3$
    - práškový oxid železitý a hliník se nasypou do žáruvzdorného kelímku a zapálí
    - silně exotermní reakce vyrobí čisté železo o teplotě 3000 °C, na hladině je struska
    - tekuté železo vyplní spáru mezi kolejnicemi, vysoká teplota nataví hrany a umožní dobré propojení svaru

Výroba mědi

Měď:

- poměrně vzácně zastoupený kov v zemské kůře (55-70 ppm)
- měkký, chemicky poměrně málo reaktivní kov (řadí se mezi ušlechtilé kovy)
  - z kyselin není schopna vytěsnit vodík

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H Cu Ag Hg Pt Au

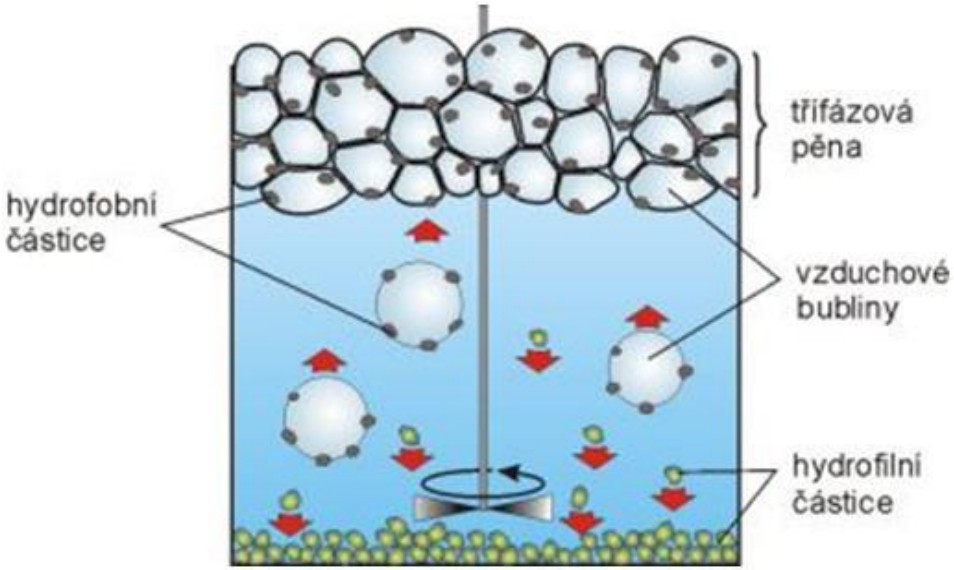
- velmi dobrý tepelný a elektrický vodič
- používá se k výrobě
  - elektrických vodičů a součástí (tištěných spojů)
  - chladičů a kotlů
  - chemicky odolných povrchů (trubic, plechů)
  - slitin – bronz, mosaz
- odolná vůči korozi
  - na vzduchu se rychle pasivuje tenkou kompaktní vrstvičkou uhličitanu měďnatého

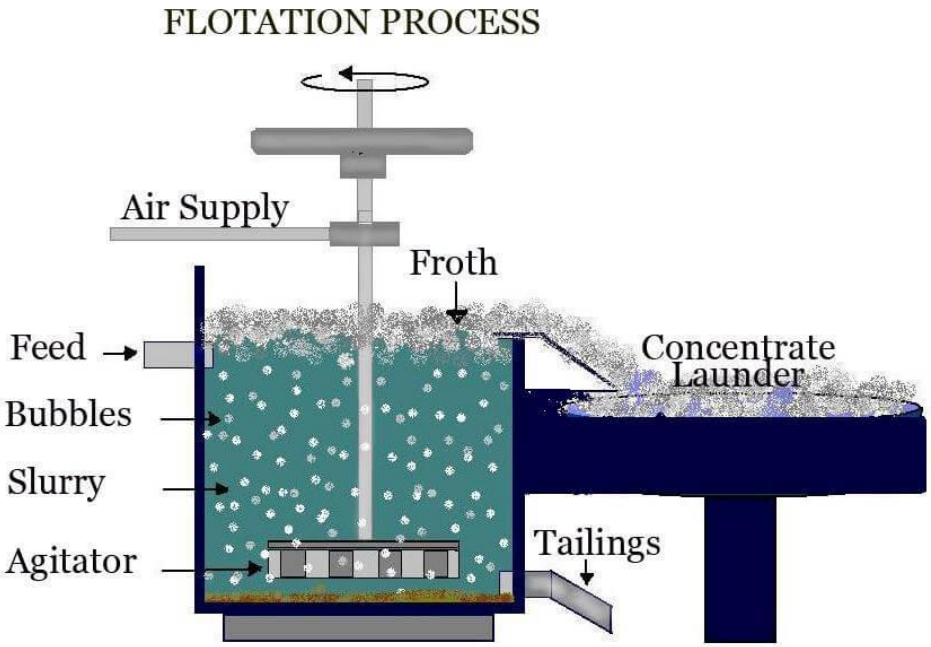
Suroviny:

- sulfidické rudy – chalkokalcit (Cu_2S), covellin (CuS), chalkopyrit ($CuFeS_2$)
- kyslíkaté rudy – kuprit (Cu_2O), malachit ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$)

Výroba mědi

- rudy jsou chudé na obsah mědi, další zpracování hlušiny by bylo příliš nákladné
- pro výrobu mědi je nutné rudu zakoncentrovat (zbavit hlušiny)
  - ruda se rozemele na drobné částice (pod 100 μm)
  - separace rudy se provádí flotací
  - hydrofobní částečky rudy se nachytají na bublinky vzduchu a usazují se ve formě pěny na hladině
  - hydrofilní částečky hlušiny zůstávají ve flotačním loži a sedají ke dnu
  - flotace je vícenásobná s různými přídavky ve vodě pro zvýšení selektivity





Slitiny mědi

Mosazi

- slitiny mědi se zinkem (do 42 % dle požadovaných vlastností)
- historicky vyráběny pražením oxidů zinku s měsí na dřevěném uhlí (vyredukovaný zinek se odpařil a rozpustil v mědi)
- v současnosti přímým mísením roztavené mědi a zinku
- dle obsahu zinku se používají k
  - odlévání kovových dílů
  - výrobě strojních součástí a šroubů
  - součástem pro korozivní prostředí
  - výrobě ložisek

Bronz

- slitina mědi s cínem (původní), či jinými kovy
- cínový bronz – ložiska, elektrické kontakty
- hliníkový bronz – 5 % Al – velmi odolný proti korozi a vysokým teplotám (do cca 800 °C, používá se pro armatury na přehřátou páru)
- niklový bronz (s příměsí křemíku) – součásti do velmi nízkých teplot
- olověný bronz – až 40 % Pb - ložiska

Výroba zinku

Zinek:

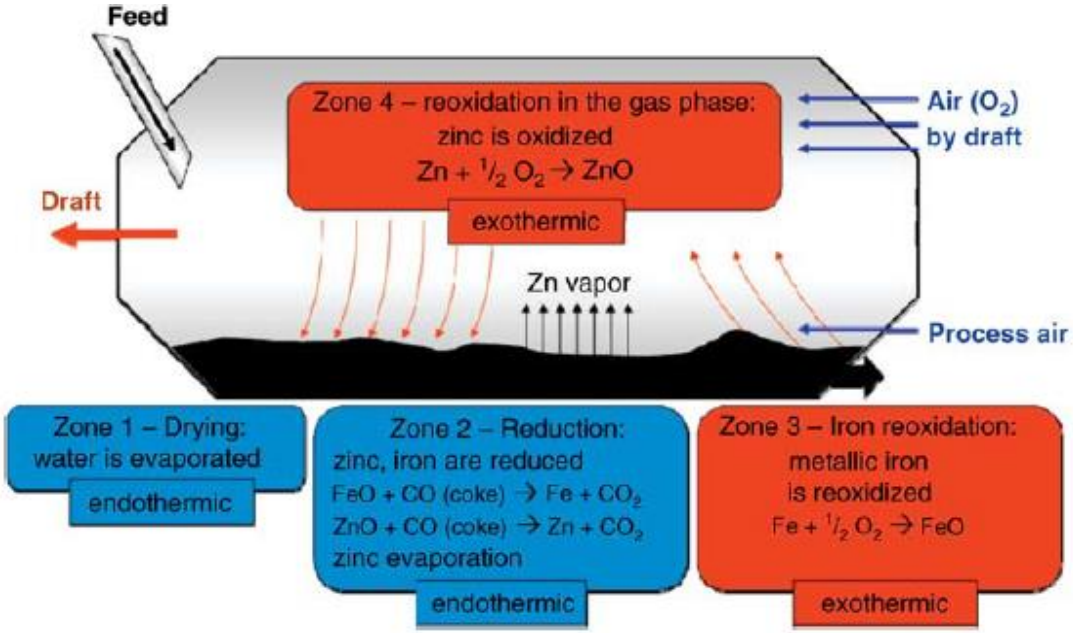
- měkký, křehký kov s nízkou teplotou tání (420 °C) a varu (907 °C)
- v teplotách od 100 – 150 °C tažný – výroba plechů a drátů
- velmi reaktivní, po zahřátí na vzduchu hoří na ZnO
- při normálních teplotách se na vzduchu pasivuje vrstvičkou inertního ZnO
- používá se k
  - ochraně ocelových konstrukcí tzv. žárovým zinkováním (konstrukce se ponoří do vany s roztaveným zinkem, na povrchu se vytvoří slitina FeZn, povrchová vrstva je tvořena čistým zinkem)
  - výroba galvanických článků
  - výroba slitin – především mosazí
  - reakční činidlo v organických syntézách

Suroviny:

- sfalerit – ZnS (hlavní surovina), wurtzit -ZnS
- smithsonit – $ZnCO_3$, zinkit - ZnO

Výroba zinku

- zakoncentrování rudy (flotace)
- pražení sirných rud na ZnO
- elektolyticky
  - rozpouštění ZnO v H_2SO_4 na $ZnSO_4$
  - elektrolýza $ZnSO_4$ (čistota kovu > 99.95 %)
  - přídavkem práškového zinku do elektrolztu dochází k vyredukování Cd
- redukcí koksem
  - zinek se redukuje ve Waelzově peci
  - vzniklý zinek se jímá v podobě par



https://www.youtube.com/watch?v=LcU5miQbtNE

Výroba olova

Olovo:

- těžký (11 340 kg/m^3) , měkký, kujný kov s nízkou teplotou tání (327 °C)
- pohlcuje rentgenové záření – ochranné štíty
- toxický
- odolný proti korozi
- použití: olověné akumulátory, střelivo, pájky, sklářský průmysl, pájky

Suroviny:

- galenit – PbS
- v rudách zinku a stříbra

Výroba

- flotace rudy
- pražení
  $2\ PbS + 3\ O_2 \rightarrow PbO + 2\ SO_2$
- redukce koksem
  $PbO + C \rightarrow Pb + CO$
  - v případě redukce směsné rudy Pb a Zn odchází Zn v parách a Pb jako tavenina

Výroba hořčíku

Hořčík:

- lehký (1 738 kg/m^3) , tažný kov s nízkou teplotou tání (650 °C) a varu (1091 °C)
- poměrně reaktivní, na vzduchu pomalu reaguje s kyslíkem a vodou
- použití:
  - redukční činidlo v organické chemii (Grignardova činidla) a metalurgii (výroba uranu)
  - slitiny – dural (Mg+Al+Cu+Mn), elektron (90 % Mg + 10 % Al)
  - odsíření a odkysličení oceli

Suroviny:

- dolomit – $CaMg(CO_3)_2$
- magnezit – $MgCO_3$

Výroba

- dolomit
  - kalcinace dolomitu

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaO + MgO + 2\ CO_2$$

Výroba hořčíku

- redukce MgO křemíkem

  $Fe_2O_3 + 2\ SiO_2 + 7\ C \rightarrow 2\ FeSi + 7\ CO$

  $2\ MgO + 2\ CaO + FeSi \rightarrow 2\ Mg(g) + Ca_2SiO_4(s) + Fe$

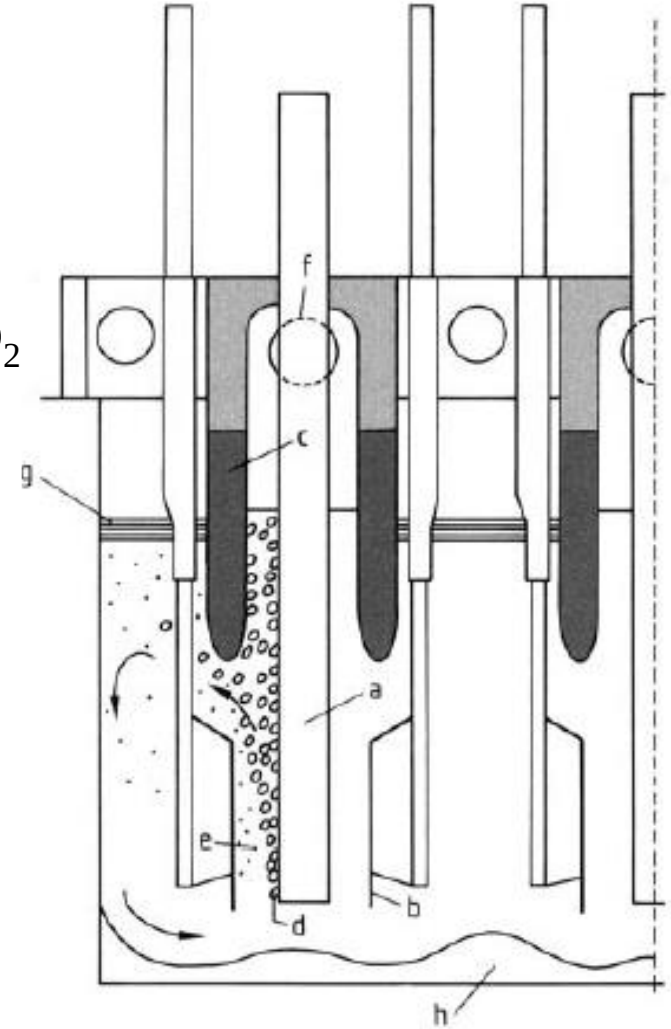
- magnezit
  - kalcinace

    $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$
  - chlorace

    IG Farben: $2\ MgO + 2\ Cl_2 + C \rightarrow MgCl_2 + CO_2$ (1200 °C)

    DOW: $MgO + 2\ HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$ (neutralizace ve vodném roztoku)
  - elektrolýza $MgCl_2$
    - v prostředí taveniny KCl, 660 – 800 °C

      $MgCl_2 \rightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$
    - roztavený Mg plave na hladině elektrolytu



Výroba titanu

Titan:

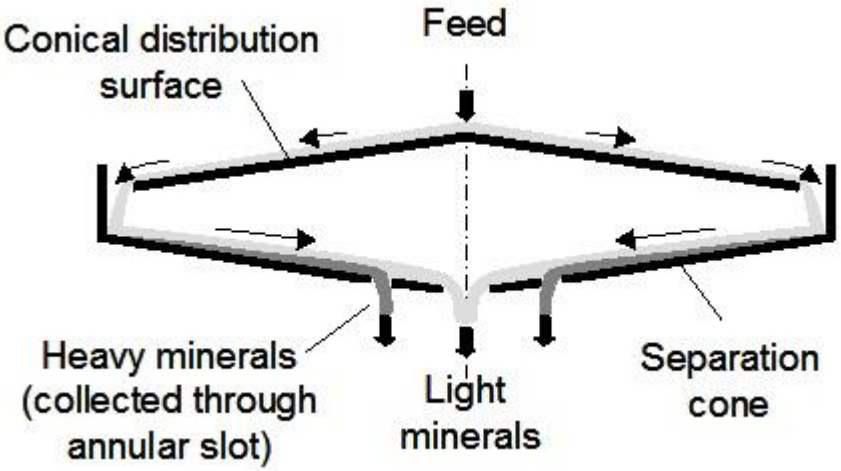
- poměrně lehký (4 506 kg/m^3) , tvrdý kov s vysokou teplotou tání (1 668 °C)
- chemicky velmi odolný vůči vzduchu, vodě, minerálním kyselinám (mimo HF)
- 7. nejrozšířenější kov v zemské kůře (0,6 %)
- použití:
  - konstrukční materiál pro speciální aplikace (kosmonautika, letectví)
  - lékařské nástroje, pomůcky, implantáty
  - chemické reaktory
  - nitridy a karbidy titanu (TiN, TiC) – jedny z nejtvrdších materiálů (MS 9)
- **Suroviny:**
- ilmenit – $FeTiO_3$
- rutil – TiO_2

Výroba titanu

výroba – 2 stupně:

1. výroba $TiCl_4$
   - rozemletá ruda se koncentruje v Reichertových usazovácích na základě hustoty
   - magnetické rudy se oddělí v magnetickém odlučovači
   - oxid titaničitý se převede na chlorid ve fluidním reaktoru

     $TiO_2 + Cl_2 + C \rightarrow TiCl_4 + CO_2$
     - endotermní reakce
     - teplo dodáváno částečným spalováním koksu v proudu kyslíku ve spodní části reaktoru
     - $TiCl_4$ odebírán jako pára
   - rafinace $TiCl_4$ destilací
     - $t_v = 136\ °C$
     - rozpuštěný Cl se odstraní reakcí s práškovými kovy (jiné chloridy netěkají)



Výroba titanu

2. redukce $TiCl_4$ hořčíkem (Krollův proces)
   - probíhá v ocelových, či teflonem potažených reaktorech
   - reaktor se naplní mletým hořčíkem a argonem a zahřeje na 700 °C (nad bod tání hořčíku - 651 °C)
   - do reaktoru se zavádí páry $TiCl_4$ které reagují s hořčíkem (v parách i v tavenině)
     $2\ Mg + TiCl_4 \rightarrow Ti + 2\ MgCl_2$ (850 – 950 °C)
   - vyloučený titan se usazuje na stěnách reaktoru a tvoří porézní houbu na povrchu hořčíku – hořčík stoupá kapilárními silami k povrchu houby
   - chlorid hořečnatý se usazuje na dně reaktoru
   - po ukončení reakce a otevření reaktoru je titanová houba přečištěna vakuovou destilací (0,1 Pa, 1000 °C)
   - titanová houba je dále čištěna ořezem okrajů, kompresí, přetavením a válcováním

https://www.youtube.com/watch?v=oWyrzZh3We0

Výroba stříbra

Stříbro:

- měkký, kujný, ušlechtilý kov
- chemicky odolné vůči vzduchu i kyselinám, reaguje s H_2S (černání stříbra)
- rozpustný v kyanidech
- nejlepší kovový vodič tepla a elektrického proudu
- použití:
  - zrcadla
  - elektronika
  - šperky
  - baterie a akumulátory
- **Suroviny:**
- kovové – příměs v ryzím zlatě
- akanit, argenit – Ag_2S
- současně s rudami Pb, Cu, Ni, Zn

Výroba stříbra

Výroba:

- ze stříbrných rud
  - loužení v roztoku kyanidu za přítomnosti kyslíku

  $8\ NaCN + 2\ Ag_2S + 2\ O_2 + H_2O \rightarrow 4\ Na[Ag(CN)_2] + Na_2S_2O_3 + 2\ NaOH$

    - probíhá 8 – 10 dní
  - filtrace
  - srážení zinkovým prachem

  $2\ Na[Ag(CN)_2] + Zn \rightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2\ Ag$
- z olověných rud
  - extrakcí kovového Ag zinkem z roztaveného olova
  - stříbro se zinkem tvoří směsné krystaly, které se vysráží na hladině roztaveného olova
  - zinek se ze směsných krystalů oddělí v peci ve směsi s boraxem a CaO
- ze zlata
  - roztavený kov se probublává Cl_2 za vzniku AgCl
  - srážení práškovým zinkem za vzniku AgZn a $ZnCl_2$

Výroba zlata

Zlato:

- měkký, kujný, ušlechtilý kov
- chemicky velmi odolný
- rozpustný v kyanidech, lučavce královské (HNO_3 s HCl) a rtuti
- výborný vodič tepla a elektrického proudu
- použití:
  - elektronika
  - šperky
  - bankovnictví
- v přírodě především jako ryzí kov
- extrakce roztokem kyanidů a následná redukce zinkem, či hliníkem (podobně jako stříbro)
- extrakce roztokem NaCl v přítomnosti Cl_2 a následná elektrolýza
- amalgámovým způsobem – rozpuštěním do rtuti a následným pražením amalgámu
  - rtuť se odpařovala
  - dnes se téměř nepoužívá kvůli vysoké ekologické zátěži

https://www.youtube.com/watch?v=MyOKNR1JCs0