

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

FAKULTA CHEMICKÉ TECHNOLOGIE

**TECHNOLOGIE KOVOVÝCH
MATERIÁLŮ**

Ing. Miroslav Beránek, CSc., Ing. Jitka Šebková, CSc.,

Ing. Miroslav Pedlík

SNTL

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

FAKULTA CHEMICKÉ TECHNOLOGIE

**TECHNOLOGIE KOVOVÝCH
MATERIÁLŮ**

Ing. Miroslav Beránek, CSc., Ing. Jitka Šebková, CSc.,

Ing. Miroslav Pedlík

Praha 1984

SNTL - Nakladatelství technické literatury

P ř e d m l u v a .

Skripta "Chemická technologie kovových materiálů" jsou učebnicí pro předmět stejného názvu, přednášený na katedře chemické technologie kovů a korozního inženýrství na VŠCHT.

Náplní předmětu je v podstatě chemická technologie výrob železných i neželezných kovů, která je zde podávána.

Skripta navazují obsahem na přednášky z teoretických základů metalurgických pochodů a souvisejí s dalšími předměty našeho oboru: Nauka o kovech, Fyzika kovů, Fyzikální metody zkoušení kovů, Korozní inženýrství.

Ve skriptech jsou souhrně vyloženy hlavní principy metalurgických procesů, bez podrobnějších technologických popisů.

Absolventům VŠCHT, kteří nastoupí do hutních závodů, VÚ, příp. hutní obchodní či správní administrativy, mají být skripta základní orientací, kterou si, dle svého pracovního zařazení, budou doplňovat dalším hlubším studiem odborné literatury knižní, časopisecké, chtějí-li se dobře uplatnit v tomto hutním a strojírenském průmyslu, tak jako řada jejich předchůdců. K nejstarším patří absolventi Královského českého stavovského technického učiliště v Praze, kde výroba železa byla přednášena v rámci "Praktické chemie" od roku 1806, potom oboru chemie Českého polytechnického ústavu v Praze, kde se od roku 1871 přednášelo "Hutnictví železa" a později na c. a k. České vysoké škole technické "Metalurgie železa" a Metalurgie neželezných kovů" a kde také již r.1908 prof. Wald přednášel první fyzikálně-chemické výklady metalurgických pochodů.

Naše učebnice je rozdělena do pěti částí. Prvá pojednává o surovinových zdrojích a úpravnictví, druhá souhrně o pyrometalurgických pochodech (Ing.Šebková). Třetí část obecně popisuje dnes stále více se uplatňující hydrometalurgické postupy. V další části jsou jednotlivě probrány výroby hlavních neželezných kovů a všech které se vyrábějí v ČSSR (Ing.Pedlík). Poslední část probírá metalurgii surového železa, oceli a feroslitin v celé šíři. Jsou uvedeny nové procesy a upozorněno na nové směry zejména ve výrobě oceli, hlavně z hlediska zvyšování výkonů, úspory energie a zlepšování kvality.

Pozornost je zde však věnována také klasickým technologiím, které jsou sice na trvalém ústupu, ale v našich hutích mají ještě převahu a naši absolventi se budou s nimi setkávat. (Ing.Beránek).

Obrázky a grafy nakreslila Jana Hellebrandová, již za tuto pomoc děkujeme. Velkým díkem jsme zavázáni i recensentům Ing.J.Stiebitzovi a Ing.Jar.Drašarovi, kteří věnovali posouzení skript mimořádnou pozornost a četnými návrhy a připomínkami nám pomohli zlepšit úroveň učebnice.

Závěrem předmluvy k této učebnici nechť je ještě připomínka první učebnice v Evropě, vydané latinsky v Bazileji r.1556, knihy jáchymovského lékaře Georgia Agricoly pojednávající o hornictví a hutnictví, o výrobě Au Ag Pb Cu Fe Sn Hg Sb Bi, která je významným svědectvím hutnické tradice v Čechách.

Stále stoupající počet obyvatel naší planety má dosáhnout z dnešních 4,5 miliardy lidí v roce 2000 již 6,5 miliard. Zároveň zvyšující se celková životní úroveň, zrychlující se oběh všech výrobků v oblasti průmyslu, dopravy, osobní potřeby lidí, kladou další požadavky na potřebu všech surovin a kovů, tedy oceli a NE kovů.

Nové odvětví v energetice, chemii, petrochemii, dopravě si vynucují nové náročnější výrobky z kovů. Technologická zlepšení dnes zaváděná jako je zcela plynulý hutní pochod budou kolem roku 2000 již zcela běžná. Budou podstatně chudší suroviny, složitějšího mineralogického charakteru, zpracovávané výrobními pochody méně náročnými na energii. Opatření na ochranu životního prostředí také značně ovlivní hutní technologie, neboť výroba kovů velmi nepříznivě ovlivňuje stav ovzduší a vod.

Rozvoj hutnictví železných i neželezných kovů nebude dále snižovat jen ke zvětšení výroby, nýbrž i k rozšíření sortimentu hutních výrobků k mechanizaci a automatizaci všech výrobních pochodů a k hospodárnějšímu a komplexnímu využití surovin a meziproduktů.

V Mendělejevově periodické soustavě prvků jsou všechny kovy uspořádány dle chemických vlastností. To ale nedává představu o použití a národohospodářském významu jednotlivých kovů.

Proto se časem vyvinulo různé rozdělení kovů, zejména z průmyslového hlediska. Největší skupinu vytváří vždy železo a jeho slitiny, někdy se do ní zařazují i feroslitiny.

Početná skupina neželezných kovů se dělí z různých hledisek, např. dle hustoty, teplot tavení, výrobních postupů, použití aj. do skupin, které však lze těžko přesněji ohraničit. Mnozí autoři metalurgií neřadí kovy do skupin, ale řadí je abecedně. V naší literatuře se uplatňuje dělení NEkovů dle teploty tání na:

1. Kovy s nízkou teplotou tání

- a) alkalické - Ni, Na, K, Rb, Cs - I.A
- b) ostatní - II.B - Zn, Cd, Hg; III.B - Ga, In, Tl; IV.B - Sn, Pb;
V.B - Sb, Bi
- c) lehké - II.A - Be, Mg, Ca, Sr, Ba; III.B - Al

2. Kovy se střední teplotou tání

- VII.A - Mn; VIII.A - Fe, Co, Ni; I.B - Cu

3. Kovy s vysokou teplotou tání (vyšší než Fe)

- IV.A - Ti, Zr, Hf; V.A - V, Nb, Ta, VI.A - Cr, Mo, W; VII.A - Re, Tc.

Zbývající kovy se dělí dle dalších hledisek na

- 4. ušlechtilé - VIII.A - Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; I.B - Ag, Au,
- 5. radioaktivní - Ra, Ac, Th, Po, U,
- 6. rozptýlené (stopové) - III.A - Sc, Y a kovy vzácných zemin (lantanidy)
- 7. polovodišové prvky - Si, Ge, As, Se, Te.

Některé kovy mají velký význam nejen ve formě kovové, ale i ve formě různých sloučenin, např. v keramice, sklářství, chemii a j.

Použití kovů je velmi rozsáhlé. Je to:

- výroba tvářených polotovarů, tvarových odlitků z kovů a hlavně z jejich slitin pro konstrukční účely,
- pro legování litin, ocelí a pro desoxidaci oceli,
- pro povrchové úpravy ocelí (Sn, Zn, Cd, Al, Cr, Ni aj.),
- jako redukovadlo při výrobě jiných kovů nebo feroslitin,
- v chemickém průmyslu (katalyzátory, pigmenty),
- pro svařování a pájení,
- pro zpracování práškovou metalurgií (ložiska, kontakty, slinuté karbidy).

Objem a struktura průmyslové výroby v ČSSR vyžadují značné množství NEkovů, i když se všemi prostředky prosazují zásady jejich hospodárného využití, vzhledem k tomu, že jen malou část jejich spotřeby kryjeme vlastní výrobou, většinu kovů musíme dovážet ze socialistických i kapitalistických států. Důležitou úlohu zde má hospodářská spolupráce zemí RVHP a SFRJ, z nichž se dovážejí různé kovy a jejich suroviny.

V ČSSR se kryje spotřeba domácí výrobou takto: Cu-22 %, Pb-32 %, Ni-18 %, Al-28 % a Sn-3 %. V dlouhodobé perspektivě je nutné počítat s dalším růstem spotřeby kovů v čsl.hospodářství.

Naše zdroje rud jsou velmi omezené a i při podstatném zvýšení těžby některých rud (Pb, Zn, Sn, Cu) bude nutno krýt stoupající spotřebu kovů jejich dovozem.

Současná světová výroba základních kovů je tato (v Mt za rok):

ocel-750, Al-16, Cu-10, Zn-6,5, Pb-5,0, Ni-0,75, Sn-0,25, W-0,05, Mo-0,11.

Z dalších důležitých kovů se ročně vyrábí: (v kt za rok)

Co-25, V-30, Sb-65, Cd-17, Bi-5, Be-4, Hg-10, Ti-53, U-50, Au-1,3, Ag-10, Pt-0,16 kt.

Podíl soc.zemí na světové výrobě:

Al-20 %, Al_2O_3 -17 %, Cu-22 %, Zn-24 %, Sn-16 % (i ČLR), Pb-26 %, Sb-31 % (i ČLR), Hg-43 %, Mg-23 %, Au-16 %, Ag-14 %, Pt-29 %.

Měď se vyrábí v ČSSR z domácích i dovážených koncentrátů v Kovohti Krompachy, olovo jen z Pb-odpadu (akk) v Kovohti Příbram, nikl z albánské Fe-Ni-rudy v Niklové huti Sereď, cín z odpadu pocínovaných plechů v Kovošrot Brno, zinek z odpadů v ZSNP v Ban.Bystrici, hliník z dovážených bauxitů z Madarska a Jugoslavie v ZSNP Žiar, rtuť se vyrábí v ŽRB Rudňany a antimon v ZSNP Vajsková.

Abychom mohli posoudit kovy dle jejich hospodářského významu, musíme srovnávat objem světové výroby a cenu kovů. Ceny na světových trzích značně kolísají. Pro představu uvádíme přibližné ceny z roku 1981:

Cu - 24 Kčs/kg	Ni - 87 Kčs/kg	As - 96 Kčs/kg
Pb - 10 -"-	Ag - 4.500 -"-	Sb - 37 -"-
Zn - 12 -"-	Au - 196.000 -"-	Cr - 114 -"-
Sn - 177 -"-	Pt - 200.000 -"-	In - 3.000 -"-
Al - 17 -"-	Pd - 40.000 -"-	Cd - 41 -"-

Co	-	583 Kčs/kg	U	-	1000 Kčs/kg	An	-	355 \$/tr.oz.
Mo	-	690 -"-	V	-	92 -"-	Pt	-	210 Lstr/tr.oz.
Nb	-	350 -"-	W	-	380 -"-			466 \$/tr.oz.
Ta	-	2000 -"-	Re	-	38.000 -"-	Sn	-	7 Lstr/kg
Hg	-	433 -"-	Rh	-	256.000 -"-			
Se	-	130 -"-						

Na světové výrobě všech kovů se podílí výroba oceli asi 95 %, výroba hlavních NEkovů Cu Pb Zn Al Mg asi 5 % a na zbývající technicky významné kovy připadá asi 0,4 % z celkové výroby.

V roce 1981 bylo na světě vyrobeno asi 682 mil.tun oceli, což si můžeme prostorově představit (při hust.oceli = 7,8) jako ležící čtyřboký hranol o základně 100 x 100 m a délce 8,74 km. Z toho připadá na ČSSR, při roční výrobě 15 mil.tun, délka asi 193 m. Korozí se zničí téměř dvojnásobek čsl.výroby oceli.

Celková výroba NEkovů vždy představovala jen malou část výroby techn.slitin a železa. I když výroba surového železa a oceli se děje různými pochody, je jejich počet podstatně nižší než-li při různorodějších způsobech výroby NEkovů. Surovinová základna NEkovů je mnohem rozmanitější, také chemickou povahou se jednotlivé kovy od sebe liší. Fyzikální vlastnosti NEkovů, zejména teplota tání leží v širokém rozmezí.

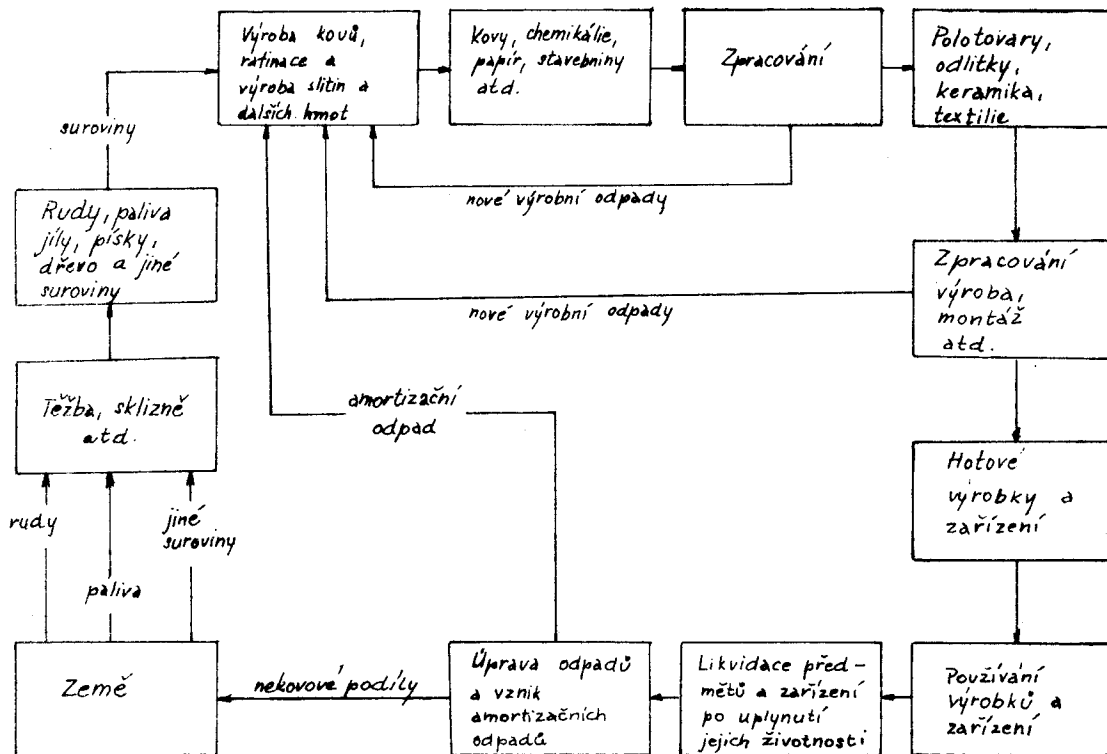
Technickými slitinami železa nazýváme souborně ocele tvářené i lité a různé druhy litin. Na rozdíl od jiných kovů, je výroba čistého železa s menším množstvím nečistot pod 0,1 % obtížná, případně i nákladná. Čisté železo však nemá technický význam, nabývá ho teprve přítomností některých prvků, hlavně uhlíku. Hutnictví železa se odlišuje od hutnictví NEkovů velmi výrazně tím, že volba postupu při redukci z rud má vliv na obsah těch prvků, které ovlivňují vlastnosti železa.

1. Surovinové zdroje

Nebývalý rozvoj všech odvětví těžkého a lehkého průmyslu, zrychlující se oběh všech výrobků v oblasti průmyslu, dopravy a osobní potřeby má za následek stále se zvyšující spotřebu kovových materiálů. Tím dochází k růstu objemu výroby jednotlivých kovů a slitin. Současně se však vyčerpávají na celém světě ložiska tradičně zpracovávaných kvalitních rud. Musí se proto těžit a zpracovávat stále chudší rudy a důsledně využívat všech druhů kovového odpadu jako významné součásti surovinové základny.

Základem výroby kovů jsou rudy, některé nerudné suroviny, hlavně paliva a přísady a všechny druhy odpadů, meziproductů a zůstatků z hutního průmyslu.

Na obr. 1.1. je znázorněno hrubé schéma oběhu surovin a kovů v oblasti těžby, výroby a zpracování kovů, dále v oblasti spotřeby a vracení kovů ve formě odpadů.



Obr. 1.1. Schéma oběhu surovin, kovů atd.

Stále nižší obsah kovů v těžených rudách nutí hledat technicky a ekonomicky schůdné cesty jejich zpracování. Využití nových způsobů úpravy rud umožňuje jak zpracování těchto chudých nerostných surovin, tak využití starého haldového odpadu, jehož zpracování bylo dříve neekonomické nebo neproveditelné. Staré haldy jsou často kvalitnější než některé dnes těžené rudy.

Protože rudy tvoří nejvýznamnější surovinu pro výrobu kovů, vrátíme se k nim podrobněji v následující kapitole.

Velmi důležitou surovinou pro výrobu kovů i slitin jsou všechny druhy odpadů, které obsahují železo a neželezné kovy. Roční přírůstky výroby neželezných kovů získaných zpracováním odpadu jsou často vyšší než roční přírůstky neželezných kovů získaných zpracováním rud. Význam železného odpadu pro výrobu oceli vynikne nejlépe ze zkušenosti, že více než dvě pětiny veškeré vyrobené oceli pochází z odpadu.

Kovový odpad se dělí podle nejrůznějších hledisek. Základní dělení je na železný odpad a odpad neželezných kovů. Toto rozdělení respektuje především nepoměrně větší množství železného odpadu, ale také to, že odpad technického železa se hutním zpracováním stává částí výrobku, t.j. oceli nebo litiny a zůstává převážně kovem prvního tavení. Neželezný odpad tvoří sice významnou součást surovinové základny pro výrobu neželezných kovů, avšak železný odpad z hlediska objemu a uplatnění při výrobě surového železa a hlavně oceli je několikanásobně významnější.

Železný odpad zahrnuje všechny druhy odpadu tvářené i lité oceli a šedé i kujné litiny. Získáváním neželezných kovů ze železného odpadu se dosáhne nejen výtěžku těchto kovů ale i vyčištění železného odpadu pro výrobu oceli. Dělení železného odpadu se provádí jak podle jeho použití např. k výrobě surového železa, litiny a různých druhů oceli, tak podle místa vzniku. Použití je dáno čistotou odpadu. Nejméně čistý odpad se zpracovává ve vysoké peci, kde je možno prakticky zpracovat jakýkoliv odpad. Největší nároky jsou kladeny na odpad, ze kterého se vyrábí ocel v elektrických pecích. Dělení podle místa vzniku je stejné jako u neželezných kovů.

Neželezný odpad zahrnuje odpady všech ostatních lehkých i těžkých kovů s výjimkou kovů drahých. Nejběžnější a nejjednodušší dělení neželezného odpadu je podle místa vzniku na

- vlastní cirkulační odpady (výrobní) v hutní výrobě. Jde o nejjakostnější druhy odpadů, které se zpracovávají přímo v hutních závodech.
- nové výrobní odpady (zpracovatelské), které vznikají u zpracovatelů polotovarů a odlitků. Jde o jakostní druhy odpadů, které se získávají od výrobců přes sběrné organizace (Kovošrot n.p.), kde se odpad upravuje a předává hutním závodům ke zpracování.
- amortizační odpady (spotřebitelské), vznikají při likvidaci vyřazených kovových předmětů, strojů a zařízení. Jedná se o horší druhy odpadů, které se třídí, upravují a předávají hutním závodům k výrobě kovů nebo slitin.

Odpady z nevýrobní sféry se vykupují přes Sběrné suroviny, kde se upravují, třídí a předávají podniku Kovošrot k další úpravě a distribuci.

Dokonale využití kovového odpadu předpokládá jeho urychlený oběh, řádné třídění, uskladnění a zpracování. Význam kovového odpadu jako suroviny pro výrobu kovů a slitin neustále roste. V důsledku stále se zrychlujícího oběhu zařízení

a výrobků se zvyšuje objem odpadu vzhledem k ručním surovinám. V odpadech jsou soustředěny nejen cenné kovy, ale i energie spotřebovaná při jejich výrobě z rud. Získávání kovů z odpadů je proti výrobě z rud energeticky levnější, dosahuje se až 80 % úspory energie a měrné investiční náklady činí jen 20 - 25 % investičních nákladů při výrobě z rud. Kromě toho klade zpracování kovového odpadu menší náročnost na pracovní síly a podstatně méně působí na zhoršování životního prostředí.

Ve vyspělých průmyslových státech s dobře organizovaným sběrem kovového odpadu se dosahuje těchto návratností neželezných kovů a ocelí: Cu 40 - 50 %, Pb 50 - 60 %, Zn 10 - 20 %, Al 30 - 35 % a ocel 55 - 60 %. Nízké procento návratnosti u zinku je způsobeno rostoucí výrobou pozinkovaných plechů, z nichž se zinek zpětně nezískává. To do jisté míry platí i o hliníku.

Důsledné hospodaření s kovovými odpady má velký význam pro ČSSR, protože v důsledku rozvinuté strojírenské a spotřební výroby máme vysokou spotřebu kovů ale chudou surovinovou základnu.

1.1 Úprava rud

Vzhledem k tomu, že jsme nuceni těžit a zpracovávat stále chudší rudy, které jsou většinou polykomponentní, musíme tyto rudy před jejich zhutněním podrobit úpravě, aby jejich zpracování v hutích bylo hospodárné. Použití nových úpravnických postupů umožňuje hospodárné využití i takových surovin, které se ještě nedávno považovaly za nezpracovatelné.

Zvýšené náklady na úpravnické postupy při zpracování rud s nízkou kovnatostí se vyrovnávají komplexním využitím rudy. Účelem úpravy tedy není jen získání kvalitního koncentráту hlavních složek rudy, ale i získání stopových prvků a popřípadě zužitkování odpadu jako např. stavebního materiálu. Ekonomické zpracování chudých rud je velmi významné právě pro naši surovinovou základnu, která je bohatá na chudé rudy. Pro ilustraci uvádíme hodnoty minimální kovnatosti některých rud těžených z domácích ložisek: antimonové rudy 1 - 3 % Sb, cínové rudy 0,2 - 0,4 % Sn, olovnaté rudy 1,5 - 3 % Pb, měděné rudy 0,4 - 1 % Cu.

Úprava rud se skládá z celé řady pochodů. Jsou to hlavně tyto procesy:

1. Mechanické rozpojování

- a) drcení
- b) mletí

2. Třídění

3. Obohacování

- a) fyzikálními způsoby
- b) fyzikálně-chemickými způsoby
- c) chemickými způsoby

Úprava rud závisí na jejich charakteru, fyzikálních a chemických vlastnostech, kovnatosti a na podmínkách dalšího zpracování. Způsoby úpravy musí být voleny tak, aby náklady na zhutnění těchto rud byly co nejnižší.

Veškerou vytěženou rudu, tzv. rubaninu musíme nejprve podrobit mechanickému rozpojování, kterým si upravíme kusovost rudy a připravíme ji k dalším postupům. Podle toho, zda rudu dále upravujeme nebo přímo zpracováváme v hutích, dělíme rudy na rudy upravitelné a neupravitelné.

Upravitelné rudy se za použití fyzikálních, fyzikálně-chemických nebo chemických způsobů úpravy obohacují a získávají se koncentráty, které se pak zpracovávají v hutích.

Neupravitelné rudy se podrobují přímému zpracování v hutích. Příkladem jsou bauxity nebo oxidické niklové rudy. U těchto rud se upravuje jen jejich kusovost.

1.1.1 Drcení a mletí

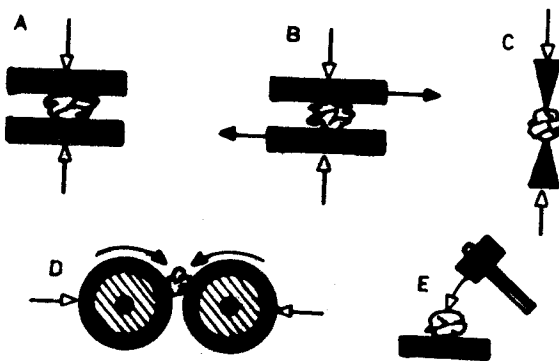
Drcení a mletí se souborně označuje názvem mechanické rozpojování. Cílem je jednak převést rudu na kusy požadované velikosti, jednak u jemně prorostlých rudnin od sebe oddělit jednotlivé minerály a tím umožnit jejich rozdělení a obohacení.

Zmenšit kusovost rudniny na požadovanou velikost nelze obvykle najednou, ale v několika stupních. Podle požadavků dalšího zpracování rudy buď drtíme nebo drtíme a meleme, chceme-li dosáhnout velmi jemné zrnitosti. Rozpojení rubaniny na větší zrno označujeme obvykle jako drcení a rozpojování v mlýnech na jemné zrno jako mletí. Toto označení není přesně vymezeno a proto mechanismy, kterými získáváme jemné zrno, ale které svou konstrukcí neodpovídají mlýnům, označujeme jako drtiče.

Při hrubém drcení získáváme kusovost od 50 do 100 mm, při středním drcení kusovost od 5 do 25 mm. Mletím se zmenšuje velikost až na 1 mm. Mletí pod 1 mm se nazývá jemné mletí a pod 0,074 mm až na velikost menší 1 μ ultrajemným mletím.

Drcení a mletí se provádí v drtičích a mlýnech. V těchto zařízeních se materiál rozpojuje různými způsoby: tlakem, ohybem, stříhem, rozmačkáváním, úderem, roztíráním, štěpením nebo kombinací těchto způsobů.

Základní způsoby drcení jsou schematicky znázorněny na obr. 1.2. Pro drcení nejtvrdějších materiálů se používá drcení rozmačkáváním mezi dvěma čelistmi, obr. 1.2A. Při drcení podle obr. 1.2B nastává kromě rozmačkávání současně rozemílání a roztírání zrněk. Rozpojování zrn tlakem klínů nebo hrotů je znázorněno na obr. 1.2C. Ve válcových drtičích, obr. 1.2D, jsou zrna vtlačována vlastní vahou mezi dva válce otáčející se proti sobě. Pro tvrdé, avšak křehké materiály je vhodné drcení úderem, obr. 1.2E.



Obr.1.2 Základní způsoby drcení

Drtiče a mlýny rozdělujeme podle způsobu práce do těchto skupin:

1. Čelistové drtiče
2. Kuželové drtiče
3. Válcové drtiče
4. Úderové drtiče
5. Mlýny

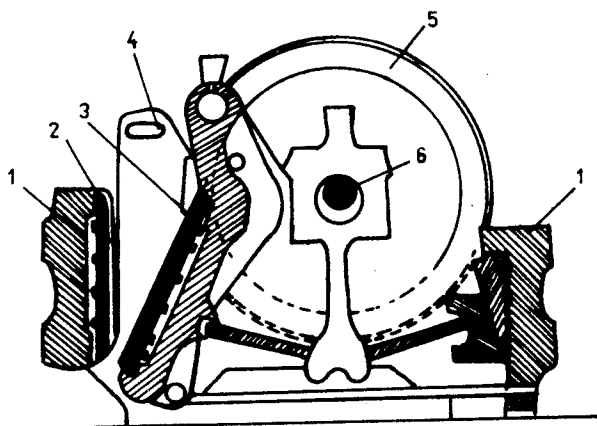
Drtiče a mlýny se kombinují se síťovými nebo hydraulickými třídíči (klasifikátory), kterými se odděluje dostatečně rozdrčený nebo rozemletý materiál od zrn větší velikosti. Materiál, který byl již rozpojen na požadovanou velikost je odváděn k další úpravě, nedostatečně rozemletá zrna se podrobují dodatečnému rozpojení.

1.1.1.1 Drtiče

Čelistové drtiče

K hrubému drcení a předdrcení se používá čelistových drtičů pracujících na principu rozmačkávání, obr. 1.2A. Jejich výhodou je poměrně jednoduchá konstrukce, snadná obsluha a údržba. Patří mezi nejrozšířenější drtiče. Jednotlivé typy užívajících drtičů se od sebe liší pohybem čelistí. Nejrozšířenější jsou tzv. dvojzvpěrné drtiče. Rudnina se přivádí horem a vypadáva spodem štěrbinou mezi čelistmi. Drtí se nárazově a vzniká velmi málo jemného podílu.

Dvojzvpěrný čelistový drtič je znázorněn na obr.1.3.



Obr. 1.3 Dvojzvpěrný čelistový drtič: 1-pevný ocelolitinový rám
2-pevná čelist
3-pohyblivá čelist
4-postranice
5-setrvačníky
6-výstředník

Jedna čelist 2 je pevně uložena v ocelolitinovém rámu 1, zatímco druhá čelist 3 je zavěšena shora a vykonává kývavý pohyb tak, že spodní hrana této čelisti se střídavě přibližuje a oddaluje od pevné čelisti. Nové konstrukce čelistových drtičů mají obě čelisti pohyblivé, rudnina se drtí nárazově a vzniká malé množství jemného podílu.

Kuželové drtiče

Pro hrubé, střední a jemné drcení se používá kuželových drtičů. Drcení rudniny je dosaženo otáčením excentricky umístěného vnitřního kuželu opatřeného žebry. Drtičí kužel se otáčí a postupně se přibližuje a oddaluje od drtičího pláště.

Na rozdíl od čelistových drtičů mají kuželové drtiče větší výkonnost, protože pracují nepřetržitě. Dále mají rovnoměrný a klidný chod, rozdrčené zrno je pravidelnější a dosahuje se menšího podílu prachu. Proto se kuželové drtiče pro hrubé drcení v poslední době používají v zahraničí místo drtičů čelistových.

Válcové drtiče

Pro střední a jemné drcení se používá válcových drtičů, ve kterých se rudnina drtí rozmačkáváním mezi dvěma vodorovnými válci, které se otáčejí proti sobě. Válce drtiče mohou být hladké nebo mohou mít různě tvarované výstupky a ostny. Protože tyto drtiče mají malý stupeň drcení a štěrbinou mezi válci propadávají i větší ploché kusy, jsou v současné době nahrazovány drtičí kuželovými.

Úderové drtiče

V poslední době se pro střední a jemné drcení stále více používá úderových drtičů, které se dělí na kladivové a odrazové (metací).

Kladivové drtiče se uplatňují při středním a jemném drcení. Drcení je zprostředkováno roztloukáním rudniny údery kladiv, která jsou pohyblivě uchycena na rychle se otáčejícím rotoru. Pod rotorem je rošt, který zadržuje nedostatečně rozdrčené kusy v drtičím prostoru.

Odrazové drtiče mají na rotoru připevněny masivní výměnné lišty, které velkou silou vrhají materiál na pancéřové vyložení. Materiál se drtí jak nárazy na rychle se otáčející lišty, tak nárazy na pancéřové vyložení drtiče.

Výhodou úderových drtičů je malá spotřeba energie a rovnoměrnost vzniklého produktu.

1.1.1.2. Mlýny

Mletí provádíme nejčastěji v kulových, tyčových a autogenních mlýnech. Pro použití moderních způsobů rozdrůžování rud stejně jako pro použití nových hutnických technologií (cyklové tavení, hydrometalurgické pochody, apod.) je úprava rud a koncentrátů mletím nezbytná.

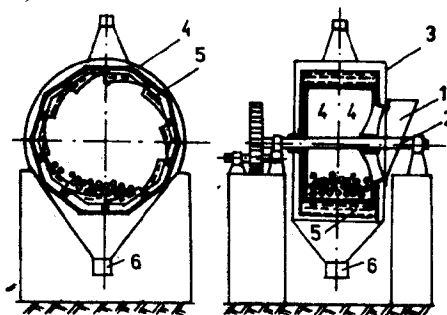
Mletí se provádí buď za sucha nebo za mokra. Vlastní rozpojování materiálu se uskutečňuje tělesy, která jsou při otáčení mlýnů vynášena do určité výše, odkud přepadají a tím drtí materiál. Současně dochází k otěru částic rudy o sebe nebo o vyložení mlýnů a tím dochází k jemnému roztírání rozdrčeného materiálu.

Mlecími tělesy jsou nejčastěji u kulových mlýnů ocelové nebo litinové koule, u tyčových mlýnů ocelové tyče. U autogenních mlýnů se nepoužívají mlecí tělesa a mletí se děje kusy předdrcené rudy. Mlýny se uvnitř vykládají vysocepevnými deskami s různě tvarovanými lištami. Při mletí je důležité správně zvolit a udržovat frekvenci otáčení. Počet otáček bubnu musí být tak velký, aby koule byly unášeny dostatečně vysoko, protože padavá výška koulí je jedním z rozhodujících činitelů, majících vliv na účinnost mletí.

Podle vnějšího tvaru dělíme mlýny na bubnové, rourové, kuželové a autogenní.

Schema kulového bubnového mlýnu je na obr. 1.4.

Vynášení produktu ze suchých mlýnů se děje proudem vzduchu. Větší částice se po roztržení vracejí k přemílání a částice vhodné velikosti se zachycují v cyklónech. Vzhledem k tomu, že na mletí za mokra se spotřebuje méně energie, meleme na mokré cestě všude tam, kde nepotřebujeme pro další postup bezpodmínečně suchý materiál. Oddělení větších částic se pak provádí na klasifikátorech nebo v hydrocyklónech.



Obr.1.4 Bubnový kulový mlýn:

1-násypka, 2-hřídel, 3-kryt,
4-bubny, 5-síta, 6-výpust

1.1.2 Třídění

Po drcení a mletí vždy následuje třídění. Při třídění se rozděljuje materiál na třídy podle zrnitosti, přičemž se odděluje i prachový podíl. Třídění se provádí buď podle velikosti zrna, v tomto případě se používá roštů nebo sít, nebo můžeme třidit na základě rozdílných pádových rychlostí různě velkých a těžkých zrn v určitém prostředí. Třídění může být buď pochodem hlavním nebo pomocným. Pomocným pochodem je např. při drcení nebo mletí v uzavřeném okruhu.

Třídění podle velikosti zrna se provádí na roštích a sítích. K třídění hrubozrnného materiálu se používají rošty, které mohou být konstruovány jako rošty pevné nebo pohyblivé. Pevné rošty jsou nejjednodušší třídící zařízení. Volnou propadovou plochu tvoří mezery mezi jednotlivými roštnicemi, které jsou tvořeny spojením řady pohyblivých tyčí. Výhodou pevných roštů je jejich jednoduchá konstrukce a nízké investiční a provozní náklady. Nevýhodou je malá účinnost, časté zanesení roštu a značná stavební výška.

K třídění materiálu po hrubém a jemném drcení se používají síťové třídící. Síť mají otvory čtvercového, obdélníkového nebo kruhového tvaru. Největší přesnosti třídění se dosahuje u kruhových otvorů. Pro jemné třídění se používají síť z drátěného pletiva², pro hrubé třídění síť plechová nebo pryžová.

Třídění na síťových třídících se provádí za sucha nebo za mokra. Při třídění za sucha je někdy nutné vlhký materiál předsušit. Třídění na více frakcí se provádí buď od malého zrna k velkému při umístění sít za sebou, nebo od velkého zrna k malému při umístění sít nad sebou. Produkt tvořený většími zrny než jsou otvory síť se nazývá nadsítné, produkt, který prošel sítí, nazýváme podsítné. Jako pro-

padová plocha síta je označena součtová plocha všech otvorů síta, vztažená k celkové ploše síta a vyjádřená v procentech.

Podle způsobu práce se dělí sítové tříděče na pevné a pohyblivé, podle tvaru na ploché a bubnové. Pevné tříděče jsou ploché, musí mít minimální sklon 40° a rudnina se na nich pohybuje vlastní vahou.

Pohyblivá síta jsou nejčastěji vibrační, méně rotační. Vibrační síta jsou plochá a v jednom rámu může být rovnoběžně nad sebou umístěno pod mírným sklonem více sít různé hustoty. Vibrační pohyb rámu se síty je buď mechanický nebo elektromagnetický. Rotační tříděče jsou buď bubnové nebo válcové s mírně skloněným nebo kónickým sítem, nebo s více síty uloženými v několika soustředných vrstvách. Nejjemnější síto je vždy na vnějším povrchu a materiál se přivádí do středu.

Pro třídění jemných materiálů mletých za mokra se používají klasifikátory. Třídění zde probíhá ve vodním proudu na základě toho, že větší a těžší částice se usazují rychleji než menší a lehčí. Klasifikátor je v podstatě hluboký žlab se skloněným dnem. Rmut ze mlýna smíchaný v určitém poměru s vodou se přivádí do klasifikátoru asi v jedné třetině u přepadového konce. Za dobu průchodu se hrubé částičky (tzv. hrubý podíl) usazují na dně, odkud se vynášejí a vracejí zpět do mlýna. Jemný podíl odtéká ven přepadem. Požadovaná zrnitost jemného podílu se upravuje dobou průtoku rmutu a změnou jeho hustoty nebo viskozity.

Klasifikátory se dělí podle způsobu vynášení hrubého podílu (ruční a mechanické). Zvláštní modifikací klasifikátoru je klasifikátor spirálovitý, kde se hrubý podíl vynášejí otáčejícími se spirálami.

K třídění se dále využívají hydrocyklony. V těchto zařízeních, které se používají jinak pro rozduřování a budou popsány v další kapitole, se pro třídění zrn podle velikosti a hustoty využívá odstředivé síly.

Při suchém mletí se třídění jemných částí provádí ve vzdušných třídících a systémech odlučovacích cyklónů. Třídění zde probíhá na stejném principu jako v klasifikátorech a hydrocyklonech, ale tříděné části jsou unášeny místo vodním proudem proudem vzduchu.

Obhacování rud

Většina dnes těžených rudnin je tak chudá, že by se jejich přímé zpracování v hutích nevyplatilo. Pro získání užitkových nerostů by bylo třeba zpracovat velké množství surovin, vzrostly by náklady na přepravu jalových složek, které v některých těžených neželezných rudách činí více než 95 %, samozřejmě náklady na energie atd.

Některé typy rud lze před vlastním zpracováním poměrně snadno úpravou obohatit a získat koncentráty s desetinásobným až stonásobným množstvím kovu proti původnímu stavu. Upravené rudy se shutňují mnohem produktivněji a celkově ekonomičtěji. Kromě snížení obsahu jaloviny je pro zpracování upravených rud přísnivé i to, že se u nich odstranily škodlivé příměsi. Kromě toho by byly některé těžené rudy bez předchozího obohacení v hutích nezpracovatelné.

Obhacování jsou podrobovány rozdrčené a rozemleté rudy. Mletí musí být tím jemnější, čím jsou rudné minerály v hornině jemnější prorostlé. Vyskytují-li se v rudě současně rudná zrna větších i menších rozměrů, provádíme mletí a rozduřování postupně.

Obohacování rud resp. výroba koncentrátů se děje rozduřováním rozdrčené a rozemleté rudy. Rozduřování je nejdůležitějším pochodem úpravy rud. Při rozduřování se odděluje ruda od jaloviny. Užitečné složky se převádějí do koncentrátu a jalovina do odpadu. Toto dělení je však možné jen tehdy, že existuje alespoň jedna rozdílná vlastnost rudy a jaloviny, které se využije při dělení.

Při rozduřování polymetalických rud můžeme vyrobit podle charakteru rudy a použitých způsobů rozduřování několik koncentrátů, tzv. selektivních koncentrátů nebo jediný koncentrát, tzv. kolektivní koncentrát.

Způsoby rozduřování dělíme na

1. způsoby fyzikální
2. způsoby fyzikálně-chemické
3. způsoby chemické

Jednotlivé způsoby volíme podle toho, jakých vlastností rubaniny můžeme k rozduřování použít.

1.1.2.1 Fyzikální způsoby rozduřování

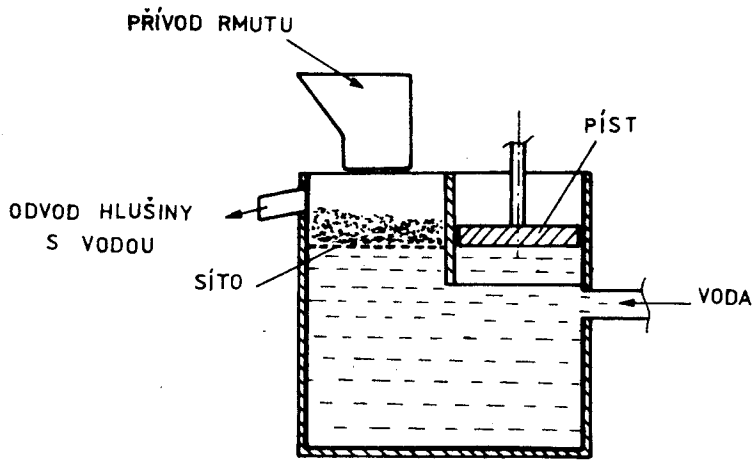
Nejstarší a nejjednodušší způsob je ruční vybírání, kdy na základě různých vlastností jaloviny a rudy (barva, lesk, atd.) je ručně z rozdrčeného nerostu vybírána ruda či jalovina. Rubanina je obvykle umístěna v jedné vrstvě na pásu, který se pomalu pohybuje.

Někdy se, jak je tomu např. u třídění uranových rud, nahrazuje ruční vybírání automaticky pracujícím zařízením (pomocí tlakového vzduchu).

Před úpravou některých rud, např. rud manganových, železných, chromových, se zařazuje promývání, jehož účelem je odstranění hlinitých příměsí.

Gravitační úprava je založena na využívání rozdílných hustot složek upravovaných surovin. Většinou se provádí v kapalném prostředí, ve vodě nebo různých suspenzích, výjimečně v proudu vzduchu. Při rozduřování vznikají dva produkty, lehčí plave na hladině, těžší klesá ke dnu. Výhodou gravitační úpravy je, že nevyžaduje přesné předtřídění rudniny a dají se upravovat i velké kusy.

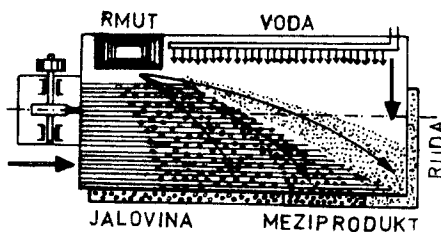
Rozduřování rudy a hlušiny ve vodním prostředí se provádí buď na sazečkách, splavech, hydrocyklonech nebo Humpreyových spirálách. Na sazečkách se rozduřuje ve svislém, střídavě stoupajícím a klesajícím vodním proudu. Rozdíl specifických hmotností rozduřovaného materiálu má být nejméně 1 g/cm^3 . Materiál přicházející na sazečky je předtříděn podle velikosti zrna. Používané typy sazeček se liší podle upevnění sít a podle druhu pohybu vody v sazečce. Těžší zrna (ruda) se ukládají na síta. Nad nimi se vrství lehčí podíly jaloviny a meziprodukty. Jednotlivé produkty se plynule podle typu používaných sazeček odstraňují. Sazečky mají obecně malou spotřebu energie, ale značnou spotřebu vody. Hodí se pro rozduřování rud v zrnitosti větší než 1-2 mm. Obecné schéma sazečky je na obr. 1.5.



Obr. 1.5 Schema sazečky

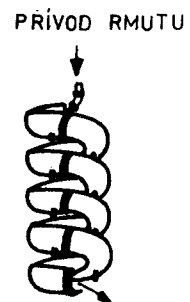
Rozdružování na splavech se používá pro mleté materiály o zrnitosti pod 1 mm. Někdy předchází rozdružení na sazečkách. Splavy, obr.1.6 jsou tvořeny obdélníkovými deskami s podélně drážkovaným povrchem. V příčném směru jsou mírně skloněny a v podélném směru vykonávají kmitavý pohyb. Rmut se nepřetržitě přivádí na splavovou desku rozvodkou umístěnou v rohu desky. Vrstva rmutu je velice tenká. Proudící voda unáší částice v příčném směru a kmitavý pohyb desky je strhává ve směru podélném. U těžších součástek se uplatňuje více pohyb v podélném směru, zatímco lehké součástky jsou vodou odplavovány příčně. Jednotlivé složky rmutu se tak postupně koncentrují v určitých pásmech splavu, odkud se sbírají nebo odvádějí.

- 1 - splavová deska
- 2 - přívodní žlábek
- 3 - drážkování
- 4 - natřásací mechanismus



Obr.1.6 Splav

Zvláštním druhem splavu je Humpreyova spirála, obr.1.7, která využívá pro rozdružování odstředivé síly. Je to v podstatě žlab ve tvaru spirály o 3-5 závitů. Rmut přichází do spirály shora, protéká v tenké vrstvě spirálou a spodem odchází. Koncentrát se vynáší ze spirály otvory pomocí nastavitelných nožů, hlušina se odvádí na konci spirály. Zařízení, které využívá k rozdružení gravitační a odstředivé síly a tření, je jednoduché, má velký výkon a je vhodné pro zpracování rud o velikosti zrna 2 - 0,05 mm.



Obr. 1.7
Humpreyova spirála

Místo splavů se v poslední době používá hydrocyklonů. Jsou to kuželové nádoby, do kterých se pod tlakem tangenciálně přivádí rmut. Hrubé těžší zrno je odváděno ze spodku nádoby výpustným otvorem, jemnější, lehčí podíly se odvádí horem přepadovou trubkou.

Rozdružování v těžkých skupenstvích spočívá v tom, že rozdružovaná rubanina prochází kapalným prostředím vysoké měrné váhy, v němž těžké rudné složky klesají ke dnu a lehčí hlušiny jsou vynášeny na hladinu těžké suspenze.

V rudném úpravnictví se jako kapalné prostředí používají suspenze z např. mletého barytu, ferrosilicia, magnetitu apod., ve kterých se vytváří při rozdružování ostré rozhraní mezi hlušinou a rudnými nerosty.

Magnetické rozdružování

Magnetické rozdružování je omezeno na malý počet užitkových nerostů. V největší míře se uplatňuje při rozdružování železných rud, ale dá se použít i k rozdružování jiných surovin jako např. rudy, obsahující Sn a W.

Je založeno na rozdílné magnetické susceptibilitě nebo magnetické permeabilitě rozdružovaného materiálu. Provádí se jak za sucha tak za mokra. Při tomto způsobu úpravy prochází rozpojená ruda magnetickým polem, v němž se k elektromagnetům přitahují magnetické podíly v rudnině nebo ve rmutu, zatímco průchod hlušiny není ovlivněn. Tím se docílí rozdružení a obohacení rudy.

1.1.2.2 Fyzikálně-chemické způsoby rozdružování

Do této skupiny pochodů patří téměř výhradně flotace. Základem flotace je rozdružování na základě rozdílné smáčitelnosti povrchů jednotlivých materiálů vodou. Obecně platí, že rudné částice jsou vodou špatně smáčitelné - hydrofobní, zatímco částice jaloviny jsou dobře smáčitelné - hydrofilní. Přidáním vhodných flotačních přísad se rozdíly v těchto vlastnostech zvětšují.

Proces flotace probíhá v podstatě takto.

Flotační rmut (jemně rozemletá ruda smíchaná s přebytkem rudy) je před vstupem do flotačního zařízení, obr.1.7, promíchán s flotačními přísadami. Ve flotátorech je rmut intenzivně provzdušňován. Na bublinkách vzduchu ulpívají rudné částice rmutu, které jsou vodou nesmáčitelné a jsou těmito bublinkami vynášeny na povrch suspenze do pěny. Částice jaloviny, které se vodou velice dobře smáčejí, klesají ke dnu.

Rozhodujícím činitelem ve flotačním procesu jsou flotační přísady. Podle působnosti je dělíme do tří hlavních skupin:

- přísady sběrné - sběrače
- přísady zpěňovací - pěniče
- přísady měnící flotační vlastnosti rmutu:
 - potlačující (depresory)
 - oživující (aktivátory)
 - modifikující

Sběrače tvoří na plavitelných zrnkách rudných minerálů jemný povlak, který snižuje jejich smáčitelnost, tím se zlepšuje nebo dokonce vyvolává flotační schopnost. Sběrače se přidávají obvykle k mleté rudě již v kulovém mlýnu. Jako sběračů se používá např. destilačních produktů dehtů a mastných kyselin, olejové kyseliny,

solí kyseliny karbonové atd. Po přidání sběračů následuje přidání pěničů a to bezprostředně před rozdrůžováním.

Pěniče se mísí snadno s vodou. Snižují rozdíl povrchového napětí mezi vodou a vzduchovými bublinkami a tvoří pružnou stálou pěnu na povrchu rmutu, která je natolik únosná, že zadrží vyflotovaná nesmáčitelná zrnka rudy. Ve funkci pěničů se používají různé oleje z kamenouhelného dehtu, eterické oleje, silice, xylonel atd.

Přísad měnících flotační vlastnosti rmutu se používá při flotaci nerostů příbuzných chemickým složením i schopností reagovat se sběrači. Funkce těchto přísad spočívá v tom, že potlačuje (působení depresorů) flotovatelnost jednoho minerálu, kdežto druhý minerál je flotován a odchází do pěny. V druhé fázi flotace je flotovatelnost (působením aktivátorů) potlačovaného minerálu obnovena, takže v této fázi přechází do pěny a odděluje se od neflotující jaloviny.

Jako depresorů se často používá např. kyanatanu sodného nebo draselného, chromanu draselného, hydroxidu vápenatého apod.

K nejdůležitějším aktivátorům patří síran meďnatý nebo sulfid sodný.

Na flotovatelnost některých látek má také vliv pH prostředí.

Flotace probíhá ve flotačních zařízeních, tzv. flotátorech. Na obr.1.8 je uveden mechanický a pneumatický flotátor.

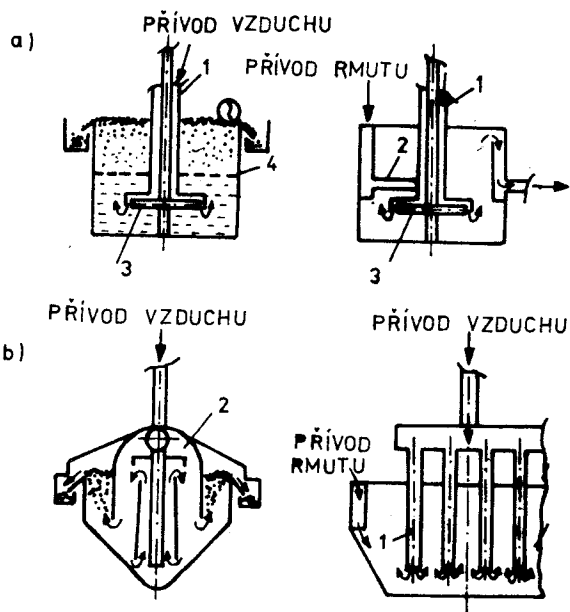
a) mechanický flotátor:

- 1-přívodní trubka
- 2-přívod rmutu
- 3-míchadlo
- 4-uklidňující rošt

b) pneumatický flotátor:

- 1-přívod rmutu
- 2-provzdušňovací prostor

U mechanického flotátoru se přivádí rmut trubkou 2 k míchadlu 3 a současně dochází k nasávání vzduchu. Rmut promíšený bublinkami vzduchu stoupá do vlastního flotačního prostoru, který je nad uklidňujícím roštem a dále postupuje přes jízek do další komory. Pěna je z povrchu rmutu odstraňována stěračem.



Obr.1.8 Běžná flotační zařízení

U pneumatického flotátoru se rmut přivádí nepřetržitě do dřevěné vany flotátoru jedním z čel. Vzduch se do něho navádí trubkami, které jsou uloženy mezi podélnými přepážkami provzdušňovacího prostoru 2. Přepážky oddělují tento prostor od prostoru, kde se v klidu odděluje pěna.

Flotace umožňuje výrobu selektivních i kolektivních koncentrátů. Kolektivní koncentráty je možno zpracovat buď přímo metalurgickými pochody nebo je rozdělit na koncentráty selektivní další flotací.

Jak kolektivní, tak hlavně selektivní flotace nabývá v moderním úpravnictví stále většího významu zejména při zpracování chudých rud, protože umožňuje úpravu jemně vtroušené rudy a rudy obsahující větší počet užitkových nerostů. Některá ložiska chudých, jemně prorostlých a vtroušených rud nebylo možno před objevením flotace vůbec zpracovávat. Největší převrat způsobila flotace, která byla objevena začátkem tohoto století, při úpravě polymetalických rud. Při použití starších způsobů úpravy před zavedením flotace se někdy stávalo, že oddělení různých složek nebylo možné, takže se z rudy získal jen jediný kov a ostatní často velmi cenné složky přecházely do ztrát.

Flotace též umožňuje přepracovat staré úpravenské odvaly. Používá se i pro úpravu různých hutních meziproductů, např. při dělení Ca-Ni kamínku.

Flotace se často kombinuje s jinými způsoby rozdělování.

1.1.2.3 Chemické způsoby rozdělování

K chemickým způsobům rozdělování patří procesy spojené s tepelnou úpravou rud. Kromě aglomerace, briketování a peletizace sem řadíme různé druhy pražení (oxidační, sulfatační, redukční, chloridové) často ve spojení s loužením (vodným, alkalickým, kyselým), kalcinací atd.

Vzhledem k tomu, že je někdy obtížné najít dělítko mezi úpravou rudy a vlastní výrobou kovů, zařazují se obvykle pražné pochody (pražení a technické rozklady) mezi výrobní postupy a jsou popsány dále v kap. 2.1.

Do chemických úprav dále patří tavení (zejména alkalické s louhy nebo alkalickými uhličitany) s opětovým loužením, amalgamací a kyanizací. Poslední uvedené postupy se však používají prakticky jen pro úpravu zlatonosných rud.

1.1.3 Zkusování materiálu

Jemnozrnné materiály, které se dále zpracovávají žárově, zejména v šachtových pecích nebo hydrometalurgicky perkolačním loužením, je nutno zkusovat. To se provádí briketací, peletizací nebo aglomerací.

Briketování

Při briketování nastává stmelení drobných rudných zrněk působením tlaku lisu v pravidelné geometrické tvary volené s ohledem na lisovací techniku a další použití. Velikost briket závisí na tom, jakým způsobem mají být zhutněny.

Briketování se provádí mnoha technologiemi na různých briketovacích zařízeních. Buď se používají pojiva (organická nebo anorganická), nebo se vsázka jen vlhčí. Nyní se k výrobě briket používá většinou válcových briketovacích lisů.

Briketování bylo dříve poměrně rozšířeno, v současné době, vzhledem k tomu, že se jedná o nákladnou a pracnou operaci, je na ústupu, používá se jen v nejnějnějších případech a je nahrazováno peletizací. Předností briketování je, že nedochází ke zvýšení obsahu struskotvorných látek o popel z paliva, jak je tomu u aglomerace.

Kromě rud a koncentrátů se briketují jemné odpady vznikající při zpracování kovů, vysokopešní prach, prach z konvertorů, kyzové výpalky atd.

Peletizace

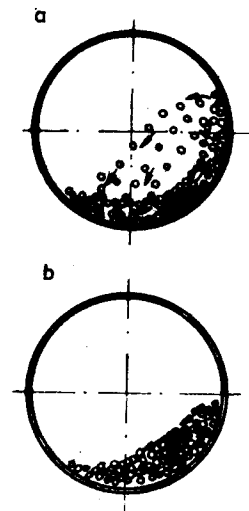
Peletizace neboli sbalkování je pochod, při kterém dochází ke zkusování materiálu. Materiál, vhodně vlhčené jemné rudy nebo koncentráty někdy smíchané s vhodnými pojivy, se zpracovává převalováním v bubnových nebo nyní převážně v talířových peletizačních zařízeních na kuličky o průměru až 20 mm, tzv. pelety (sbalky).

Schema peletizace je ukázáno na obr. 1.9

- a - příliš velká rychlost
- b - správná rychlost

Výroba pelet se skládá z výroby vlhkých pelet a z jejich následujícího zpevnění. Zpevnění lze uskutečnit buď za pomoci přísad pouhým sušením na vzduchu, dále sušením za vyšších teplot v proudu spalin nebo vypálením při vysoké teplotě.

U velmi jemných materiálů se někdy používá peletizace před aglomerací.



Obr.1.9 Schema peletizace

Aglomerace

Aglomerace je tepelně chemický pochod, při kterém dochází na hranicích drobných zrn rudy ke spečení. Získaný kusový produkt se nazývá spečenec neboli aglomerát.

Podle charakteru zpracovávaného materiálu probíhají při aglomeraci různé chemické reakce, kterými se příznivě mění složení aglomerátu.

Při aglomeraci sulfidických materiálů dochází ke spékání vlivem vysoké teploty, vzniklé spalováním síry. Při aglomeraci rud oxidických, např. rud železných a železnorudných koncentrátů se musí do aglomerační směsi přidávat palivo.

Podmínkou, aby se materiál spekl, je jeho zahřátí na teplotu blízko bodu měknutí, kdy vzniká polotěstovitá hmota. Částičky rudy se spojují dohromady a přitom vznikají prostorné póry. Účinné spékání je možné jen na roštu, kde vsázkou prochází nasávaný vzduch, potřebný ke spálení paliva nebo síry. Uvolněným teplem měknou zrnka rudy na svém povrchu, takže se slepují a hranice mezi zrnky mizí. Vznikající aglomerát je pevný a pórovitý. Průběh spékání je rychlý. Pochod nesmí trvat příliš dlouho, protože by se vytvořila neprostupná vrstva roztaveného aglomerátu.

Paliva musí být přidáno do směsi právě tolik, aby bylo zaručeno dosažení teploty potřebné k redukci a spékání, ale aby nedošlo k nadbytečné redukci a roztavení směsi. U rud obsahujících síru musí být zachován požadovaný obsah síry pro další zpracování. Vsázka, která se vždy skládá z různých materiálů, se musí pečlivě namíchat, aby byla co nejvíce propustná pro plyny.

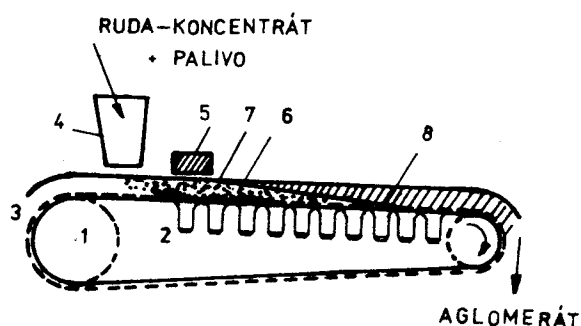
Přípustný výchozí obsah síry ve vsázce bývá řádově 6 až 8 % podle složení vsázky (obsahu olova, zinku). Koncentráty, které mají větší obsah síry, se musí před spékáním pražit. Někdy se materiál spéká dvakrát - poprvé rychle za účelem snížení převodního obsahu síry, druhé spékání je normální. Obsah síry se dá také zmenšit přísadou drobného vratného materiálu.

Vsázka pro aglomeraci se skládá z hlavní kovonosné suroviny (rudy nebo koncentráty), vratného materiálu, různých odpadů a meziproductů (popely, polétavé prachy, kaly atd.) a z přísad, majících příznivý vliv na průběh spékání i další hutnické operace (vápenec, kyzové výpalky, písek, atd.). Dodají-li se přísady v poměru vhodném pro průběh tavicího pochodu, mluvíme o samohutném aglomerátu.

V současné době ovládl proces spékání Dwight-Lloydův spékací aglomerační pás, ze kterého se vyvinuly dvě varianty. Je to spékání s prosávkou vzduchu a spékání s jeho protlačováním. Na obr. 1.10 je schema aglomeračního pásu s prosáváním vzduchu.

Spékání s prosáváním vzduchu záleží v tom, že se na podložku z drobného vratného aglomerátu rovnoměrně rozloží aglomerační směs a průchodem zapalovací komorou se na povrchu zapálí. Během posunu pásu se vsázkou stejnoměrně prosává vzduch.

Tlakové spékání se liší od předchozího tím, že se na rošt nejprve ukládá tenká vrstva aglomerační směsi, která je za současného prosávání vzduchu zapalována. Teprve pak se na hořící vrstvu ukládá vlastní vsázka. Od tohoto okamžiku se oběma vrstvami protlačuje vzduch, takže celá vrstva prohořívá směrem nahoru. Tento způsob aglomerace je významný zejména pro spékání olověných koncentrátů.



Obr.1.10 Schema aglomeračního pásu

- 1-aglomerační pás, 2-odsávací komory,
- 3-rošty spékacích vozů,
- 4-vsázkový zásobník,
- 5-zapalovací komora,
- 6-vsázka
- 7-pásno spékání
- 8-aglomerát

2. ZÁSADY VÝROBY KOVŮ

Rudy, či rudné koncentráty, ze kterých se v metalurgických závodech vyrábějí kovy, obsahují tyto kovy vázané v různých druzích nerostů. Nejrozšířenější formou výskytu kovů v přírodě jsou sulfidy, oxidy, event. hydroxidy a méně již jiné sloučeniny. V tab. 2.1 je uveden přehled sloučenin, ve kterých se jednotlivé kovy nacházejí v přírodě.

Tabulka 2.1 Přehled minerálů, ve kterých se nacházejí kovy v přírodě.

Kov	Prvek	Oxidy, hydroxidy	Sulfidy	Arsenidy	Antimonidy	Chloridy	Uhlíkaty	Sírany	Křemičitany	Teluridy	Jiné minerálo- gické formy
Cu	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Pb			+		+	+	+	+			
Zn		+	+				+		+		
Cd			+				+				
Ni		+	+	+	+				+		
Co		+	+	+							
Sn		+	+								
Sb		+	+								
Bi	+	+	+				+				
Mn		+					+		+		
Cr		+							+		
V		+	+			+			+		
Hg	+		+		+						
Fe		+	+				+		+		
Si		+							+		
W		+									
Mo		+	+								
Au	+									+	
Ag	+		+	+	+						
Pt			+	+	+						1)
Al		+							+		
Mg		+				+	+				
Ti		+							+		
Ga			+								2)
Ge			+								
As			+								
Se											3)
Te											4)
Nb, Ta											5)
Zr, Hf		+							+		

- 1) Slitiny Pt a kovů skupiny Pt s Fe, Au, Cu a Ni.
- 2) Nahrazuje v krystalové mřížce Al v bauxitech a Zn v ZnS.
- 3) Jako selenidy Cu, Pb, Ag, As a Bi obsažen v minerálech Cu a v pyritech, kde v mřížce nahrazuje S.
- 4) Telurid Au.
- 5) Niobičnany a tantaličnany.

Postupy, které se používají při výrobě kovů, jsou určovány celou řadou faktorů. Je to především: mineralogický charakter hlavního kovu i kovů a prvků doprovodných, požadavky na čistotu vyráběných kovů a snaha využít všech cenných složek zpracovávaných surovin.

Podle podmínek, za kterých se uskutečňují reakce vedoucí k získání kovů, se hutnictví neželezných kovů dělí na dvě velké skupiny pochodů a to na

- žárové (pyrometalurgické) způsoby výroby kovů
- mokré (hydrometalurgické) způsoby výroby kovů.

Řada technologií výroby neželezných kovů je kombinací pyro a hydrometalurgických pochodů. Tak např. při výrobě zinku mokrou cestou se zinkové koncentráty nejprve praží a pak se praženec dále zpracovává jen hydrometalurgicky. Nebo naopak se hydrometalurgické pochody zařazují doprostřed žárových pochodů nebo se koncentrát získaný na mokré cestě zpracovává žárově. Konečně jako finální krok při pyrometalurgické výrobě většiny kovů se zařazuje jejich rafinace elektrolýzou z vodných roztoků.

Ve srovnání s výrobou železa a oceli, kde se uplatňují jen pyrometalurgické pochody a surové železo se převážně vyrábí redukcí oxidické vsázky koksem ve vysoké peci, jsou technologické postupy při výrobě neželezných kovů vlivem různorodějších surovin mnohem rozmanitější.

Ve výrobě neželezných stále převažují pyrometalurgické pochody. Hydrometalurgické pochody jsou do výroby zaváděny nověji. Jejich značné rozšíření v posledních dvaceti letech je dáno nejen nutností zpracovávat stále chudší rudy polymetalického charakteru, které nelze dobře obohacovat na koncentráty, ale i tím, že při výrobě kovů na mokré cestě je získáme velice čisté, často se nemusí dále rafinovat a komplexně využijeme i ostatní doprovodní prvky. Kromě toho hydrometalurgické provozy znečišťují daleko méně ovzduší než provozy pyrometalurgické a jsou investičně daleko méně náročné.

Pyrometalurgické pochody jsou vhodné zejména pro zpracování větších množství surovin o vyšších kovnatostech a pokud možno jednoduššího mineralogického charakteru. V současné době se žárově vyrábí 70 - 80 % veškeré světové produkce neželezných kovů.

Při výrobě kovů pyrometalurgickými postupy mohou probíhat nejrůznější reakce, které závisí nejen na charakteru chemických sloučenin, ve kterých jsou kovy obsaženy v rudách či koncentrátech, ale i na obsahu nečistot a složení hlušiny. Přesto můžeme celý výrobní pochod rozdělit na tyto dílčí operace:

- příprava surovin, přísad a paliv
- koncentrační tavení kovů
- rafinace surových kovů
- finální operace při výrobě kovů

Jednotlivé výrobní postupy vyžadují nejvhodnější přípravu zpracovávaných surovin, odpadů a meziproduktů, které vznikají při výrobě nebo se získávají zvenčí. Sem patří např. sušení, zkusování vsázky a pochody, kterými se mění chemické složení vsázky jako je pražení a kalcinace. Pražením se zpracovávají sulfidické a chudé oxidické rudy na lépe zpracovatelné kovové sloučeniny.

Praží se např. sulfidické rudy obsahující Cu, Pb, Zn, Ni, Mo, Mg, Sb. U některých jen snižujeme obsah síry (Cu, Ni), jiné převádíme na oxidickou formu. Chudé komplexní oxidické rudy se např. zpracovávají chloridovým pražením za vzniku chloridů vyráběných kovů, které se převádějí do roztoků.

Kalcinací se vsázka zbavuje chemicky vázané vody nebo dochází k rozkladu uhličitánů na oxidy.

Koncentračním tavením oddělujeme vyráběný kov od jaloviny. Vlastní pochod koncentračního tavení zahrnuje hlavně tyto dva pochody

- vyredukování kovu ze vsázky do surového kovu
- odstranění jaloviny (oxidů, Ca, Si, Fe, Al, Mg atd.) do strusky.

Koncentračním tavením se zpracovávají jak sulfidické tak oxidické rudy. Některé sulfidické rudy, které obsahují nízké procento vyráběných kovů jako je Cu nebo Ni, se nejprve zpracovávají koncentračním tavením na kamínek, kde se shromažďují siřníky mědi a niklu a teprve dále se taví (oxidačně při výrobě mědi, redukčně při výrobě niklu) za vzniku surového kovu.

Jako příklad postupného zvyšování kovnatosti při koncentračním tavení lze uvést výrobu mědi:

Těžené měděné rudy obsahují zpravidla 0,5 - 2,5 % Cu. Ruda se upravuje nejčastěji flotací a do hutí přichází jako koncentrát s obsahem mědi 20 až 30 %. Pražením se upravuje obsah síry a pak probíhá tavení na kamínek, který podle použitého tavicího zařízení obsahuje 50 - 80 % Cu. Oxidačním tavením (bessemerováním kamínku) se získá surová 97 až 99%Cu.

Redukčním tavením se zpracovávají oxidické rudy (Fe, Sn, Zn) nebo rudy sulfidické, které se předchozím pražením převedly na oxidickou formu (Pb, Sb).

Žárově vyrobené kovy obsahují zpravidla celou řadu nečistot a musí se proto rafinovat. K jejich rafinaci se používají jak pyrometalurgické tak hydrometalurgické pochody. Při žárové rafinaci se využívá vyšší afinity nečistot ke kyslíku (rafinace Cu, Sb) nebo síře (rafinace Pb) nebo tvorby intermetalických sloučenin s vyšší teplotou tavení (odstraňování Bi z olova přidáním slitiny Ca-Mg) a vzniklé sloučeniny se převedou do strusky.

Nejčastější rafinací na mokré cestě je elektrolyza vodných roztoků s rozpustnými anodami odlitými ze surového kovu. Čistota rafinovaných kovů po elektrolytické rafinaci je obecně vyšší než dosažená čistota po žárové rafinaci, která je často zařazována před rafinaci elektrolytickou.

Při dalších pyrometalurgických rafinacích se využívá nejrůznějších fyzikálně-chemických vlastností zpracovávaného systému rafinovaný kov - nečistota jako je např. změna rozpustnosti při tuhnutí (rafinace surového olova vycezováním).

Finálními operacemi se vyrobený kov zpracovává na prodejnou formu. Mezi konečné fáze výroby kovů patří např. odlévání kovů do housek, převedení kovů do jiných forem jako jsou granule, prášek atd., omývání a sušení katod, např. měděných,

přítavování katod, např. zinkových a jejich odlévání apod.

Důležitým oborem žárové výroby kovů je elektrometalurgie. Používá se jí k tavení koncentrátů (výroba oceli), k výrobě kovů redukcí oxidických surovin (výroba oceli, zinku) a hlavně při tavné elektrolýze k výrobě lehkých kovů jako je Al a Mg.

V pyrometalurgii se používá i celé řady výrobních pochodů, při kterých se získávají kovy v plynné fázi, jako např. redukcí oxidu zinečnatého uhlíkem vznikají páry Zn, chloračním tavením žáruvzdorných oxidů plynné chloridy atd.

Podstatou hydrometalurgických pochodů je převedení kovů ze surových nebo upravených na rozpustné do výluhů a oddělení složek nebo kovů ve formě nerozpustných podílů různými pochody např. cementací jinými kovy, redukcí redukčními plyny, elektrolytickým srážením atd.

Hydrometalurgické pochody jsou zejména vhodné pro zpracování chudých, polymetalických a těžce upravitelných rud. Dají se dobře intenzifikovat (vyššími tlaky a teplotami při loužení), mechanizovat a automatizovat. Jsou efektivní i pro zpracování malých množství a do těchto pochodů se dají zařazovat i takové nové výrobní postupy jako je kapalinová extrakce, bakteriální loužení atd.

Ke správnému porozumění a optimalizaci všech hutnických pochodů je nezbytný jejich přesný fyzikálně-chemický rozbor. Na základě termodynamických informací je možné určit v jakém rozsahu a za jakých podmínek, tj. teploty a tlaku mohou dané reakce probíhat. Určení rychlosti reakcí vyžaduje studium jejich kinetiky opět jako funkce teploty a tlaku.

2.1. Pyrometalurgické pochody

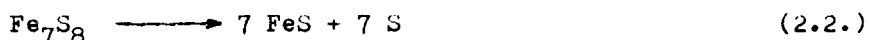
2.1.1. Pražné pochody

Pražné reakce zaujímají v hutnictví významné místo vzhledem k tomu, že velké množství kovů se v přírodě nachází ve formě sulfidických rud. Většina kovových sulfidů je velmi stabilní a nelze ji přímo zpracovat na kov. Proto se pražením převádějí na takové sloučeniny, které se dají poměrně snadno zredukovat na kov. Pražením se někdy zpracovávají i oxidické rudy. Podle probíhající chemických změn dělíme pražení na

- oxidační
- sulfatační
- chloridové
- chlorační
- redukční

V některých případech se sulfidy s větším počtem atomů síry v molekule pražením nejprve rozkládají na sulfid s menším počtem atomů síry, který se zpracovává dále.

Příkladem tohoto rozkladu je převedení FeS_2 na FeS



Pro všechny uvedené pražné pochody je charakteristické, že se jedná o typ reakce pevná fáze - plynná fáze a jejich průběh je proto ovlivněn složením plynné fáze.

Zařízení dnes běžně používaná pro pražení jsou popsána v kap. 2.1.8. Ze starších zařízení se dnes ještě používají poschoďové pece a rotační pece, z novějších pece pro pražení za letu. Nejprogresivnějším je tzv. fluidizační pražení ve fluidizačních pecích.

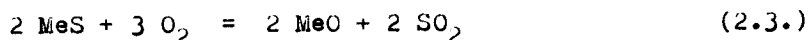
2.1.1.1. Oxidační a sulfatační pražení

Oxidační pražení je nejrozšířenějším způsobem zpracování siřičkových rud vůbec. Jeho cílem je převedení kovových siřičků na kysličník, který se dále zpracovává buď pyrometalurgicky (výroba Sb, Pb, Ni, Cu) nebo hydrometalurgicky (výroba Zn).

Cílem sulfatačního pražení je převedení kovového siřičku na kovový síran rozpustný ve vodě. Vzniklé roztoky se pak zpracovávají hydrometalurgicky.

Reakční podmínky, za kterých probíhá buď jeden nebo druhý typ pražení, jsou určeny termodynamikou pražících reakcí a doba trvání závisí na teplotě pochodu.

Při pražení sulfidů probíhá celá řada reakcí. Nejjeanodušší z nich popisuje rovnice



která je vyjádřením oxidačního pražení. Dále probíhají tyto reakce

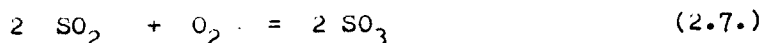


Reakce (2.4.) je vyjádřením sulfatačního pražení.

Je-li hlavním produktem pražení oxid, hovoříme o oxidačním pražení, vzniká-li převážně síran, jedná se o sulfatační pražení. V obou případech vzniká vedle oxidu, resp. síranu malé množství síranu, resp. oxidu.

Oxidace sulfidů je až na výjimky exotermickou reakcí.

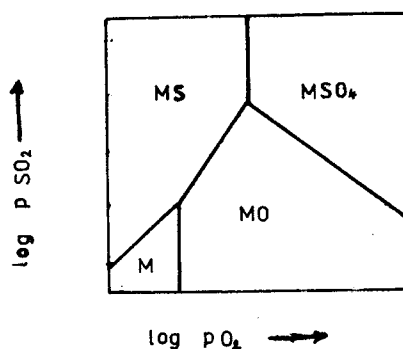
Pro předpověď rozsahu reakčních podmínek za kterých vznikne jako hlavní produkt pražení kysličník nebo síran, je nezbytná znalost rovnováh v systému kov - síra - kyslík. Podle fázového pravidla může mít tento tříložkový systém maximálně 5 fází a to 4 kondenzované a jednu plynnou. Při dané teplotě mohou vedle sebe v rovnováze existovat maximálně tři kondenzované fáze a jedna fáze plynná. Plynná fáze převážně obsahuje SO_2 a O_2 , někdy je přítomen SO_3 a $\text{S}_2(\text{g})$. Mezi těmito plynnými složkami existuje rovnováha podle vztahů



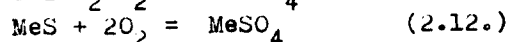
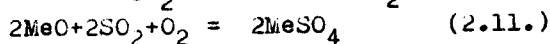
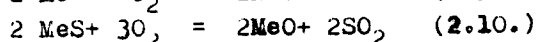
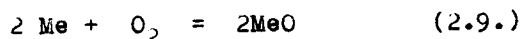
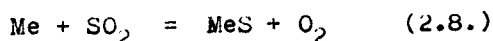
Za dané teploty je složení plynné směsi definováno parciálním tlakem jakýchkoliv dvou složek. Určitému složení plynné směsi pak odpovídá určité složení kondenzovaných fází.

K popisu rovnováh v ternárním systému kov - síra - kyslík při konstantní teplotě je nejčastěji používán dvourozměrný tzv. Kellogův diagram stability, kde na ose y je vyneseno $\log p_{\text{SO}_2}$ a na ose x je $\log p_{\text{O}_2}$. Obecné znázornění Kellogova diagramu stability je uvedeno na obr. 2.1.

Oblasti, ve kterých přednostně existují jednotlivé kondenzované fáze t.j. kov, oxid, sulfid a síran, tzv. dominantní oblasti, jsou v diagramu od sebe odděleny přímkami. Tyto přímký popisují rovnováhu mezi dvěma sousedními fázemi a jsou určeny těmito rovnicemi:



Obr. 2.1 Kellogův diagram stability při konstantní teplotě pro obecný systém Me - S - O.



V případě, že určitý kov tvoří několik sulfidů či oxidů, musíme kromě uvedených reakcí (2.8.-2.12.) uvažovat další reakce, při kterých vznikají např. MeS_2 , Me_2O_3 , $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$ atd.

Rovnovážné konstanty rovnic (2.8.-2.12.) za předpokladu, že jako standardní stav uvažujeme stav čisté složky, jejíž termodynamická aktivita je rovna jedné a že jednotlivé kondenzované fáze netvoří roztoky, jsou definovány následujícími vztahy:

$$K_8 = \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_2}} \quad (2.13.)$$

$$K_9 = \frac{1}{p_{\text{O}_2}} \quad (2.14.)$$

$$K_{10} = \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{O}_2}^{3/2}} \quad (2.15.)$$

$$K_{11} = \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{SO}_2}} \quad (2.16.)$$

$$K_{12} = \frac{1}{p_{\text{O}_2}^2} \quad (2.17.)$$

Směrnice přímek v diagramu stability se určí velice snadno z odpovídajících rovnovážných konstant. Tak např. přímká tvořící hranici mezidominantní oblastí oxidu a síranu je vyjádřena reakcí (11) a popsána rovnicí

$$-\log p_{\text{SO}_2} = \log K_{11} + \frac{1}{2} p_{\text{O}_2} \quad (2.18.)$$

Její směrnice je $-\frac{1}{2}$.

Přímká, oddělující oblast oxidu a sulfidu vyjadřuje rovnováhu popsanou reakcí (2.10.) a je určena vztahem

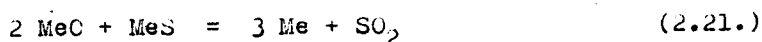
$$\log P_{\text{SO}_2} = \log K_{10} + \frac{3}{2} P_{\text{O}_2} \quad (2.19.)$$

$$\text{Směrnici této přímky je } \frac{3}{2} . \quad (2.20.)$$

Přímka oddělující oblasti čistého kovu a kovového oxidu je rovnoběžná s osou y , protože pro reakci (2.9.) je hodnota p_{O_2} v rovnováze konstantní a udává hodnotu disociačního tlaku systému Me a MeO .² To samé platí i pro přímku oddělující oblast sulfidu a síranu, protože pro reakci (2.12.) udává rovnovážná hodnota p_{O_2} rozkladný tlak síranu.

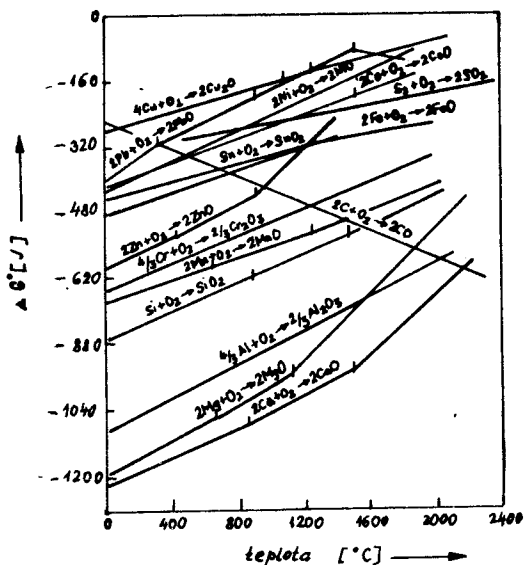
Další dvoufázové hraniční přímky se určí stejným způsobem. Charakteristikou vlastností diagramu stability je, že pro všechny kovy, které reagují podle rovnic (2.8.-2.12.), mají hraniční přímky stejné směrnice. To vyplývá ze skutečnosti, že je zachováno stejné složení plynné fáze. Pouze se mění poloha hraničních přímek podle konkrétního kovu.

Z diagramu stability dále vyplývá: pohybujeme-li se uvnitř dominantní oblasti má systém dva stupně volnosti a parciální tlaky SO_2 a O_2 se tudíž mohou měnit nezávisle. Pohybujeme-li se podél hraničních přímek, kdy vedle sebe v rovnováze existují dvě kondenzované fáze, má systém 1 stupeň volnosti a hodnoty parciálních tlaků se mění závisle. V průsečíku hraničních přímek existují vedle sebe tři kondenzované fáze, systém nemá žádný stupeň volnosti a složení plynné fáze je konstantní. Tento typ reakce se v praxi označuje jako prázdné-reakční pochod. Je obecně popsán rovnicí

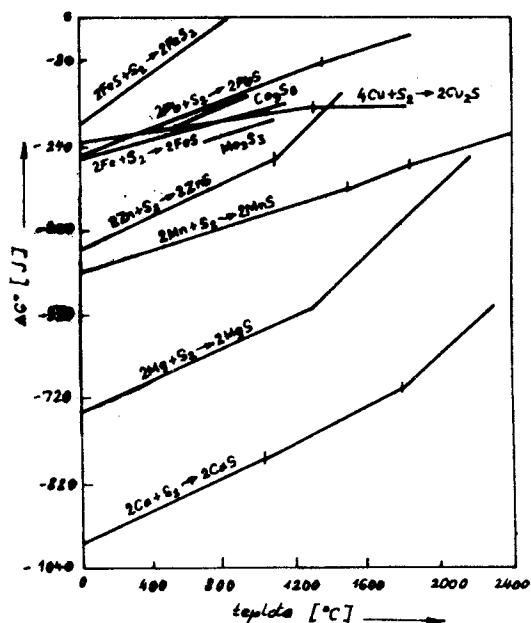


Z Kellogova diagramu stability můžeme předpovědět, jaké máme volit složení plynné fáze při konstantní teplotě, abychom výpražek co nejdokonaleji zbavili sulfidické síry a dále podle potřeby převedli sulfid pokud možno na samotný oxid nebo síran. Pro převedení sulfidu na oxid nebo síran je nutné dosáhnout určité hodnoty p_{O_2} . Proto se sulfidy praží v peci za plynulého přívodu dostatečného množství vzduchu a za pravidelného odvádění prázdných plynů při atmosferickém tlaku. Dále si musíme uvědomit, že kovové sírany se tvoří při vyšších parciálních tlacích O_2 a SO_2 , zatímco kysličníky vznikají již při nižších tlacích O_2 a jsou stabilní jen do určitých hodnot p_{SO_2} .

Pro výpočet rovnovážných konstant a odhad možného průběhu reakcí tvorby oxidů a sulfidů v rozmezí pražicích teplot jsou používány Ellinghamovy diagramy, které udávají závislost volné entalpie sloučenin na teplotě. Na obr.2.2.,2.3 jsou znázorněny Ellinghamovy diagramy pro tvorbu oxidů a siřníků těch kovů, které se běžně vyskytují v siřníkových rudách.



Obr.2.2. Ellinghamovy diagramy pro tvorbu kovových kysličníků



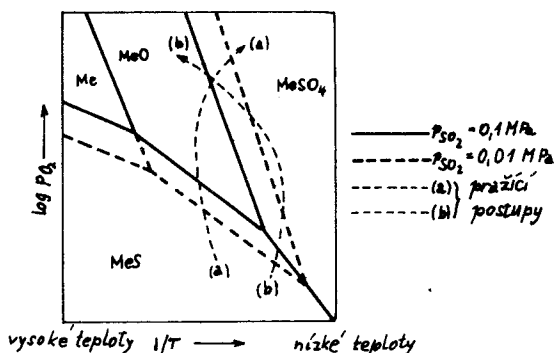
Obr.2.3. Ellinghamovy diagramy pro tvorbu kovových siřníků

Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím průběh pražení je volba pražicí teploty. Vliv teploty na průběh pražení je znázorněn na obr.2.4 jako obecná závislost $\log p_{O_2}$ na $1/T$ pro $p_{SO_2} = 0,1 \text{ MPa}$ a $0,01 \text{ MPa}$. Směrnice jednotlivých přímk v tomto diagramu jsou určeny hodnotami $\Delta G_{\text{směs}}^{\circ}$ reakcí (2.8.-2.12.) vztažených na 1 mol O_2 . Tak např. pro reakci (2.8.) platí

$$\frac{d \log p_{O_2}}{d(1/T)} = \frac{d \log K_{\text{MeS}}}{d(1/T)} = \frac{-\Delta G_{\text{MeS}}^{\circ}}{2,303 R} \quad (2.22.)$$

Hraniční přímk na obr.2.4. stejně jako v diagramu stability vymezují oblasti výskytu jednotlivých kondenzovaných fází při konstantním parciálním tlaku SO_2 . Proměnnými jsou teplota a p_{O_2} .

Z obr. 2.4. vyplývá, že vznik síranů při pražení je podporován nízkými pražicími teplotami a vysokými parciálními tlaky SO_2 a O_2 . Naprotitomu pro dosažení oxidačního pražení je nutno volit vyšší teplotu, při které za daného složení pražných plynů síran již není stabilní. Vznik oxidu je rovněž podporován snížením parciálního tlaku SO_2 v plynné fázi, což prakticky znamená, že musíme zajistit dostatečný přívod vzduchu do pece.



Obr. 2.4. Znázornění rovnováh a dominantních oblastí v systému Me-S-O jako funkce teploty při konstantním p_{SO_2} . Křivky (a)-(a) a (b)-(b)² vyjadřují dva různé pražicí postupy.

Na obr. 2.4. jsou čárkovane naznaceny dva režimy pražení. Výsledkem je vždy vytvoření oxidu. Při prvním běžnějším postupu, čára (a), je systému dodáno dostatečné množství tepla nutného k přímé přeměně sulfidu na oxid. Ve druhém případě, čára (b), probíhá pražení nejprve při nižších teplotách za vzniku síranů. Pak se systému dodá teplo a za zvýšené teploty dojde k přeměně síranu na oxid.

Pražicí teploty se obvykle pohybují pod hranicí 900 - 1000°C a jsou vyšší než 500 - 600°C. Při vyšších teplotách by docházelo k nežádoucímu natavení vsázky, naproti tomu při nižších teplotách by reakce probíhaly pomalu,

V provedeném rozboru podmínek pražení jsme uvažovali reakce jednoho kovu nezávisle na druhém. V praxi však při pražení komplexních sulfidických rud se budou uplatňovat i další reakce. Sulfidy různých kovů mohou tvořit pevné roztoky nebo sulfidy komplexní a vzniklé oxidy mohou mezi sebou reagovat. Typickým příkladem prvního předpokladu je pražení Fe - Cu sulfidických rud. Tyto rudy obsahují celou řadu ternárních fází včetně pevných roztoků FeS v Cu₂S. Druhý předpoklad je ilustrován pražením Zn-Fe sirnikových rud, kdy vznikají sloučeniny typu ZnO.Fe₂O₃, tzv. ferrity. Důsledkem tvorby komplexních fází je, že dochází k částečné změně tvaru a rozsahu dominantních oblastí v diagramech na obr. 2.1. a 2.4. Protože chemická aktivita sloučenin v komplexních fázích je menší než 1, bude se jejich dominantní oblast zvětšovat. Proto se rovnováha ZnO a ZnSO₄ ustálí při vyšších tlacích SO₂ a O₂, je-li ZnO vázán ve formě ferritu než je-li přítomen jako čistý oxid.

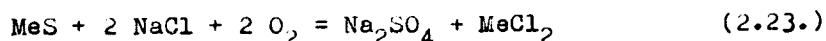
V praxi mezi nejvýznamnější rudy, které se praží, patří rudy obsahující sulfidy Cu, Zn, Pb, Sb, Fe a Ni. Oxidačním pražením se zpracovávají tyto rudy pro další pyrometalurgickou nebo hydrometalurgickou výrobu.

2.1.1.2 Chloridové a chlorační pražení

Účelem je převedení kovu, který je v přírodním minerálu vázán ve formě sulfidu nebo oxidu na chlorid. Tento druh pražení se používá v případech, kdy další zpracování kovového chloridu je výhodnější než redukce kysličníku. Podle vlastností zpracovávaného kovu je produktem pražení buď pevný chlorid rozpustný ve vodě, který se z reakční směsi oddělí loužením a zpracovává se dále hydrometalurgicky, nebo plynný chlorid, který se následovně redukuje. V prvním případě je nositelem chloru při pražení chlorid a hovoříme o chloridovém pražení. Ve druhém případě je používán plynný Cl₂ a jedná se o pražení chlorační.

Chloridové pražení

Cílem chloridového pražení je převedení sulfidů a oxidů na rozpustné chloridy. Probíhající pochod můžeme zjednodušeně popsat touto reakcí



Ve skutečnosti kromě reakce (23) probíhají reakce další, při kterých vznikají různá množství SO₂, HCl a Cl₂. Někdy se místo NaCl používá CaCl₂.

Rovnovážná konstanta reakce (23) je dána vztahem

$$K_{23} = \frac{1}{p_{\text{O}_2}^2} \quad (2.24.)$$

za předpokladu, že opět jako standardní stav je uvažován stav čisté složky a že přítomné kondenzované fáze netvoří roztoky. Ze vztahu (2.24.) plyne, že reakční rovnováha reakce (2.23.) se se zvyšujícím parciálním tlakem posunuje doprava.

V praxi se chloridové pražení provádí tak, že do vsázky se přidá až 10 % chloridu a praží se na vzduchu při teplotách 500 - 700°C. Praženec obsahuje rozpustné chloridy, event.kysličníky a sírany neželezných kovů, které se dají vyloužit slabě okyselenou vodou.

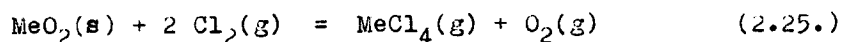
Chloridovým pražením se zpracovávají chudé rudy sirníků neželezných kovů obsahujících měď, zinek, nikl, kobalt atd. Dále se tímto způsobem zpracovávají kyzové výpalky.

Chlorační pražení

Chlorační pražení se využívá pro získávání kovů, které tvoří velice stabilní kysličníky. Většinou se jedná o neželezné kovy jako je Zr, Ti, Nb, V, které tvoří tzv. žáruvzdorné kysličníky. Tyto kysličníky se velice obtížně redukují a proto se chloračním pražením převádějí na chloridy, které se redukují snadněji. Jako redukovaadlo se používá hořčík, vápník nebo sodík.

Chlorační pražení probíhá při poměrně vysokých teplotách, kolem 1000°C v prostředí plynného Cl₂. Vzniklé chloridy jsou plynné.

Zjednodušeně lze chlorační pražení popsat reakcí

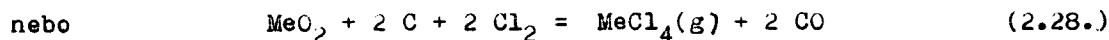
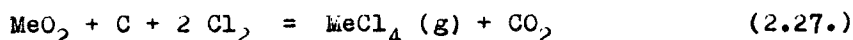


Rovnovážná konstanta této rovnice je dána vztahem

$$K_{25} = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{MeCl}_4}}{p_{\text{Cl}_2}^2} \quad (2.26.)$$

a je definována za stejných předpokladů jako konstanta K₂₃. Příznivý průběh pražení je podporován neustálým přívodem chloru a odvodem nebo kondenzací vzniklého chloridu a kyslíku.

Výpočtem rovnovážných konstant pro reakci typu (2.25.) z tabelovaných termodynamických údajů bylo však zjištěno, že hodnoty těchto konstant jsou velmi nízké, v nejlepším případě rovny jedné. Proto by měla přímá chlorace probíhat velice pomalu. To také bylo v praxi potvrzeno. Rovnováhu reakce (2.25.) je možno podstatně posunout doleva přidáním redukovaadla, které ve větší míře nereaguje s Cl₂ a jehož zoxidovaná forma má nízký parciální tlak O₂. V praxi se v této funkci nejlépe osvědčil uhlík. Kysličník, který se pražením převádí na chlorid se nejprve briketuje s uhlíkem a potom reaguje s plynným chlorem. Probíhají tyto reakce

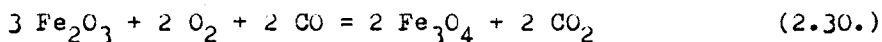
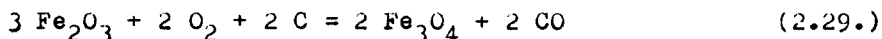


2.1.1.3 Redukční pražení

Redukční pražení probíhá za nedostatku vzduchu nebo s přísadou redukčních

činnidel (uhlí, koks). Jeho cílem je opět převedení některých sloučenin na formy vhodné pro další zpracování. Dochází přitom k částečnému nebo úplnému odebrání kyslíku.

Největší množství redukčně pražených rud tvoří rudy železné. V tomto případě hovoříme o magnetizačním pražení, protože tímto pražením převádíme vyšší kysličníky železa na umělý magnetit. Probíhají tyto reakce



Zvláštním případem redukčního pražení je tzv. selektivní redukce, při které se využívá různé pevnosti vazby kovových oxidů.

Příkladem selektivní redukce je např. hydrometalurgická výroba niklu z laterických rud. Redukčním pražením přechází Fe_2O_3 pouze ^{na} Fe_3O_4 zatímco přítomné NiO a CoO se redukuje až na kov. Při následujícím vyluhování přecházejí Ni a Co do roztoku, zatímco železo zůstává v nerozpustném zbytku.

Mezi pražné pochody patří dále tzv. převalování. Je to koncentrační pražení, při kterém se získané kovy resp. jejich oxidy zkoncentrovávají úletem v plynné fázi. Převalovacím pražením se zpracovávají např. zbytky z destilační výroby zinku, kaly z loužení zinkového pražence, olovnářské strusky s vyšším obsahem zinku a chudé neupravitelné rudy obsahující olovo, zinek a kadmium. Pražení probíhá v rotačních pecích při teplotách $1100 - 1150^\circ\text{C}$. Do vsázky se přidává až 30 % drobného koku jako redukovač. Vyredukovaný zinek, olovo a event. kadmium v důsledku vysoké teploty přecházejí v páry a okamžitě se přebytečným vzduchem přiváděným do hořáku spalují na kysličníky. Tyto kysličníky odcházejí z pece se spalnými plyny a zachycují se v tkaninových filtrech a elektrofiltrech.

2.1.2. Termické rozklady sloučenin

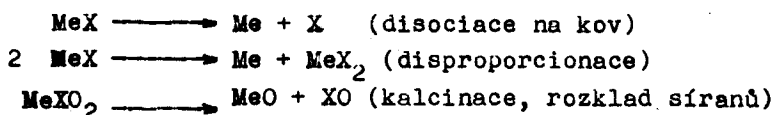
Termické rozklady, kdy působením vyšších teplot dochází k rozkladu sloučenin na jednodušší kovové sloučeniny, hlavně oxidy a plynné složky, svou podstatou odpovídají pražným pochodům. Opět se jedná o reakce pevná fáze - plynná fáze a jejich průběh je ovlivněn složením plynné fáze. Do této skupiny pochodů patří

- disociace na kov
- disproportionace
- kalcinace
- rozklad síranů

Produkty termických rozkladů jsou předmětem dalšího zpracování. Pouze ve zvláštních případech získáme přímo čistý kov, např. při termickém rozkladu ZrI_4 vzniká vysoce čistý Zr.

Termické rozklady sloučenin představují poměrně jednoduchý způsob přípravy kovů a kovových sloučenin. Jejich hlavní výhodou je, že se pochodu zúčastní malý počet látek. Podstatou rozkladu je uvedení výchozích sloučenin do stavu, v němž jsou termodynamicky nestabilní a rozkládají se. V případě disociace a disproportionace na elementární kov, v ostatních případech na kovový kysličník.

Jednotlivé typy termických rozkladů sloučenin je možno zjednodušeně vyjádřit těmito rovnicemi:



Největší význam z této skupiny pochodů má kalcinace, při které dochází buď k rozkladu uhličitánů nebo k odstranění chemicky vázané vody.

Termodynamické nestability výchozích sloučenin je možno dosáhnout vhodnou volbou reakčních podmínek t.j. teploty a tlaku, tak aby se rovnováha reakce posunula co nejvíce doprava. Zabránění zpětné reakce se docílí v podstatě dvěma způsoby:

1. "zakalením" systému - rychlým ochlazením reakční směsi tak, aby nemohla proběhnou zpětná reakce
2. rozdělením produktů (odstraněním některého z nich ze systému) za reakčních podmínek.

Běžnější je druhý způsob, neboť ho lze celkem snadno použít pro heterogenní reakce, kdy vznikající kov je v kondenzované fázi a ostatní produkty jsou plynné, takže se snadno odstraní a tím se posune reakční rovnováha směrem doprava.

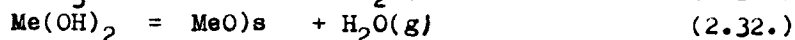
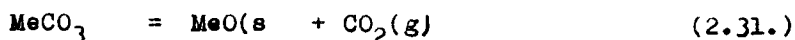
Termické disociace a disproporcionace jsou podrobovány kysličníky a halogenidy. Disociace kysličníků nemá prakticky význam, protože jejich rozkladné tlaky jsou za běžných teplot příliš vysoké. U kysličníků ušlechtilých kovů nabývá rozkladný tlak sice hodnot 0,1 MPa již při nízkých teplotách, ale tyto kovy se vyskytují v přírodě ryzí a naopak příprava jejich kysličníků je obtížná.

Rozklad halogenidů disociací nebo disproporcionací je prakticky využíván např. při van Arkelově metodě výroby čistých kovů rozkladem jejich jodidů (výroba vysoce čistého Ti nebo Zr).

2.1.2.1. Kalcinace

Účelem kalcinace je odstranění chemicky vázané vody a rozklad uhličitánů na kysličníky. Některé karbonáty uvolňují kysličník uhličitý snadno, v jiných případech probíhá rozklad za vysokých teplot. Pro posouzení možnosti tepelného rozkladu sloučenin byl zaveden pojem rozkladné teploty, která je definována jako teplota, při které tenze uvolňovaného plynu je rovna tlaku 0,1 MPa.

Kalcinaci lze obecně popsat vztahy



Rovnovážné konstanty těchto reakcí, za předpokladu že aktivity kovového kysličníku uhličitánu resp. hydrátu jako fází, které spolu netvoří pevné roztoky, jsou rovny jedné, jsou dány vztahy

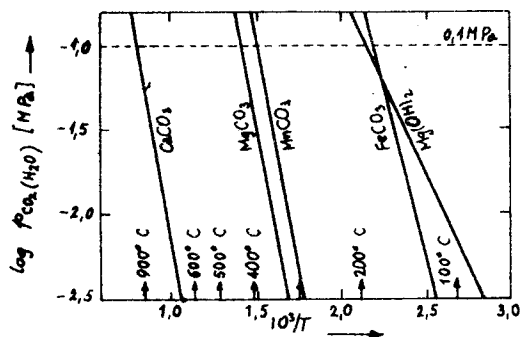
$$K_{31} = p_{\text{CO}_2} \quad (2.33.)$$

$$K_{32} = p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.34.)$$

Rovnováha mezi tuhou fází a plynem je podle těchto rovnic podmíněna zcela určitými parciálními tlaky CO_2 , resp. H_2O v plynné fázi, které jsou funkcí teploty.

Na obr. 2.5 je znázorněna závislost rozkladného tlaku některých uhličitánů a hydrátů přesně definovaného složení na teplotě.

Z obr. 2.5 je zřejmé, že rozkladné teploty pro jednotlivé sloučeniny se pohybují v širokém rozmezí. Tak např. pro rozklad FeCO_3 a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se nutné teploty pohybují již pod 200°C , pro MgCO_3 kolem 400°C a pro CaCO_3 dosahují až 900°C . Některé uhličitany jako CaCO_3 a Na_2CO_3 mají rozkladné teploty ještě vyšší.



Obr. 2.5 Závislost rozkladného tlaku různých uhličitánů a hydrátů jako funkce inverzní teploty

Kalcinace je pochod silně endotermický. Tak např. pro reakci $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ je $\Delta H_{298} = 177,94 \text{ J}$ a potřebné teplo musí být dáno při relativně vysoké teplotě. Kromě toho je v praxi nutné neustále porušovat reakční rovnováhu odsáváním tvořícího se CO_2 , což se řeší odtažením plynů v peci.

Rychlost rozkladu kalcinace v první řadě závisí na rychlosti dodání tepla nezbytného pro rozklad. Tak pro rozklad CaCO_3 je chemická rychlost rozpadu poměrně vysoká a je závislá na přísunu tepla, které se vede sdílením přes již vytvořené vrstvy CaO . Rychlost rozkladu je proto určena stejnými vztahy, které platí pro reakce řízené difuzí a čas nutný k proběhnutí úplné kalcinace je úměrný reakční ploše.

Kalcinace má značný průmyslový význam. Je využívána pro rozložení všech uhličitánových hydratovaných sloučenin na oxidy, které se dále podrobují redukci. Probíhá buď jako samostatný výrobní krok, např. kalcinace $\text{Al}(\text{OH})_3$ v rourových rotačních pecích při přípravě Al_2O_3 pro elektrolytickou výrobu hliníku nebo kalcinace magnezitu či dolomitu, kdy se získává MgO pro jeho výrobu termickými způsoby. Obdobně se kalcinují kysličníkové zinkové rudy před přímou redukcí.

Kalcinace se obvykle provádí v rourových rotačních pecích nebo na aglomeráčnických pásech.

V některých případech probíhá kalcinace ve stejných zařízeních jako následující redukční pochod. Příkladem je výroba surového železa ve vysoké peci, kde kalcinace probíhá v horních částech.

2.1.2.2. Rozklad síranů

Obdobně jako kalcinace probíhá termický rozklad síranů, které se při vyšší teplotě štěpí až na kysličník sírový a kovový kysličník. Probíhající reakce je možno zjednodušeně vyjádřit jako



Rovnovážná konstanta je definována vztahem

$$K_{35} = p_{\text{SO}_3} \quad (2.36.)$$

Kromě rovnováhy odpovídající reakci (2.35.) se ustavuje rovnováha v plynné fázi mezi SO_3 a SO_2 podle rovnice



Rovnovážna konstanta je dána vztahem

$$K_{37} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (2.38.)$$

Celkový rovnovážný tlak plynné fáze, který je funkcí teploty, se rovná součtu parciálních tlaků SO_3 , SO_2 a O_2 .

2.1.3. Redukční pochody

Redukční pochody tvoří v hutnictví jednu z nejvýznamnějších skupin reakcí, kterými se z kovových sloučenin získává surový kov. Jedná se hlavně o redukci kyslíkatých sloučenin ať přírodních oxidů, jak je tomu např. u Fe, Mn, Cr, Sn nebo oxidů vzniklých předchozí úpravou zpracovávané rudy např. pražením siřičkových rud obsahujících olovo a zinek. Dále se redukcí zpracovávají halogenidy, zejména chloridy žáruvzdorných kovů.

Jak bylo uvedeno v odst. 2.1.1. většina kovových oxidů vykazuje i za vysokých teplot velmi nízkou tenzi kyslíku. Proto je nelze rozložit na kov termickou disociací ale reakcí s látkami, které tvoří oxid s disociačním tlakem nižším než je disociační tlak kovového oxidu. K redukci se používá uhlíku, oxidu uhelnatého vodíku a ve zvláštních případech některých kovů s vysokou afinitou ke kyslíku jako je hliník, hořčík, křemík atd. Reakční schopnost těchto látek je opět tím větší, čím menší je disociační tlak vzniklého oxidu při teplotě redukce. Reakční schopnost redukovadla závisí i na teplotě, při které redukce probíhá. Tak např. pod teplotou 867°C je oxid uhelnatý silnější redukovadlo než vodík. Při vyšší teplotě je tomu naopak. Pod touto teplotou je disociační tlak O_2 z CO_2 nižší než disociační tlak z H_2O , protože rovnováha reakce $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{O}_2$ je více posunula doleva než je tomu v případě disociace H_2O . S rostoucí teplotou pak přibývá tenze O_2 z CO_2 rychleji než z H_2O .

Nejsilnější redukovadlo je uhlík. Při redukci vzniklý CO se prakticky v oblasti měřitelných teplot nedisociuje. Jeho použití je však omezeno tím, že v mnoha případech tvoří s vyredukováným kovem karbid. Ustavení redukčních rovnováh za použití C, CO a H_2 jako redukovadel závisí stejně jako tomu bylo u pražných pochodů na složení plynné fáze.

2.1.3.1 Redukce kovových oxidů

2.1.3.1.1 Redukce oxidem uhelnatým a uhlíkem

Redukce kovového oxidu oxidem uhelnatým, tzv. nepřímá redukce probíhá podle obecné rovnice



Rovnovážna konstanta této reakce je v případě, že kov i oxid existují ve formě nezávislých kondenzovaných fází, jejich aktivity jsou rovny jedné, dána vztahem

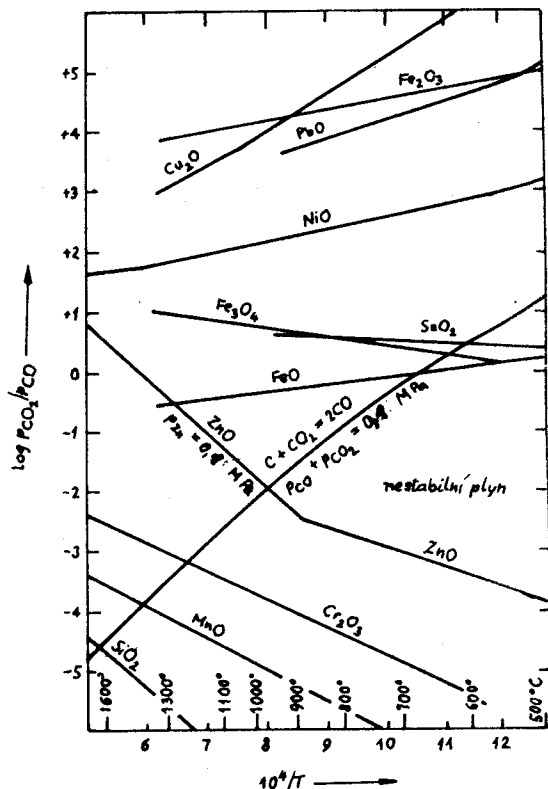
$$K_{39} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (2.40.)$$

Z této rovnice vyplývá, že o směru, kterým reakce bude probíhat, rozhoduje složení plyné fáze, t. j. poměr parciálních tlaků CO_2 a CO . Je-li poměr P_{CO_2}/P_{CO} v atmosféře pece menší než je hodnota K při dané teplotě, bude se kovový oxid redukovat tak dlouho, až poměr P_{CO_2}/P_{CO} dosáhne hodnoty rovnovážné konstanty, v opačném případě bude probíhat oxidace kovu. Protože při reakci (2.39.) nedochází k objemovým změnám, je poměr P_{CO_2}/P_{CO} pouze funkcí teploty a dosažení rovnováhy není ovlivněno tlakem.

Na obr. 2.6 je znázorněna závislost rovnovážného poměru P_{CO_2}/P_{CO} jako funkce inverzní teploty pro redukci průmyslově významných oxidů.

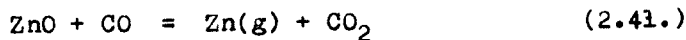
Z tohoto obrázku je vidět, že rovnovážný poměr P_{CO_2}/P_{CO} se pohybuje v širokém rozmezí, mezi hodnotami přibližně +5 pro redukci Cu_2O na Cu a Fe_2O_3 na Fe_3O_4 až k hodnotám -5 pro redukci MnO na Mn a SiO_2 na Si . Pro redukci Al_2O_3 a MgO byl nalezen tento poměr dokonce ještě nižší.

Redukce kovových oxidů oxidem uhelnatým při dané teplotě bude probíhat tehdy, když složení plyné fáze se bude pohybovat pod rovnovážnou přímkou odpovídající redukci daného kovu. Tak kysličníky Cu , Pb a Ni se budou redukovat při poměru P_{CO_2}/P_{CO} mezi 10^5 až 10^2 , t. j. při velmi nízkých koncentracích CO v plyné směsi. To znamená, že původně obsažený CO se na konci reakce téměř všechen přemění na CO_2 . Naopak redukce oxidů Cr , Mn a Si vyžaduje prakticky čistý CO a zastaví se, jakmile se v plyné fázi objeví prvé množství CO_2 . To znamená, že redukce Cr_2O_3 , MnO a SiO_2 je za použití pouze CO jako redukovačla prakticky nemožná.



Obr. 2.6 Rovnovážený poměr P_{CO_2}/P_{CO} jako funkce inverzní teploty pro redukci různých oxidů.

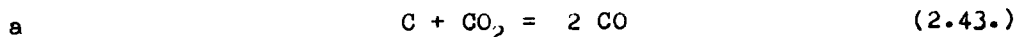
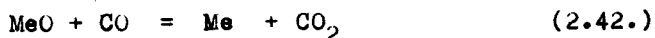
Zvláštní případ představuje redukce ZnO při vyšších teplotách, kdy vznikající zinek je plyný a probíhá reakce



Rovnovážené složení plyné fáze v tomto případě je funkcí nejen poměru P_{CO_2}/P_{CO} ale i parciálního tlaku zinkových par, $P_{CO_2}/P_{CO} = K/P_{Zn}$. Rovnovážná konstanta je opět pouze funkcí teploty, ale hodnota p_{Zn} se může značně měnit.

Na obr. 2.6 je vynesena poměr P_{CO_2}/P_{CO} jako funkce inverzní teploty pro $p_{Zn} = 0,1$ MPa. Pro $p_{Zn} = 0,01$ MPa je tato přímkou rovnoběžně posunuta výše, přibližně o 1 a pro $p_{Zn} = 1$ MPa níže, zase přibližně o 1.

U obtížně redukovatelných oxidů, jejichž redukce by vyžadovala velmi čistého CO nebo by vůbec působením CO neproběhla, se používá jako redukovačlo uhlík. V tomto případě probíhají souběžně dvě reakce



Reakce (2.43.) je tzv. Boudouardova reakce. Při Boudouardově reakci dochází ke změně počtu molekul, proto je rovnovážné složení plynné fáze funkcí teploty i celkového tlaku $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$. Rovnovážná konstanta rovnice (2.43.) je dána vztahem

$$K_{43} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad (2.44.)$$

a rovnovážný poměr $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = K \cdot p_{\text{CO}}$. Poměr $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ je v tomto případě funkcí p_{CO} a tím i celkového tlaku $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$.

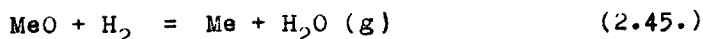
Na obr.2.6 je poměr $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ vyneseno pro Boudouardovu reakci pro $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ MPa}$. Pro vyšší nebo nižší hodnoty celkového tlaku jsou křivky posunuty nahoru nebo dolů. Rovnováha mezi MeO, Me a C se ustaví při teplotě odpovídající průsečíku přímek těchto dvou reakcí. Tak např. systém SnO_2 , Sn a C jsou v rovnováze s atmosférou $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ při teplotě asi 610°C . Z toho vyplývá, že SnO_2 se bude redukovat uhlíkem při jakékoliv teplotě vyšší než 610°C . Obdobně Fe_3O_4 se redukuje na FeO nad 650°C , FeO na Fe při teplotách nad 700°C , atd. Redukce MnO a SiO_2 bude probíhat při teplotách vyšších než $1400 - 1600^\circ\text{C}$.

Probíhá-li redukce kovového oxidu za rovnovážné teploty, je výsledné složení plynné fáze dáno průsečíkem přímky pro Boudouardovu reakci a přímky pro redukci kovového oxidu. Tak pro redukci SnO_2 při 610°C je poměr $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ přibližně 3, to znamená, že na konci reakce se bude plynná fáze skládat ze 75 % CO_2 a 25 % CO.

Z obr.2.6 je dále vidět, že redukční přímky pro NiO a další oxidy méně ušlechtilých kovů neprotínají přímku pro Boudouardovu reakci ani při nízkých teplotách. V těchto případech je teplota redukce a složení plynné směsi určeno pouze reakční kinetikou.

2.1.3.1.2 Redukce vodíkem

Vodík jako redukční činidlo nemá takový průmyslový význam jako C a CO, ale za určitých podmínek je jeho použití nezbytné. Obecně lze rozklad kovového oxidu vodíkem vyjádřit rovnicí



Průběh této reakce formálně odpovídá průběhu redukce oxidem uhelnatým. Opět zde nedochází k objemovým změnám a rovnovážná konstanta je pouze funkcí teploty.

Za předpokladu, že oxid a kov jsou v pevné nebo kapalné fázi a jejich aktivity jsou rovny jedné, je rovnovážná konstanta dána vztahem

$$K_{45} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (2.46.)$$

O průběhu redukce bude opět rozhodovat při dané teplotě složení plynné fáze, resp. poměr $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$

Na obr. 2.7 je vyznačena závislost rovnovážného poměru P_{H_2O}/P_{H_2} pro redukci vybraných kovových oxidů jako funkce inverzní teploty. Příklady jsou obdobné jako v případě redukce CO a jejich relativní uspořádání je stejné. Protože reakce $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O (g)$ je méně exotermická než reakce $CO + \frac{1}{2} O = CO_2$, bude redukce MeO vodíkem méně exotermická než odpovídající reakce s CO. Ze směrnic přírůstek na obr. 2.6, 2.7 je dále zřejmé, jak již bylo uvedeno dříve, že vodík je silnější redukovač než CO při vyšších teplotách. Při nižších teplotách je tomu naopak.

V případě použití směsi CO + H₂O jako redukovačů bude reakce probíhat tak, že se ustaví rovnováha $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$. Při nižších teplotách se rovnováha této reakce posune směrem doprava a při vyšších teplotách směrem doleva.

Průmyslově se již využívá redukce vodíkem při zpracování kovových kysličníků, které v důsledku tvorby karbidů nelze redukovat a redukce CO je nedostatečná nebo při výrobě vysoce čistých jako je Mo, W z jejich oxidů.

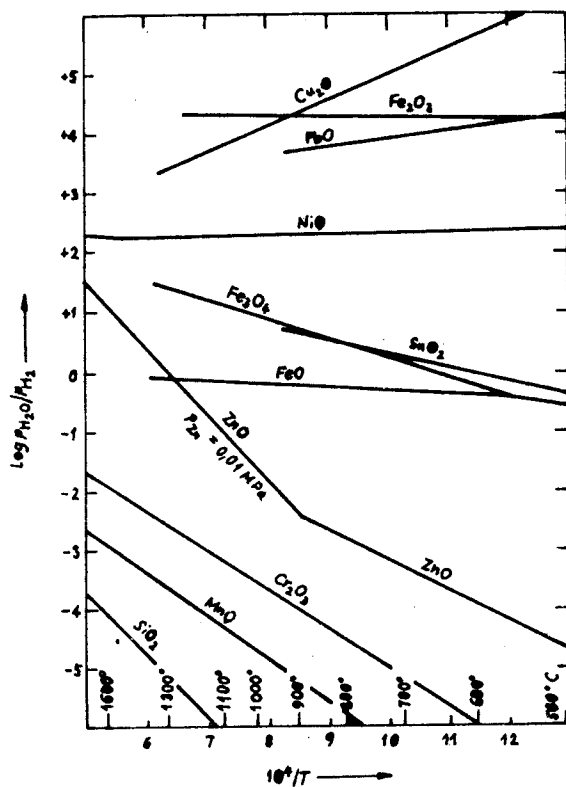
2.1.3.1.3 Metalotermická redukce

Na rozdíl od předchozích redukcí, není průběh redukcí kovových kysličníků reaktivními kovy ovlivněn složením plynné fáze. Při těchto redukcích, kdy kyslíkové ionty přecházejí z jednoho kovu na druhý, jsou obvykle přítomné látky ve formě kondenzovaných fází a proto změny entropie těchto reakcí jsou malé. Jejich průběh a schůdnost jsou dány pouze rozdílem v hodnotách slučovací teply. V praxi se tento typ redukce uplatňuje v případě středně stabilních oxidů, které jsou sice při teplotách nad 1000°C méně stabilní než CO, ale tvoří velice stálé karbiidy. Mezi takové kovy patří např. Si, V, Cr, Nb. Jako redukční činidla se používají kovy s velkou afinitou ke kyslíku jako Al, Mg, Ca a Si. Obecně se matematické redukce dají vyjádřit touto rovnicí



kde me je reaktivní kov.

Metalotermické redukce neproběhnou nikdy úplně. Na konci zůstane vždy nezreagovaná část kovového redukovače, které se stává součástí produktu a naopak část nezreagovaného výchozího kovového kysličníku zůstává v oxidické fázi. Tato nezreagovaná množství závisí na rozdílu v afinitě redukovaného kovu a redukovače ke kyslíku. Metalotermické redukce jsou vždy exotermické a to tím více, čím je použito silnější redukční činidlo. Často mohou probíhat bez jakéhokoliv přívodu tepla z venku.



Obr.2.7 Rovnovážený poměr P_{H_2O}/P_{H_2} jako inverzní funkce teploty pro různé kysličníky.

Některé kovy, které se připravují metalotermickými redukcemi, vykazují více mocenství. Slučovací tepla těchto reakcí pak závisí na tom, v jakém mocenství je redukovaný kov. Obecně platí, že čím vyšší je mocenství připravovaného kovu, tím větší množství tepla se uvolní jeho redukcí. Toto teplo se využívá na zahřátí reakčních produktů na teplotu, při které lze provést fyzikální separaci zredukovaného kovu od sloučeniny reaktivního kovu. Ovšem v případě redukce sloučeniny s vyšším mocenstvím roste na druhé straně spotřeba redukovadla. Proto je v praxi nutné uvážit, co je výhodnější, zda vyjít ze sloučeniny s vyšším mocenstvím a spotřebovat více redukovadla nebo vyjít ze sloučeniny s nižším mocenstvím a ušetřit redukovadlo za cenu dosažení nižší teploty.

Abychom dosáhli co nejlepšího průběhu metalotermických redukcí, vzhledem k tomu, že neexistují experimentálně zjištěné údaje pro výpočet rovnovážných konstant, jak tomu bylo v případě probíraných reakcí pevná fáze - plyn, musíme na základě termodynamického rozboru a rozboru tepelných rovnováh provést výběr reakčních podmínek tak, aby daný redukční pochod proběhl co nejúplněji a byl i ekonomicky schůdný.

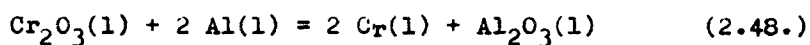
Průmyslově nejrozšířenější z metalotermických redukcí jsou redukce hliníkem tzv. aluminotermie. Proto si právě na příkladu aluminotermických reakcí osvětlíme výběr optimálních podmínek pro tyto pochody tepelným a termodynamickým rozborům tohoto procesu.

Aluminotermie se průmyslově používá např. k výrobě čistého Cr, Mn, dále k výrobě ferroslitin (Fe-Ti, Fe-V, Fe-Nb), atd. Daný oxid se smíchá s odpovídajícím množstvím práškového hliníku. Tato reakční směs se umístí do kelímku se speciální vyzdívkou a zapálí se pomocí tzv. startovací směsi, což je směs $\text{BaO}_2 + \text{Al}$. Ta se vznítí pomocí roztaveného železného drátu nebo hořící hořčíkovou páskou. Probíhající chemickou reakcí se uvolní teplo, kterým se roztaví zúčastněné látky.

Při výrobě manganu máme k dispozici MnO_2 a MnO . Použijeme-li jako reakční směs pouze $\text{MnO}_2 + \text{Al}$, je uvolněné teplo dostatečné jak pro zahřátí obou fází, t.j. kovové a oxidické na potřebnou teplotu pro jejich oddělení, tak pro krytí teplotných ztrát do okolí, avšak probíhající reakce je explozivní. Při použití $\text{MnO} + \text{Al}$ není probíhající reakce explozivní, avšak uvolněné teplo je nedostačující. Proto se používá směs $\text{MnO} + \text{MnO}_2$ v takovém poměru, aby se docílilo teplotní rovnováhy, která se vyčíslí z tabelovaných hodnot standardních slučovacích entalpií pro jednotlivé reakce.

Jak již bylo uvedeno, není produktem aluminotermických reakcí zcela čistá kovová a oxidická fáze. Vhodným výběrem reakčních podmínek, které můžeme předpovědět na základě termodynamických údajů, lze docílit posunutí reakční rovnováhy co nejvíce ve prospěch redukce vyráběného kovu. Nebo na druhé straně můžeme z těchto údajů odhadnout, do jaké míry bude daný kovový oxid metalotermicky zredukován, tedy jak výhodné je použití této metody resp. jednotlivých redukovadel.

Aplikaci termodynamického rozboru pro výpočet rovnovážné konstanty si ukážeme na příkladu aluminotermické redukce Cr_2O_3 , tedy pro reakci



Rovnovážná konstanta této reakce je dána vztahem

$$K_{48} = \frac{(a_{\text{Cr}})^2 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{(a_{\text{Al}})^2 \cdot (a_{\text{Cr}_2\text{O}_3})} \quad (2.49.)$$

Vzhledem k tomu, že přítomné kondenzovaná fáze spolu reagují, tvoří kapalné roztoky, nejsou jejich aktivity rovny jedné. Musíme proto hodnoty aktivit jednotlivých složek odhadnout, protože jejich experimentální hodnoty jsou tabelovány jen pro určité kapalné binární slitiny.

Za předpokladu ideálního chování kovové fáze a platnosti tzv. Temkinova pravidla, že aktivita molekulární složky v kapalné strusce je rovna čtverci její molární koncentraci, můžeme rovnovážnou konstantu reakce (2.50.) vyjádřit vztahem

$$K_{48} \approx \left(\frac{X_{Cr}}{X_{Al}} \right)^2 \left(\frac{X_{Al_2O_3}}{X_{Cr_2O_3}} \right)^2 \quad (2.50.)$$

Pro praktické výpočty je možno rovnovážnou konstantu přibližně vyčíslit podle vztahu

$$K_{48}^{1/2} = \frac{X_{Cr}}{X_{Al}} \cdot \frac{X_{Al_2O_3}}{X_{Cr_2O_3}} = \exp. - \frac{\Delta G^0}{2 RT} \quad (2.51.)$$

V případě aluminotermických reakcí můžeme bez velké chyby předpokládat, že na konci reakce se $X_{Cr} \longrightarrow 1$ a $X_{Al_2O_3} \longrightarrow 1$, tedy

$$\frac{\Delta G^0}{2 RT} = \ln X_{Al} \cdot X_{Cr_2O_3} = \frac{1}{2} \ln K_{48} \quad (2.52.)$$

Vztah (2.52.) nám prakticky umožňuje výpočet rovnovážného obsahu nezreagovaných složek X_{Al} a $X_{Cr_2O_3}$ na konci reakce. Na základě tohoto vztahu můžeme např. vypočítat jaký přebytek hliníku musíme do reakční směsi dodat, aby nezreagované množství Cr_2O_3 bylo menší než 1 % a současně vypočítat, jaký bude obsah nečistot, tedy hliníku ve vyrobeném kovu.

Provedeme-li obdobný rozbor pro aluminotermické redukce jiných kysličníků, např. V_2O_3 , TiO_2 , NbO , zjistíme, že tyto redukce neproběhnou do takového stupně, jak tomu bylo při výrobě Cr a Mn. Při zpracování těchto kovů aluminotermií je výhodné je získávat ve formě ferroslitin. Dosáhne se tím poměrně značného snížení jejich bodu tání a kromě toho Fe_2O_3 ve výchozím materiálu je donorem tepla.

Obdobou aluminotermických redukcí jsou silikotermické redukce, kdy se jako redukovadla používá křemík nebo ferrosilicium. Silikotermické redukce jsou méně exotermické než aluminotermické redukce a proto, má-li se dosáhnout roztavení zúčastněných látek, je nutné výchozí směs předeheat, obvykle na $500^{\circ}C$. Silikotermie se průmyslově používá např. při výrobě ferrochromu, ferromanganu, slitiny Fe-Cr-Si.

2.1.3.2 Redukce kovových halogenidů

Jak již bylo dříve uvedeno, tvoří řada kovů s kyslíkem velice pevné tuhé roztoky, které nelze prakticky zredukovat na čistý kov. Proto se oxidy těchto kovů, jedná se hlavně o tzv. žáruvzdorné kovy jako Zr, Ti a Ta, nejprve převedou chlorací na chloridy. Tyto chloridy se poměrně snadno redukují. Jako redukovadla se většinou používají reaktivní kovy např. Mg, Ca a Na a ve zvláštních případech H_2 .

Pro redukci kovových chloridů reaktivními kovy platí stejné zásady jako pro redukci kovových kysličníků. Výběr redukovadel, t.j. Ca, Mg a Na je dán jednak velkou afinitou těchto kovů ke chloru a dále vlastnostmi jejich chloridů, zejména jejich bodem tání. Po proběhlé reakci se totiž vyredukováný kov odděluje od vzniklé solné strusky jejím vytavením.

Z toho vyplývají tepelné požadavky na reakci: výsledná teplota musí být nad bodem tání chloridů. Pro srovnání uvádíme body tání a body varu vzniklých chloridů:

MgCl ₂	: b.t. 714°C	b.v. 1418°C
CaCl ₂	: b.t. 772°C	b.v. 2000°C
NaCl	: b.t. 801°C	b.v. 1465°C

Z tohoto srovnání vyplývá, že nejvhodnějším redukovadlem je Mg. Sodíku jako redukovadla se používá vyjíměčně.

Průmyslově se metalotermické redukce chloridů používají např. při výrobě čistého vanadu redukcí VCl₃, čistého zirkonu redukcí ZrCl₄(g) nebo při výrobě titanu redukcí TiCl₄.

Redukce kovových chloridů vodíkem není zatím průmyslově propracována a realizuje se v laboratorních podmínkách např. při výrobě vysoce čistých kovů. Vodík může při běžných teplotách t.j. do 1000°C redukovat pevné méně stabilní chloridy jako je VCl₃ nebo CrCl₃ a při teplotách vyšších i chloridy stabilnějších jako je TiCl₄. Výhoda vodíkové redukce je v nízkých nákladech zejména z hlediska ceny redukovadla a v tom, že nezvniká strusková fáze a tím odpadá separace vyredukováného kovu a nedochází k jeho znečištění.

Zatím jsme věnovali pozornost redukcím kovových chloridů. V některých případech je však výhodnější zpracovávat metalotermickou redukcí fluoridy než chloridy. To zejména platí pro výrobu berylia, kdy se tento kov vyrábí redukcí hořčíkem z BeF₂.

2.1.4 Tavení

V předchozích kapitolách jsme se zabývali postupy, kterými jsme na žárové cestě převedli kov vázaný ve vytěžené rudě až do jeho vyredukované formy. Teď potřebujeme od sebe oddělit částičky vyredukováného kovu od hlušiny. Po skončení redukce je vyredukováný kov rozptýlen ve vsázce na stejných místech, kde byl před redukcí ve formě oxidu. Nyní je potřeba zvýšit teplotu v peci a hmotu roztavit. Tavením se částičky kovu nebo jiné kovové složky spojí v kovovou fázi, která se oddělí od taveniny jalových podílů vsázky tzv. strusky.

Při tavení dochází k nejrůznějším fyzikálním a chemickým změnám. Podle složení vsázky v průběhu tavení mezi sebou reagují složky a vznikají konečné produkty tavení, které se od sebe v kapalně fázi oddělí. Produktem tavení podle druhu zpracovávaného materiálu jsou kov, kamínek (lech), míšeň, struska, polévaté prachy a plyny.

Hlavním produktem tavení je kov. Vyrebený kov není nikdy čistý, protože výchozí surovina obsahuje vždy určité množství doprovodných kovových nečistot, které se rovněž redukuje a při tavení přecházejí do hlavního kovu. Tavením, pokud jsme pro výrobu nepoužili čisté suroviny a čisté přísady, získáváme surový kov, který se čistí rafinací. Často spolu s kovem jako vedlejší produkt nebo jako hlavní produkt se získávají s irné sloučeniny kovů, tzv. kamínky, nebo sloučeniny kovů s arsenem či antimonem, tzv. míšeň. Jednotlivé produkty tavení se od sebe liší měrnou hmotností. Na konci tavení mohou v peci vzniknout až čtyři vrstvy: struska (na povrchu lázně), kamínek, míšeň a kov.

Specifickým druhem tavení je tavení na kamínek. Tavení na kamínek je tavení koncentrační, kterým se zpracovávají chudé koncentráty mědi a niklu.

2.1.4.1 Tavení na kamínek

Kamínky jsou směsí roztavených sulfidů těžkých kovů, které často obsahují malé množství oxidů a nepatrné množství strusky. Kamínky tvoří důležitý meziprodukt při výrobě některých kovů, které mají vysokou afinitu k síře, zejména mědi a niklu. Tyto kovy se právě na základě vysoké afinity k síře oddělují od ostatních kovů a hlušiny a hromadí se v kamínku. Roztavený kamínek má větší měrnou hmotnost než struska. V peci vznikají dvě od sebe oddělené taveniny. Nahoře je struska a vespod kovonosný kamínek.

Kamínek vzniká tavením vsázky obsahující síru a kovy, obvykle vázané ve formě sulfidů. Pro vznik kvalitního kamínku je nezbytné, aby vsázka obsahovala určité procento síry. Vsázky bohaté sírou se proto před tavením zbavují přebytečné síry pražením. Naopak nedostatek síry se ve vsázce vyrovnává přidáním přísad obsahujících síru (pyrit, sádrovec). Kamínek obsahuje 24 - 26 % S.

Hlavní složkou kamínku jsou FeS , Cu_2S a Ni_3S_2 . Kamínky se taví při teplotách 900 - 1100°C a mají silně agresivní účinky. Velice snadno se v nich rozpouštějí kovy a kovové oxidy. Roztavený kamínek se různými způsoby podle složení zpracovává na kov. U měděných kamínků dokonce bez působení redukčních činidel, pražně-reakčním pochodem.

V následující tab. 2.1 je uvedeno složení několika typických druhů kamínků.

Tab. 2.1 Složení několika typických druhů kamínků

Druh kamínku	Složení v %						
	S	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn	SO ₂
měděný bohatý	25	33	41	-	-	-	0,4
měděný chudý	28	50	15	-	-	3	1,2
niklový	25	40	-	30	-	-	-
Mědnato-niklový	25	48	9	11	-	-	-
olovnářský	20	24	11	3	15	8	-

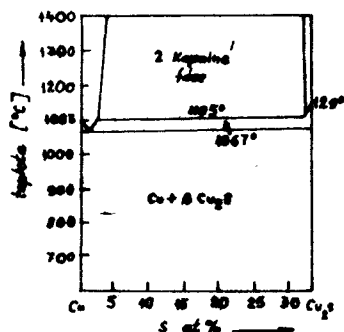
V průmyslové praxi mají největší význam Cu-Fe kamínky, které jsou meziproduktem při výrobě mědi ze sulfidických rud a dále Cu-Ni kamínky. Olovnářské kamínky vznikají jako nežádoucí produkt při výrobě surového olova v šachtových pecích. Zpracovávají se ponejvíce odlučováním na olovo nebo přetavením s jinými Cu-meziprodukty, aby se zvýšil obsah mědi a snížil obsah Pb.

Fe-Cu kamínky

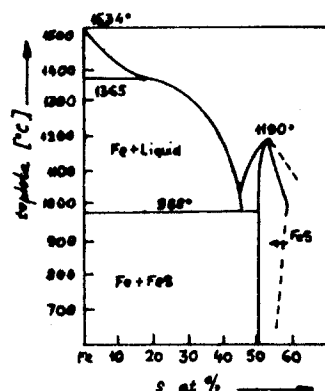
Fe-Cu kamínky, které vznikají jako kapalná sulfidická fáze během výroby mědi, mohou být zjednodušeně popsány jako směsi Cu_2S a FeS . Ve skutečnosti obsah síry v kamínku je nižší než odpovídá ideální směsi Cu_2S a FeS , protože vždy obsahují určité procento kyslíku. Kromě toho závisí obsah síry na tlaku síry nad taveninou. V praxi se součet Fe + Cu + S pohybuje kolem 95 %. Obsah kyslíku v kamínku závisí

na poměru Cu:Fe, dále na tlaku O_2 a SO_2 . Obsah kyslíku v kamínku je v bohatých kamíncích (vysoký obsah Cu) velmi nízký, ale s rostoucím obsahem FeS (chudé kamínky) roste lineárně.

Rozdílné chování systémů Cu-S a Fe-S je zřejmé z jejich fázových diagramů, obr. 2.8, 2.9.



Obr. 2.8 Fázový diagram pro systém Cu-S

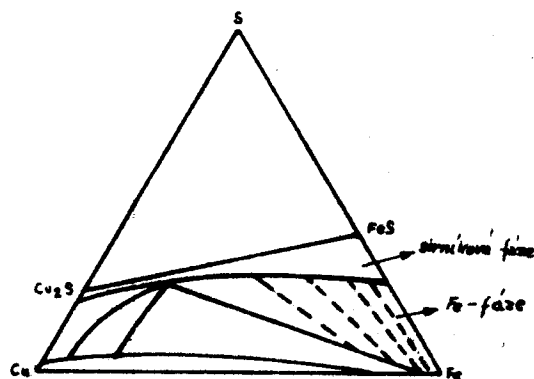


Obr. 2.9 Fázový diagram pro systém Fe-S

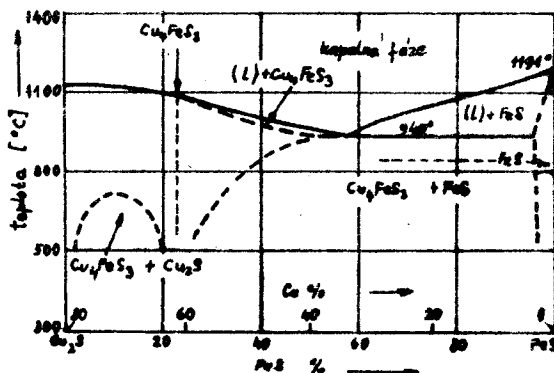
V případě systému Fe-S existuje široké rozmezí kapalných roztoků, jejichž složení se mění od čistého Fe až po FeS. Naproti tomu systém Fe-S vykazuje širokou oblast nemísitelnosti dvou kapalných fází: mědi obsahující nízko procento síry a Cu_2S s malým procentem Cu.

Na obr. 2.10 je uveden fázový diagram ternárního systému Cu-Fe-S při teplotě $1250^\circ C$.

Pro tento fázový diagram je typická oblast nemísitelnosti dvou fází a to bohaté kovové Fe-fáze a sulfidické fáze. Podél spojnice $Cu_2S - FeS$ se mění složení této pseudobinární směsi. Dalším typickým rysem této ternární soustavy stejně jako u předchozích binárních systémů je vzestup tlaku síry ve směru kov-sulfid.



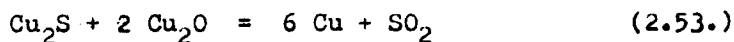
Obr. 2.10 Fázový diagram pro systém Cu-Fe-S při teplotě $1250^\circ C$



Obr. 2.11 Fázový diagram pseudobinárního systému $Cu_2S - FeS$

Tavením na kamínek se získává nejprve ze vsázky, ve které se předtím případně pražením upravil obsah síry, kamínek obsahující 80 - 90 % sulfidů mědi a železa (Cu_2S , FeS), zbytek tvoří ZnS , PbS a oxidy železa. Obsah mědi se pohybuje mezi 30 - 50 %.

Dmýcháním vzduchu do roztaveného kamínku v 1. periodě bessemerování přechází FeS a další sulfidy na oxidy, které reakcí s SiO_2 přecházejí do strusky. Vzniká tzv. koncentrovaný neboli bílý kamínek, který se svým složením blíží čistému Cu_2S s obsahem mědi kolem 80%. Dalším dmýcháním vzduchu ve 2. periodě bessemerování do bílého kamínku se sulfid mědný okysličuje. Probíhá reakce



Vzniklá tzv. konvertorová měď se rafinuje.

Zvláštním druhem tavení na kamínek je tzv. pyritové a polopyritové tavení v šachtové peci. Produktem je opět kamínek na bázi Cu_2S - FeS . Výchozí surovinou jsou pyrity (FeS_2) nebo magnetové kyzy (Fe_7S_8) s obsahem mědi 1 - 3 %, které se bez předchozího pražení pouze oxidačním tavením zpracovávají na kamínek s 30-50%Cu. Potřebné teplo se získá spalováním železa na FeO a síry na SO_2 . Při použití bohatých pyritů, mluvíme o pyritovém tavení, probíhá proces téměř bez paliva nebo pouze přidáním 3 - 5 % koksu. Při zpracování vsázky s menším obsahem pyritu, polopyritové tavení, se přidává 3 - 10 % koksu. Podmínkou zdárného tavení je přidání SiO_2 do vsázky, který váže FeO ve strusku, Výhodou pyritového a polopyritového tavení je úspora energie, protože odpadá pražení.

Tavení Cu-Fe rud na kamínek se provádí v plamenných, šachtových a elektrických pecích, nově v pecích pro tavení ve vzosu a v cyklónových pecích.

Cu-Ni Kamínky

Cu-Ni kamínky vznikají jako meziproduct při zpracování niklových sulfidických rud a rud oxidických tavených s přísadami obsahujícími síru a s koksem. Tyto rudy vždy ještě obsahují železo a měď. Tavením vzniká nejprve tzv. chudý kamínek, který obsahuje Ni_3S_2 , Cu_2S a FeS . Obsah mědi a niklu je 12 - 25 %, železa 50 % a síry 25%. Vsázka se většinou před tavením nepraží. Praží se pouze v případech, kdy ruda obsahuje vysoké procento sirníků železa. Železo se z kamínku odstraňuje v konvertoru stejným způsobem jako při výrobě mědi tavením na kamínek.

Po zkoncentrování kamínku odstraněním železa (tzv. jadrného lechu) vzniká mědnato-niklový kamínek, který obsahuje 40 - 50 % Ni, 25 - 40 % Cu a zbytek je S. Vzhledem k tomu, že měď a nikl mají obdobné chemické vlastnosti, je jejich dělení velmi obtížné. Dříve se k dělení mědnato-niklového kamínku používalo tzv. Orfordova pochodu, který využíval nemísitelnosti dvou fází (fáze bohaté Ni_3S_2 a fáze bohaté Cu_2S) v ternárním systému Ni_3S_2 - Cu_2S - Na_2S . Dnes se dělení kamínku provádí výhradně flotací.

Tavení niklových rud na kamínek se provádí v plamenných, šachtových a elektrických pecích.

2.1.4.2 Strusky

Dalším významným produktem tavení jsou strusky, které mají rozhodující význam pro dobrý průběh hutnických pochodů. Jsou to kapalné roztoky kovových oxidů jak volných, tak vázaných ve složitějších chemických sloučeninách, např. silikátech.

Strusky mohou dále obsahovat fosforečnany, boráty někdy i sirníky, karbidy nebo chloridy. Hlavními složkami hutnických strusek jsou: SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , FeO a další. Kromě těchto tzv. jalových oxidů jsou ve struskách i oxidy kovů jako je Zn , Pb , sulfidy technicky důležitých kovů a někdy i určité procento vyráběného kovu. Proto se často strusky vracejí do hutnického pochodu a zpracovávají se dále.

Strusky vznikají při výrobě kovů z rud např. redukčním tavením nebo koncentračním tavením na kamínek, při rafinačním tavení a zkujňovacích procesech.

Jejich úkolem je vázat rudnou hlušinu, chemické sloučeniny vedlejších složek, které se tvoří při zhutňovacích pochodech a event. popel z paliva. Další funkcí strusek je ochrana kovové lázně před nežádoucí oxidací. Ve strusce se shromažďují všechny nežádoucí složky a příměsi obsažené ve vsázce. Obecně strusky obsahují ty prvky, které nejsou nebo jsou jen částečně redukovány při redukčních pochodech nebo naopak oxidovány při pochodech oxidačních.

Struska musí tvořit samostatnou kapalnou fázi podstatně lehčí než je vyreduvaný kov, aby se mohla od kovu mechanicky oddělit.

Další důležitou vlastností strusek je, že se nerozpustí ve vyráběné kovové fázi a stejně naopak, že rozpustnost vyráběného kovu resp. jiného produktu tavení je ve strusce minimální. Aby struska splňovala všechny tyto požadavky a tím byl zajištěn dobrý chod pece, musí mít odpovídající fyzikální a chemické vlastnosti.

Z fyzikálních vlastností je to kromě nízké měrné hmotnosti (měrná hmotnost strusek se pohybuje obvykle v rozmezí od 2,4 do 4 g/m^3 podle obsahu kovů) požadavek úměrného bodu tání, viskozity a povrchového napětí.

Chemické vlastnosti strusek jsou dány požadavkem, aby mezi struskou a lázní probíhaly potřebné chemické reakce, např. odsíření ve vysoké peci. Struska musí být svým složením přizpůsobena danému hutnímu pochodu. Mimo jiné je důležité, aby nereagovala s vyzdívkou pece, proto musí mít stejný chemický charakter.

Složení strusek je různé podle druhu vyráběného kovu, zpracovávaných surovin a použité technologie. Ve výchozí surovině obvykle nejsou kysličníky, které tvoří podstatu strusek v takovém poměru, aby vznikla struska vhodného složení. Proto je nutné přidávat chybějící látky v podobě struskotvorných látek jako např. písku, vápence, kyzových výpalků. Aby nekovová fáze, t.j. struska byla kapalná při teplotě výroby kovů, musí se vhodnou kombinací stávajících složek s přísadami, vytvořit vícesložková eutektita. To se týká jak hutnických oxidických strusek, tak roztavených solí pro elektrolytickou výrobu. Samotné oxidy, které jsou obsaženy v hlušíně, mají vysoký bod tání. Jejich vzájemnou reakcí s přidanými přísadami vznikají sloučeniny a roztoky, které mají podstatně nižší bod tavení než jednotlivé oxidy. Z tohoto důvodu jsou důležité znalosti rovnovážných diagramů různých kysličníkových soustav s eventuálními dalšími přísadami snižujícími teplotu tavení.

Binární a ternární diagramy základních oxidických systémů jsou již podrobně zpracovány a jsou součástí četných kovohutnických příruček. Pro ilustraci uvádíme v závěru této kapitoly fázové diagramy nejdůležitějších binárních oxidických soustav.

Studium technických vlastností strusek bylo nejprve orientováno na železářské a měďařské strusky, teprve později na jiné kovohutnické strusky. V současné době existuje několik teorií (např. molekulární, iontová) vysvětlujících chování strusek na základě jejich pravděpodobné struktury a termodynamických vlastností. Termodynamické údaje jsou zejména cenné pro výpočet rovnováh kov-struska. Vzhledem k omezenému rozsahu této učebnice uvedeme pouze nejdůležitější charakteristiky a vlastnosti strusek.

Kysličníky obsažené v jalovině mají různý chemický charakter, který má rozhodující vliv nejen na jejich vzájemné působení, ale i na konečné vlastnosti strusky. Obsah některých složek jako je Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , ZnO , ZnS aj. je limitovaný, protože tyto složky negativně ovlivňují vlastnosti strusky, např. zvyšují interval tavení. Podle chemického charakteru dělíme strusky na kyselé a zásadité.

Stupeň kyselosti strusky se vyjadřuje poměrem mezi kyslíkem vázaným na SiO_2 , který má kyselý charakter a kyslíkem vázaným v zásaditých kysličnicích RO (FeO , CaO , MgO aj.).

$$\text{Stupeň kyselosti} = \frac{\text{O}_2 \text{ v SiO}_2}{\text{O}_2 \text{ v RO}}$$

Podle stupně kyselosti se strusky dělí do několika skupin, jak je uvedeno v tab. 2.2.

Tab. 2.2. Kyselosti strusek

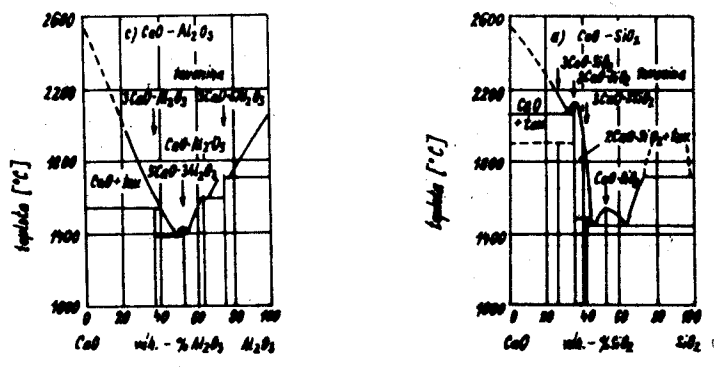
Stupeň kyselosti K	Označení	Vzorec
0,5	subsilikát	$4 \text{ RO} \cdot \text{SiO}_2$
1	monosilikát	$2 \text{ RO} \cdot \text{SiO}_2$
1,5	sesquisilikát	$4 \text{ RO} \cdot 3 \text{ SiO}_2$
2	bisilikát	$\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$
3	trisilikát	$2 \text{ RO} \cdot 3 \text{ SiO}_2$

Strusky nemají přesnou teplotu tavení, taví se v určitých intervalech teplot. Kyselé strusky mají dlouhý interval tavení, zásadité se taví v krátkém intervalu. V tab. 2.3 jsou pro srovnání uvedeny teploty tání čistých oxidů a jejich podvojných sloučenin, které jsou častými složkami hutnických strusek.

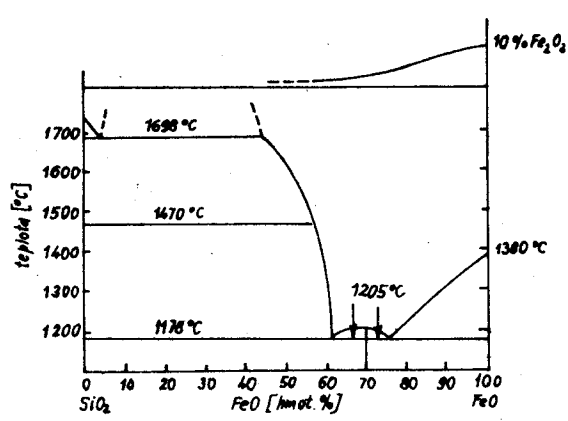
Tab. 2.3. Teploty tavení některých oxidů a jejich podvojných sloučenin

Oxid	Tepl.tání	Sloučenina	Tepl.tání
CaO	2570°C	$5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	1458°C
Al_2O_3	2050°C	$2 \text{ FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1205°C
SiO_2	1413°C		
FeO	1377°C		

Fázové diagramy systémů $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, CaO-SiO_2 a FeO-SiO_2 jsou uvedeny na obr. 2.12, 2.13, 2.14.



Obr. 2.12. a) Diagram CaO-Al₂O₃ ; b) Diagram CaO - SiO₂



Obr. 2.13 Diagram SiO₂ - FeO

V tab. 2.4 jsou uvedeny příklady složení některých kovohutnických strusek.

Tab. 2.4 Složení strusek

Struska	hm. %				kov
	SiO ₂	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	
měďařská (plamenná pec)	36	42	6	5	0,35 Cu
měďařská (šachtová pec)	33	48	4	7	0,30 Cu
olovářská	30	37	18	10	1,50 Pb
niklová huť	46	11	9	8	0,35 Ni
cínová huť	33	28	28	-	9 Sn

Zatím jsme se zabývali vlastnostmi kysličíkových strusek, které vznikají přímo při výrobě kovů a z převážné části jsou tvořeny hlušinou. Další důležitou skupinu tvoří syntetické strusky používané při rafinačních a zkujňovacích pochodech. Těmito struskami se budeme zabývat dále v kap. 2.1.7.

2.1.5. Elektrotermické pochody

Elektrotermické pochody zahrnují v metalurgii ty postupy, při kterých se používá k dosažení vysokých teplot a uskutečnění chemických reakcí elektrické energie. Z hlediska druhu používané elektrické energie a tím i charakteru pochodu dělíme elektrotermické pochody na pochody s použitím střídavého proudu a proudu stejnosměrného. Z hlediska zařazení elektrotermických pochodů do výrobního cyklu je můžeme dělit na

- elektrotermické pochody rudné
- elektrotermické pochody pro zpracování kovů

Rudné pochody zahrnují výrobu kovů z rud nebo koncentrátů uskutečněnou v elektrických pecích, v ostatních případech se elektrické pece využívají pro rafinaci kovů a jejich přetavování.

Zvláštním druhem použití elektrické energie v metalurgii neželezných kovů je tavná elektrolýza, kterou principiálně můžeme zařadit mezi elektrotermické pochody i když svým charakterem je obdobou elektrolýzy z vodných roztoků.

Při elektrotermických pochodech se elektrická energie přeměňuje na tepelnou a toto teplo se různou formou podle druhu používaných zařízení (pece obloukové, indukční, elektronové, plazmové atd.) přenáší na zahřívanou vsázku.

Elektrické topení má proti topení tuhými, kapalnými nebo plynnými palivy celou řadu výhod. Patří mezi ně zejména spolehlivá regulovatelnost teploty, která usnadňuje řízení chemického děje, možnost dosažení podstatně vyšších teplot než při použití kteréhokoli jiného paliva a čistota provozu, která je dána jednou z hlavních výhod elektrického vytápění - minimem spalin (spaliny vznikají jen ze vsázky, např. koks se přeměňuje na CO a CO₂ apod.).

Použití elektrických pecí umožňuje lépe regulovat výrobní cyklus z hlediska dodržení přesného teplotního a časového režimu, vytvoření a udržení neutrální atmosféry, vakua apod. Zavedením elektrických pecí do výroby se realizovaly i nové hutnické operace, které se dříve nedaly uskutečnit z hlediska vysoké teploty nebo v důsledku pomalého ohřevu trvaly příliš dlouho.

Elektrotermické pochody rudné.

Tyto pochody se využívají při výrobě oceli a některých neželezných kovů. Při výrobě oceli se používají elektrické pece obloukové a vsázka je tvořena různým poměrem ocelového odpadu, železné rudy a surového železa.

Při výrobě neželezných se používají tzv. elektrodové pece, které se konstrukčně od ocelářských obloukových pecí liší hlavně tím, že elektrody jsou částečně ponořeny do vsázky. Teplo předávané vsázce je převážně odporové, vznikající průchodem proudu vsázkou a částečně i teplem oblouku ponořeného do vsázky.

Elektrodových pecí se používá např. pro výrobu měděného kamínku pro výrobu ferrosilitin, pro koncentrační tavení a další hutnické operace. Provoz elektrodových a obloukových pecí má zejména tyto výhody: vysoké pracovní teploty, čistota provozu, malé objemy vznikajících plynů, vysoká tepelná účinnost atd.

Elektrotermické pochody pro zpracování kovů.

Tyto pochody se využívají při rafinaci kovů a jejich přetavování. Největší význam má jejich použití v ocelářství při výrobě vysokolegovaných a speciálních

ocelí. V oblasti zpracování neželezných kovů se pak elektrotermické pochody využívají pro kovy s vysokým bodem tavení (vakuové přetavování Ti, Zr, Mo, Ta, V atd.) nebo pro výrobu vysoce čistých kovů a slitin.

Při těchto pochodech se používají nejvíce pece obloukové a indukční a v poslední době pece elektronové a plazmové.

Některé způsoby rafinace jako vakuová rafinace nebo rafinace syntetickými struskami v ocelářství se provádí výhradně v elektrických pecích.

Největší výhodou použití elektrické energie při rafinačních a přetavovacích pochodech je kromě rychlého dosažení vysoké teploty bez ohledu na objem vsázky rychlé roztavení legujících vysokotavitelných prvků, přesné řízení probíhajících reakcí (nastavení teploty a atmosféry v peci) a hlavně to, že zpracováváný kov není v přímém styku s palivem a tím nedochází k jeho znečištění příměsí a paliva či spalných produktů.

2.1.5.1. Tavná elektrolýza

Výroba kovů elektrolýzou tavenin představuje specifickou oblast metalurgického průmyslu. Při tavné elektrolýze vylučujeme kovy rozkladem jejich roztavených sloučenin, většinou halogenidů průchodem stejnosměrného proudu. Používaná zařízení se nazývají elektrolýzery a elektrolýza probíhá při vysokých teplotách. Použití stejnosměrného proudu je nutné, protože jeho průchodem zajišťujeme nejen roztavení vsázky a udržení požadované teploty ale vykonání chemické práce - elektrolýzy.

Tavná elektrolýza se používá jak pro výrobu lehkých reaktivních kovů jako je hliník, vápník, hořčík, berilium aj., tak pro jejich rafinaci. Pro hliník představuje tavná elektrolýza prakticky jediný možný způsob jeho výroby a rafinace.

Pro elektrolytické vylučování kovů platí principiálně stejné obecné zákonitosti jako pro elektrolytické vylučování kovů a vodných roztoků. Protože elektrolýza vodných roztoků je podrobně popsána dále v kap. 2.2, uvedeme zde pouze rozdíly mezi tavnou elektrolýzou a elektrolýzou vodných roztoků.

Roztavené elektrolyty jsou mnohem méně prostudovány než vodné roztoky a proto se k vysvětlení některých jevů a k předpovědi průběhu pochodu používá analogie s pochody ve vodných roztocích. Je samozřejmé, že tato analogie je vzhledem k rozdílné struktuře vodných roztoků a solných tavenin poněkud omezena.

Tavenina čisté soli je vlastně mnohem jednodušší soustavou než je vodný roztok téže soli, protože chybějí ionty rozpouštědla. Proto odpadají vzájemné reakce mezi solí a rozpouštědlem, hydratace atd. Mohlo by se tedy zdát, že také elektrolýza tavenin musí probíhat jednodušeji, s menšími obtížemi. Ve skutečnosti však vzniká při technické elektrolýze tavenin mnoho specifických obtíží, podmíněných vysokou teplotou pochodu a některými charakteristickými zvláštnostmi roztavených elektrolytů. To se týká zejména reakcí probíhajících mezi roztaveným elektrolytem a produkty elektrolýzy, vylučovanými na elektrodách. Pochod se stává složitějším, elektrolýzuje-li se tavenina směsí několika solí. Tento případ je v praxi běžný, protože směs solí používáme na snížení bodu tání elektrolytu. Potom dochází ke složitým reakcím solí a kovů mezi sebou. Nežádoucí je zejména rozpouštění vyloučeného kovu v elektrolytu ať již ve formě pravého nebo koloidního roztoku tzv. kovové mlhy.

Při elektrolýze směsí solí obsahujících dva nebo více kationtů, se na katodě vybíjí stejně jako při elektrolýze vodných roztoků kationty, mající méně záporný potenciál. Avšak hodnoty vylučovacích potenciálů jednotlivých kovů z tavenin nejsou přesně známy. Přibližně lze předpovídat posloupnost vylučování různých kovů ze směsí jejich solí jen na základě dat o rozkladném napětí příslušných čistých solí. Ukázalo se však, že pořadí vylučování kovů se může měnit nejen podle teploty ale i podle aniontu solí.

V současnosti zatím neexistují spolehlivé experimentální metody k určení jednotlivých elektrodoových potenciálů v tavenině a proto není stanovena řada napětí. Ze znalosti volných entalpií zúčastněných složek je možno vypočítat teoretické rozkladní napětí (reverzibilní), které se od skutečného rozkladného napětí více či méně liší.

Proudový výtěžek při technické elektrolýze tavenin zřídka dosahuje 90 %, častěji je to 85 % a někdy i pod 50 %. Snížení výtěžku bývá způsobeno probíhajícími vedlejšími elektrochemickými pochody.

Jednou z příčin snižujících výtěžek v taveninách je rozpustnost kovů v roztavených solích. Rozpuštěný kov se z okolí katody difuzí a konvekcí elektrolytu dostává na jeho povrch, kde se může vypařovat nebo okysličovat vzdušným kyslíkem. Takto odčerpávaný kov se v elektrolytu současně doplňuje novým rozpouštěním.

Specifickým rysem tavné elektrolýzy s uhlíkovými nebo grafitovými elektrodami je tzv. anodový efekt. Anodový efekt se prakticky uplatňuje jen u hliníku a bude proto podrobně popsán až v kapitole o výrobě hliníku.

2.1.6. Jiné žárové pochody.

V této kapitole se stručně zmíníme o žárových pochodech, které se uplatňují při výrobě kovů a které svou povahou nepatří do již probíraných hlavních skupin pyrometalurgických pochodů. Jsou to: destilace a odkuřování. Jejich společným rysem je převedení vyráběného kovu do plynné fáze a jeho separace.

2.1.6.1. Destilace.

Skutečností, že většina těkavých složek se za vyšších teplot koncentruje v plynné fázi, je využíváno k separaci a dělení kovů destilací. Těkavé kovy jako zinek, kadmium, rtuť a event. hořčík při pyrometalurgických redukčních pochodech přicházejí do plynné fáze, odkud se separují v kapalnou nebo pevnou formu.

Těkavostí kovů nebo jejich sloučenin se využívá jak při jejich výrobě z rud či koncentrátů pro jejich oddělení od ostatních složek, tak při jejich rafinaci.

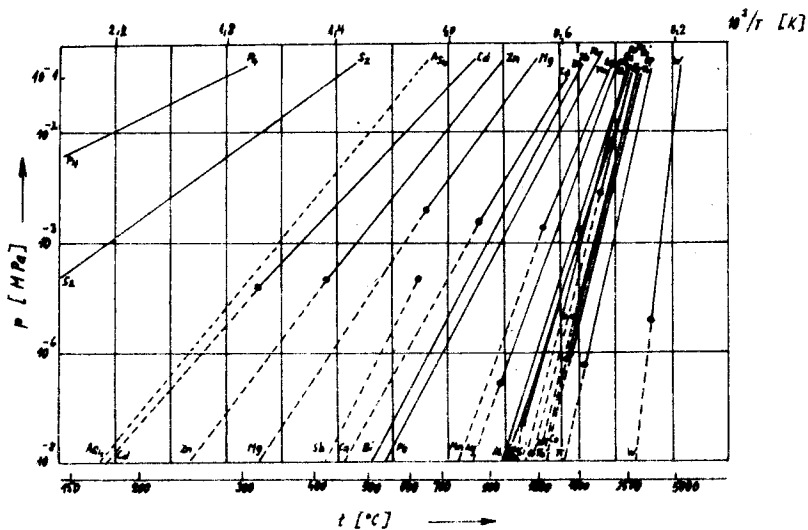
Odstranění kovu ze zpracovávaného systému je tím snazší, čím vyšší je jeho tenze par nad tímto systémem. Jedná-li se o odstraňování kovu z kapalné slitiny, bude jeho odstranění tím dokonalejší, čím bude mít vyšší aktivitu v poměru k aktivitě rozpouštědla. Proto k posouzení možnosti odstranění kovu z jeho roztoku (slitiny) musíme znát vedle tenze par čistého kovu i jeho aktivní koeficient v daném systému.

Pouze znalost termodynamických vlastností kapalných slitin však nestačí k odvození kvantitativních vztahů pro vypařování kovů. K tomu musíme ještě znát rychlost vypařování a koeficient vypařování.

Na obr.2.14 jsou uvedeny tenze par různých prvků v závislosti na teplotě. Pro výpočet tenze páry složky A nad jejím roztokem platí vztah

$$p_A = \alpha_A p_A^{\circ} = \gamma_A \cdot x_A \cdot p_A^{\circ} \quad /T/ \quad (2.54.)$$

kde p_A je tenze par složky A nad roztokem, p_A° tenze par čisté složky při téže teplotě, α_A je aktivita složky v roztoku, γ_A její aktivní koeficient a x_A molární zlomek.



Obr.2.14 Tenze různých prvků v závislosti na teplotě

Pro výpočet rychlosti vypařování hmoty ve vakuu platí vztah

$$W = 4,38 \cdot 10^{-4} \alpha p \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (2.55.)$$

kde W je rychlost vypařování, α koeficient vypařování, p tenze par vypařované látky nad roztokem, M její molekulová váha, T teplota pochodu.

Kritériem možnosti odstranění prvku A z jeho roztoku v prvku B je poměr jejich odpařovacích rychlostí. Koeficient odpařování α složky A z roztoku A-B je definován vztahem

$$\alpha = \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \cdot \frac{p_A^{\circ}}{p_B^{\circ}} \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (2.56.)$$

Čím je α pro určitý prvek větší tím snažší je jeho odpařování a tím menší jsou ztráty rozpouštědla. Jestliže $\alpha < 1$, možné, naopak rozpouštědlo se odpařuje rychleji.

Dělení těkavých kovů z kapalně fáze se provádí prakticky destilací v destilačních nebo rektifikačních kolonách. Početně se destilační kolony pro oddělení kapalných kovů zpracovávají stejně jako destilační kolony pro jiné kapalně systémy. Pro destilaci kapalných kovů obecně platí, že kolona musí být vyšší vzhledem k vyšší tepelné vodivosti kapalných kovů. Jinak platí, že destilace kovů v praxi probíhá podle teoretických předpokladů. Produkty destilace se dají určit z refluxního poměru na každém destilačním stupni. Počet destilačních kroků je tím větší čím větší je počáteční refluxní poměr. Při daném refluxním poměru je počet destilačních kroků tím menší, čím větší je rozdíl mezi tensemi par čistých složek nebo vykazuje-li daný systém velké kladné odchylky od Raaultova zákona z hlediska vypařované složky.

Těkavé kovy se získávají z rud stejnými pyrometalurgickými pochody jako kovy netěkavé. Rozdíl je v tom, že při teplotách, za kterých probíhají pyrometalurgické pochody, přechází tyto kovy do plynné fáze, ze které pak zpětně kondenzují. Toho se v praxi využívá k oddělení těchto kovů od jaloviny a od doprovodných netěkavých kovů.

Destilační pochody se v pyrometalurgických výrobních neželezných kovů uplatňují např. při výrobě zinku a kadmia a při jejich dělení, nebo při výrobě hořčíku Pidgeonovou metodou.

Těkavosti některých kovů nebo jejich sloučenin se dále využívá při jejich rafinaci. Typickým příkladem je rafinace surového zinku destilací nebo odstraňování těkavých nečistot vypařováním ve vakuu.

2.1.6.2. Odkuřování

Dalším pyrometalurgickým pochodem při kterém se těkavé kovy oddělují od zpracovávané suroviny destilací je odkuřování. Tento pochod se využívá pro zpracování hutnických odpadů, hlavně strusek.

Princip odkuřování (fumingu) spočívá v tom, že struska se taví v nízkošachtelné peci s přísádkou pedřadného uhlí za dmýchání vzduchu. Poměr mezi vzduchem a uhlím je takový, že se uhlí spaluje nedokonale a vytváří redukční prostředí. Při dostatečně vysoké teplotě (asi 1250°C) nastává destilace těkavých prvků a sloučenin v podobě kovových nebo sulfidických par, které se mohou za šachtou spalovat přebytkem vzduchu nebo kysličníky. Odkuřováním se získají zinek, kadmium, olovo, cín a stopové prvky. Nevýhodou tohoto pochodu je nutnost natavení strusky.

Odkuřováním se zpracovávají hlavně měďařské a olovářské strusky. Dříve se tyto strusky vyvážely na haldy jako odvaly, dnes jsou však ve srovnání s těženými rudami velmi dobrou surovinou pro výrobu zinku a olova. Proto se dnes velmi často zpracovávají staré odvaly, které jsou kvalitnější než těžené rudy.

Odkuřování se dále používá pro výrobu kysličníku zinečnatého. Kromě strusek se jako výchozí surovina používá buď zinkových kysličníkových rud v případě výroby kysličníku zinečnatého pro různé pigmenty nebo kovového zinku pro získání vysoké čistoty zinku např. pro farmaceutický průmysl.

Obdobou zpracování strusek odkuřováním je jejich zpracování převalováním. Tento pochod byl již probíráán mezi pražícími pochody.

2.1.7. Rafinace kovů

Surový kov vyrobený z rudy nebo koncentrátu obsahuje celou řadu příměsí a nečistot. Abychom získali kov čistý, jehož jakost bude vyhovovat předepsaným normám, musíme ho podrobit rafinaci. Původ a charakter nečistot je různý. Jedná se jak o nekovové prvky jako je S, P, O₂, N₂, které se do kovu dostaly z výchozích rud nebo během výroby z paliva či atmosféry, nebo uhlík, který se do kovu zavedl během redukce, tak o další kovové nečistoty, které již byly přítomny ve výchozí surovině.

Účelem rafinace je získat pokud možno co nejčistší kov, v některých případech je však hlavním cílem rafinačního pochodu získat nečistoty, které třeba nemají škodlivý vliv na vlastnosti kovu, ale jsou cenné samy o sobě, jak je tomu např. při získávání stříbra z olova.

Kov se rafinuje různými způsoby. Universální způsob neexistuje. Musí se využít rozdílných chemických, elektrochemických a fyzikálních vlastností rafinovaného kovu a odstraňovaných nečistot. Vzhledem k tomu, že roztavený surový kov je v podstatě zředěným roztokem v něm obsažených nečistot, hrají při posuzování účinnosti jednotlivých rafinačních pochodů významnou roli termodynamické a transportní vlastnosti zředěných roztoků.

V prvním přiblížení můžeme rafinační pochody rozdělit do tří hlavních skupin. Jsou to pochody, které probíhají mezi těmito fázemi:

- 1/ kov - struska
- 2/ kov - kov
- 3/ kov - plyn

Některé rafinační postupy nelze zařadit do uvedených skupin, protože jsou kombinací různých pochodů. Zvláštní skupinu pak tvoří elektrochemická rafinace.

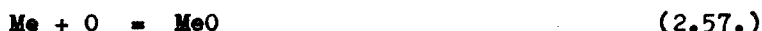
2.1.7.1. Pochody kov - struska

Jak již vyplývá z názvu, patří mezi pochody kov - struska rafinační procesy založené na přechodu nečistot do strusky nebo na přímé reakci roztaveného kovu se struskou.

2.1.7.1.1. Žárová rafinace

Sem patří nejvýznamnější rafinační postupy používané jak při zpracování oceli tak neželezných kovů, hlavně mědi a olova. Principem je převedení méně ušlechtilých prvků na oxidy, které se vážou ve vhodně volené rafinační strusce. Žárová rafinace je tedy založena na rozdílné afinitě odstraňovaných prvků a základního kovu ke kyslíku. Odstraňovaná nečistota se oxiduje nejčastěji působením vzduchu nebo kyslíku dmýcháním do kovové lázně. Výjimečně se jako oxidační činidlo používá vodní pára (odstraňování Zn a Pb po parkensonování) a ledek. Poměrně často bývá donorem O₂ oxid kovu, který je rafinován. Tak např. nečistoty v surovém železe se okysličují buď vzduchem nebo přidáním železné rudy.

Při oxidační rafinaci probíhají v tavenině tyto reakce mezi základním kovem (Me), nečistotou (me) a kyslíkem



Rafinovaný kov, který má menší afinitu ke kyslíku se nejprve vzhledem k jeho značné koncentraci oxiduje, ale vzápětí vzniklý oxid reaguje s nečistotami, které mají větší afinitu k O_2 a stává se tak přenašečem kyslíku.

Vzniklé oxidy se hromadí na povrchu lázně odkud se odstraňují jako stěry, nebo se sráží v rafinační strusce. Jak stěry tak rafinační strusky vždy obsahují vysoké procento základního kovu a dále se zpracovávají ať za účelem získání rafinovaného kovu nebo odstraňování nečistoty.

Pro co nejdokonalejší průběh žárové rafinace je nutné zajistit takové reakční podmínky, aby reakce (2.58.) byla co nejvíce posunuta doprava. Rovnovážná konstanta této reakce je dána vztahem

$$K_{58} = \frac{\text{meO}(1)}{\text{meO}(1) \cdot \text{P}_{\text{O}_2}} \quad (2.60.)$$

Posunutí reakční rovnováhy směrem doprava je podporováno těmito předpoklady:

- 1/ Vysoká afinita odstraňované nečistoty ke kyslíku
- 2/ Vysoký aktivitní koeficient nečistoty v kovové fázi
- 3/ Nízký aktivitní koeficient vzniklého oxidu ve strusce a jeho dobrá rozpustnost ve strusce.

Tak např. při rafinaci Cu se oxidací snadněji odstraňuje Fe než Ni, přestože jejich afinita k O_2 je přibližně stejná. Je to způsobeno tím, že v roztoku Fe-Cu vykazuje Fe silně kladné odchylky od Raoultova zákona, zatímco systém Ni-Cu se svým chováním blíží ideálnímu chování.

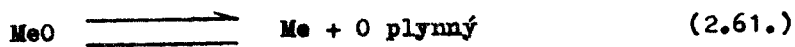
Dalším faktorem ovlivňujícím průběh žárové rafinace je složení strusky. Dobrý průběh rafinace je podporován přítomností látky, která chemicky váže vzniklé oxidy nečistot. Tím se rovnováha rovnice (2.60.) posunuje doprava a účinnost rafinace se zvětšuje. Tak např. při žárové rafinaci surového olova se oxidací odstraňují méně ušlechtilé kovy Sb a Sn, zatímco ušlechtilejší Bi není oxidován. Sb a Sn tvoří kyselé oxidy, které se snadno rozpouštějí v zásaditých Pb-struskách. Přejít do oxidů Sb a Sn do strusky se ještě zlepší přidáním dalších zásaditých oxidů.

Zařízení používaná pro žárovou rafinaci závisí na zpracovávaném kovu a používaném oxidačním činidlu. Oxidace vzduchem nebo kyslíkem bývá silně exotermickou reakcí a v některých případech může rafinace proběhnout i bez přidání paliva. Pro tento typ žárové rafinace se používají konvertory, kdy do roztaveného kovu se vhání vzduch nebo kyslík.

Ve většině případů je teplo vyvinuté oxidací nečistot nedostatečné, zejména je-li jako O_2 - donor použit oxid rafinovaného kovu. V těchto případech se žárová rafinace provádí ve vytápěných pecích. Příkladem těchto pecí jsou nístějové pece, které se používají při zpracování surového železa ale i neželezných kovů jako je

Cu a Pb. Oxidace nečistot v těchto pecích může probíhat částečně foukáním kyslíku do lázně ale hlavně přenosem kyslíku přes oxid rafinovaného kovu.

Pe proběhlé rafinaci vždy následuje další stupeň žárové rafinace a to dezoxidace, což znamená odstranění volného i vázaného O_2 z rafinovaného kovu. Postupy při dezoxidaci jsou různé podle rafinovaného kovu a požadavků na jeho čistotu z hlediska odstranění O_2 . Obecně je dezoxidace založena buď na chemické reakci O_2 s přidanou pevnou nebo plynnou látkou, která má velkou afinitu ke kyslíku. Vzniklé oxidické produkty přecházejí do strusky nebo jsou plynné. Další způsob tzv. vakuové dezoxidace využívá skutečnosti, že snížením tlaku nad roztaveným kovem se rovnováha reakce



silně posune doprava a uvolněný kyslík se z lázně odstraní.

Dezoxidační postupy používané při výrobě oceli tvoří důležitou část ocelářství a budou podrobněji probrány ve třetí části těchto skript.

V hutnictví neželezných kovů je významná dezoxidace mědi, u ostatních kovů není dezoxidace vzhledem k nízké rozpustnosti O_2 nutná. Rafinovaná měď po proběhlé oxidické rafinaci obsahuje až 1% O_2 . Běžně se dezoxidace Cu provádí tzv. pólováním. Po odstranění rafinační strusky se do Cu-lázně ponořují dřeva, ze kterých se uvolňují plynné uhlovodíky. Vyvíjející se bubliny plynu promíchávají lázeň a reagují s O_2 za vzniku CO_2 a H_2O . Nověji se tento způsob rafinace provádí probubláváním semního plynu taveninou. Tímto způsobem lze snížit obsah O_2 v lázni až na 0,02% O_2 . U mědi na tváření snižujeme obsah O_2 na 0,03 - 0,05, u mědi pro elektrolytickou rafinaci jen na 0,1% O_2 . Dokonalejšího odstranění O_2 z Cu při výrobě tzv. "kyslíku prosté mědi" se docílí použitím silnějších dezoxidovadel jako je P nebo slitina Ca-B. Vzniklé oxidy se odstraní ve formě strusky.

2.1.7.1.2. Rafinace sírou

Do skupiny pochodů kov - struska dále patří rafinace sírou. Tímto způsobem se odstraňují nečistoty mající větší afinitu k síře než základní kov. Probíhající reakce jsou obdobné jako u oxidické rafinace a proto jsou stejné i podmínky pro dosažení co nejdokonalejšího odstranění nečistot. Jako sulfidizačního prostředku se používá elementární síra, která je přenášena hlavním kovem podle následujících reakcí



Síra nejprve reaguje s hlavním kovem, kterého je podstatně více než kovu doprovodného. Vzniklý sulfid MeS se v rafinovaném kovu rozpouští a poté reaguje s nečistotou. Sulfidy nečistot se z povrchu lázně odstraňují jako stěry.

Rafinace sírou se výhradně používá pro neželezné kovy a to hlavně pro odstraňování mědi ve formě CuS . Tento postup je např. běžnou součástí rafinace elova nebo antimonu.

2.1.7.1.3. Rafinace tvorbou sloučenin

Rafinace tvorbou sloučenin je založena na specifické reakci nečisto s přidávanými kovy za vzniku sloučenin nerozpustných v základním kovu. Do roztaveného rafinovaného kovu se zamíchá vhodný kov či slitina. Volba je dána příslušným fázovým

diagramem. Lázeň se pomalu ochlazuje, vzniklá sloučenina vyplave na povrch, odkud se stahuje ve formě pěny a stěrů. Tento druh rafinace je málo běžný, ale v některých případech je jediným možným způsobem odstranění nečistot. Používá se např. Kroll-Betterova způsobu odstraňování vizmutu z olova přidáním Mg-Ca slitiny. Vzniklé chemické sloučeniny a tuhé roztoky jsou v roztaveném olovu nerozpustné a odstraňují se z povrchu. Stejným způsobem se rafinuje surový ocel, ze kterého se As, Sb a zbytek Fe odstraňují přidáním hliníku a Bi přidáním hořčíku, sodíku popř. zinku.

2.1.7.1.4. Rafinace syntetickými struskami

Rafinace syntetickými struskami je založena na chemických popř. fyzikálních reakcích rafinovaného kovu s vhodně sestavenou syntetickou struskou. Chemickou reakcí mezi kovem a struskou dochází k odstranění nečistot z hlavního kovu ve formě chemických sloučenin a jejich vázáním do strusky. Dále při použití kapalné syntetické strusky při prostoupení obou fází dochází i k odplynění a k odstranění vměstků. Tento způsob rafinace se hlavně používá pro rafinování ocelí a označuje se jako mimopecní rafinace syntetickými struskami a elektrostruskové tavení. Rafinace syntetickými struskami se používá i v hutnictví neželezných např. při rafinaci hliníku a jeho slitin tavením s rafinačními solí (směs KCl a NaCl, popř. Na_3AlF_6). Tento druh rafinace se uplatňuje při přetavování hliníkových odpadů.

Strusky používané pro mimopecní rafinaci - rafinace probíhá v pánvi - se dělí na tekuté, pevné a exotermické. Princip spočívá v tom, že do tekutého kovu se zamíchá nebo dá na dno pánve syntetická struska, která pomalu postupuje na povrch kovu, reaguje s nečistotami, které ve formě sloučenin přecházejí do strusky. Syntetických strusek se hlavně používá pro odstranění síry a fosforu ve formě sloučenin.

Nejúčinnější je rafinace tekutou struskou, kdy kromě chemických reakcí mezi kovem a struskou dochází k odplynění a odstranění vměstků. Postupem kapiček strusky, která je lehčí než rafinovaný kov, ze dna na povrch dochází ke strhávání rozpuštěných plynů, hlavně kyslíku. Současně dochází ke splývání nekovových vměstků s kapičkami strusky. Účinnost použití tekutých strusek je dána velkou stykovou plochou obou reagujících fází, t.j. kovu a strusky. Toho lze dosáhnout jejich vhodným smíšením tak, aby se vzájemně prostoupily. Prakticky se to provádí tak, že se roztavená struska naleje na dno odpichové pánve a na tuto podstatně lehčí fázi se nalévá těžší fáze - kov.

Tuhé strusky se při praktické aplikaci používají převážně pro odsíření. Jemně mletá hmota se zamíchává do tekutého kovu a odstraňuje z povrchu jako tuhá fáze.

Exotermické strusky tvoří přechod mezi tekutými a tuhými struskami. V pevné fázi, velmi jemně mleté se vmíchávají do tekutého kovu. V důsledku probíhajících exotermických reakcí se roztaví aniž dojde k odebrání tepla rafinovaného kovu. Jejich výhodou je, že při vhodné volbě složení vznikne nejen tekutá struska ale i tekutý kov, který může sloužit k dezoxidaci, popř. legování.

Elektrostruskové přetavování ocelí spočívá v tom, že rafinovaný kov ve formě elektrody se pomalu odtavuje ve struskové lázni. Kapičky kovu procházejí roztavenou struskou vzhledně chemického složení, probíhá rafinace nečistoty S, P, někdy C, reagují se struskou a přecházejí do ní. Kov po průchodu struskovou lázní opět krystalizuje. Tento způsob se používá pro výrobu špičkových ocelí.

2.1.7.2. Pochody kov - kov, kov - plynná fáze

Do těchto skupin pochodů patří rafinační způsoby založené na rozdílných fyzikálních vlastnostech základního kovu a odstraňované nečistoty. Proto se tyto pochody souborně nazývají metody fyzikální rafinace a zahrnují tyto nejdůležitější rafinační postupy: 1/ vycezení

2/ destilace

3/ vakuová rafinace

2.1.7.2.1. Vycezení

Rafinace vycezením se používá k odstraňování kovu se sníženou rozpustností v hlavním kovu a vyšší teplotou tavení než má hlavní kov. Rozpustnost doprovodného kovu v hlavním kovu závisí na teplotě a při ochlazování klesá. Dosáhne-li se stavu nasycení, začnou se z taveniny vylučovat směsné krystaly doprovodného a základního kovu, při čemž se tavenina obohacuje základním kovem. Podle váhy se tyto krystaly dostávají buď na povrch rafinovaného kovu odkud se stáhnou nebo jsou-li těžší, tak klesnou ke dnu. Ochlazování probíhá až těsně k bodu tavení hlavního kovu.

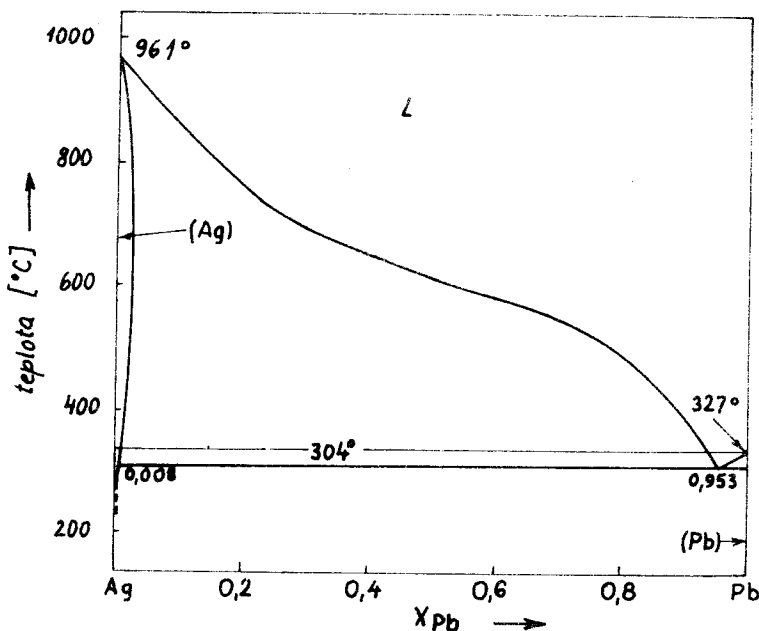
Vycezení však může probíhat i opačně, že pomalu zahříváme surový kov až těsně nad jeho bod tání. Vzniká kapalná fáze bohatá hlavním kovem, zatímco nečistoty zůstávají v pevné fázi. Tento pochod se nazývá likvace.

Vhodnost použití vycezení z hlediska účinnosti odstranění doprovodného prvku se určí z fázového diagramu hlavní kov - doprovodný kov nebo sloučenina. Vycezení je možno použít k rozkladu slitiny jen tehdy, má-li tato slitina interval tuhnutí. Vycezení je tím účinnější, čím je menší rozpustnost odstraňovaného kovu nebo jeho slitiny v hlavním kovu. Na obr. 2.15 je uveden fázový diagram slitiny Pb-Ag, který představuje typickou slitinu vhodnou pro použití rafinace vycezením. Nelze tedy tímto způsobem oddělovat od sebe slitiny eutektické nebo sloučeniny kovů.

Existence částečné nerozpustnosti mezi fázemi kapalnými se využívá při likvacii v přítomnosti dvou kapalných fází, kdy se vytváří fáze bohatá doprovodným kovem.

Uvedené rafinační postupy se používají výhradně pro rafinaci některých neželezných kovů a jejich použití si ozřejmíme na těchto příkladech.

Vycezení se používá např. při rafinaci olova, kdy se z něho odstraní v podobě škraloupů a pěny výšetající slitiny, sulfidy a arsenidy mědi, niklu, kobaltu, železa a zinku. Vycezením se z olova odstraní veškerá síra, nikl, kobalt, že-



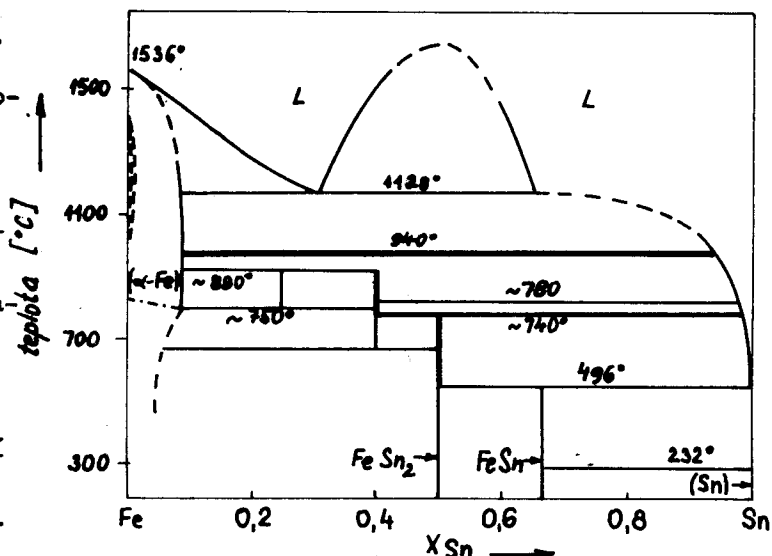
Obr.2.15 Fázový diagram slitiny Pb-Ag

lezo, částečně zinek, měď a arzén. Obdobně se ze surového cínu odstraňuje železo, měď, arzén a antimon, které tvoří s cínem vysokotající sloučeniny. Vycezováním se také snižuje obsah olova a železa při částečné rafinaci surového zinku.

Příkladem likvace dvou kapalných fází a vycezování je rafinace cínu, který obsahuje velké procento železa. Protože v soustavě Fe-Sn, obr. 2.16 existuje oblast částečné nemísitelnosti v kapalně fázi, vytvářejí se dvě vrstvy, jedna chudá na železo (spodní), druhá obsahující kolem 50% Fe, která se stahuje. Tzv. tvrdý cín se zpracovává společně se struskou z primární tavby tavením s ferrosiliciem o vysokém obsahu křemíku. Při tuhnutí se tvoří sloučenina Fe-Si, která se shromažďuje na povrchu lázně, zatímco fáze bohatá cínem se ukládá na dno. Spodní vrstva po stažení tvrdého cínu se čistí od zbytků železa vycezováním, pomalou krystalizací $FeSn_2$. Eutektikum této sloučeniny s cínem je tak blízko čistému cínu, že se podaří získat cín s 0,05% Fe. Težší krystalky sloučeniny klesají ke dnu.

2.1.7.2.2. Destilace, vakuová rafinace

Do skupiny rafinačních pochodů, kdy odstraňovaná nečistota přechází do plynné fáze patří destilace, vakuová rafinace a rafinace plyny. Prvé dva způsoby se používají k odstraňování těkavých nečistot, nebo těkavých sloučenin, na které se předchozí převedou. Vakuová rafinace se dále používá k odstraňování rozpuštěných plynů.



Obr.2.16 Fázový diagram slitiny Fe-Sn

Destilace jako rafinační

postup se používá k výrobě čistého zinku rektifikací, jak již bylo uvedeno v předchozím odst.2.1.6.1., kde jsou rovněž popsány teoretické zákonitosti tohoto pochodu.

Vakuová rafinace probíhá při sníženém tlaku, resp. vakuu. Použití vakua umožňuje průběh celé řady rafinačních pochodů, které by nemohly buď za normálního tlaku vůbec proběhnout a nebo by jejich průběh vyžadoval použití vysokých teplot.

Při vakuové rafinaci se hlavní kov, který obsahuje malá množství těkavých nečistot umístěn ve vakuové komoře, kde probíhá vylučování těkavých složek. Současná moderní průmyslová zařízení umožňují dosažení vakua od 10^{-1} do 10^{-4} Pa. Za takovýchto podmínek je rychlost vypařování čisté látky definována rovnicí (2.55.)

$$W = 4,38 \cdot 10^{-4} \alpha p \sqrt{\frac{M}{T}}$$

Výpočet rychlosti vypařování čisté složky a roztoku je komplikovanější, než výpočet rychlosti vypařování čisté látky, protože rychlosti vypařování závisí také na rychlosti difuze složky A v kapalně fázi, resp. z jejího vnitřku na fázové rozhraní kov - plyn. Prakticky existují dva děje omezující rychlost vypařování složky z roztoku. Je to rychlost difuze hraniční vrstvou na povrchu kapalně fáze a rychlost vypařování na povrchu.

Jestliže probíhá přenos složky A přes hraniční vrstvu rychleji, vytvoří se lokální rovnováha mezi povrchem a objemem kapalně fáze a řídicím dějem je rychlost vypařování. Jestliže řídicím dějem je difuze, musíme řešit případ, kdy na povrchu kapalně fáze vzniká hraniční vrstva roztoku o koncentraci těkavé složky x_A' . Za použití rovnice (2.55.), obecných rovnic pro přenos hmoty, předpokladu dosažení ustáleného stavu na povrchu kapalně fáze a že x_A' a x_A platí vztah

$$\left(\frac{x_A}{x_A'} - 1 \right) = \frac{M_B}{K \mathcal{J}_B} \frac{\alpha_A \mathcal{J}_A p_A^0}{(M_A T)^{1/2}} \quad (2.64.)$$

kde x_A' resp. x_A je molární zlomek těkavé složky A uvnitř kapalně fáze, resp. na jejím povrchu, M_A , M_B jsou molekulová váha složky A a rozpouštědla B, K je koeficient difuze, \mathcal{J}_A , \mathcal{J}_B aktivitní koeficienty složek A, B v roztoku, α_A je vypařovací koeficient složky A, p_A^0 tenze nasycených par čisté složky A, T je teplota děje. Z této rovnice můžeme vypočítat koncentraci vypařované složky A na povrchu a dosazením do rovnice (2.55.) za $x_A = x_A'$ pak vyčíslíme rychlost vypařování v případě, že tento pochod je řízen difuzí uvnitř kapalně fáze.

Z uvedených rovnic vyplývá, že vypařování látky z roztoku je ovlivněno nejen její těkavostí, která je dána hodnotou p_A^0 ale i jejím aktivitním koeficientem v roztoku.

Tento typ vakuové rafinace se zejména používá pro odstraňování Ca a Zn z oceli. Pro odstranění Cu z oceli pak představuje prakticky jediný možný způsob. V oblasti neželezných kovů se vakuová rafinace běžně používá pro dokonalé odstranění Cu, Fe, Pb a Bi a částečné odstranění As a Sb ze surového cínu.

Vakuová rafinace se však hlavně používá k odplynění kapalných kovů, k odstranění N_2 , H_2 , O_2 a CO. Pochody probíhající při vakuovém odplynění jsou složitější než při vakuovém vypařování těkavých látek. Je to způsobeno tím, že většina plynů ve shodě se Sievertsovým zákonem druhé odmocniny je přítomna v roztaveném kovu v atomárním stavu.

Podle Sievertsova zákona je množství rozpuštěného plynu A v kapalném kovu úměrné druhé odmocnině jeho tlaku nad kovem. Tedy

$$x [A] = K \sqrt{p_{A_2}} \quad (2.65.)$$

kde K je konstanta závislá na rozpuštěném plynu, kovu a teplotě.

Přibližnou rovnicí pro výpočet rychlosti odplynění dostaneme kombinací Sievertsova zákona a rovnice pro přenos hmoty. Musíme si však připomenout, že odplynění probíhá pomaleji než odstranění těkavých složek. Je to způsobeno tím, že okamžitě po zapnutí vakuového systému se nad kovem ustaví sice velmi nízký ale přesto určitý tlak odstraňovaného plynu. Další ztížení průběhu je dáno skutečností, že desorpce dvouatomového plynu z povrchu kapaliny může nastat až poté, co dojde ke spojení atomů plynu na povrchu kapaliny v molekule. Rychlost tohoto pochodu je ovlivňována přítomností jiných atomů, které se silně adsorbují na povrchu. Tak např. O_2 a S značně snižují povrchové napětí kapalně železa a proto se obtížně desorbují z jeho povrchu. Dále bylo zjištěno, že tyto prvky snižují odplynění dalších prvků jako např. N_2 z roztoku železa přeběžně proto, že blokují vhodná místa pro průchod N na povrch před jeho spojením na molekuly.

Průmyslově se opět vakuového odplynění používá hlavně k odplynění a dezoxidaci ocele.

Rafinace plynu slouží k odplynění kovu převedením rozpuštěných plynů do plynné fáze. Prakticky to znamená, že rafinovaným kovem se nechají procházet jemně rozptýlené bubliny plynu, které tvoří zárodky pro přechod rozpuštěných plynů do plynné fáze a současně mají flotační účinek na nekovové vměstky. Podmínkou rychlého a účinného odplynění je

- a) použití plynu s minimálním obsahem odstraňovaných složek,
- b) docílení co největší reakční plochy, t.j. co nejjemnějšího rozptýlení plynné fáze v kovu.

Tento typ rafinace se používá výhradně pro ocel.

2.1.7.3. Elektrolytická rafinace

Elektrolytická rafinace kovů je založena na skutečnosti, že při anodickém rozpouštění kovu, obsahujícího malé množství nečistot, přecházejí do roztoku se základním kovem pouze ty nečistoty, které mají zápornější rozpouštěcí potenciál, např. Fe, Ni, Co, Mn při rafinaci mědi. Elektropozitivnější nečistoty např. Ag, Au, Pt při rafinaci mědi se nerozpouštějí a přecházejí do anodového kalu. Z elektrolytu se na katodě vylučují pouze přečišťovaný kov a event. ty ušlechtilější kovy, které se v malém množství anodicky rozpustily. Ostatní nečistoty, které přešly do roztoku jako elektronegativnější, se na katodě nevylučují a zůstávají v elektrolytu.

Pro elektrolytickou rafinaci kovů platí stejné zákony jako pro elektrolytickou výrobu kovů. Rozdíl je pouze v druhu používaných anod. Při rafinaci se používá rozpustných anod ze surového kovu. Tento kov se anodicky rozpouští, přechází do elektrolytu a v čisté formě se vylučuje na katodě. Ve funkci katod se používají tzv. mateční plechy z rafinovaného kovu.

Na rozdíl od elektrolýzy s nerozpustnými anodami je anodová reakce při rafinační elektrolýze dána jen rozpouštěním anody



katodová reakce je stejná.

Aby se kov rozpustil, musí být anodový potenciál o něco pozitivnější, než je potenciál rovnovážný. Tento jev nelze vysvětlit pouze koncentrační polarizací, ale i existencí přepětí při rozpouštění kovů. Toto přepětí je u různých kovů různé a největší je u Fe, Ni, Co. Anodový potenciál se stoupající hustotou proudu značně vzrůstá, kdežto zvýšením teploty a mícháním se snižuje.

Při anodickém rozpouštění znečištěných kovů se, jak již bylo uvedeno, nejdříve rozpouštějí nejvíce elektronegativní složky. Je-li obsah těchto složek vysoký, pak krystaly složek ušlechtilějších zůstanou nerozpouštěny, pokud vlastní polarizace anody nepostačí k jejich rozpouštění. Tyto krystaly se uvolňují, klesají na dno elektrolyzéry a tvoří anodový kal (drahé kovy, selen, telur).

Při rafinační elektrolýze získáváme tedy hlavní kov v čisté formě na katodě, méně ušlechtilé nečistoty jsou rozpouštěny v elektrolytu a drahé kovy se hromadí v anodovém kalu. Jak elektrolyt, tak anodový kal se dále zpracovávají. Zejména anodový kal je cennou surovinou pro získání drahých kovů. Výhodou rafinační elektrolýzy na rozdíl od žárové rafinace je, že kromě vysoce čistého rafinovaného kovu se získají zároveň cenné vedlejší produkty.

Elektrolytická rafinace z vodných roztoků se používá zejména na rafinaci mědi a niklu. V současné době se tímto způsobem rafinuje asi 85-95% vyrobené mědi. Elektrolytická rafinace z tavenin je používána pro hliník a alkalické kovy.

2.1.8. Pražící a hutnické pece

2.1.8.1. Průmyslová zařízení pro pražení

Pro pražení se využívá různých zařízení, jejichž koncepce i výkon prodělaly značné změny. Většina stávajících průmyslových agregátů však byla vyvinuta dříve než byly plně objasněny podmínky optimálního průběhu pražení. V podstatě se dá pražit v jakémkoliv zařízení, kde je zajištěn dostatečný přívod vzduchu a odvod pražných plynů.

Zde se zmíníme jen o těch zařízeních pro pražení, která mají průmyslový význam. V současné době se k pražení rud užívá dvou druhů pecí. Jsou to pece poschoďové a fluidizační v různých uspořádáních a obměnách.

Ze starších zařízení se ještě pro oxidační a redukční pražení používají rotační pece.

Rotační pec

Rotační pec tvoří rotující vyzděný mírně skloněný válec. Oba konce pece ústí do komor, tzv. hlav. Hlavou na vyšším konci se odvádějí pražné plyny a záváží se vsázka. Materiál se pohybuje proti proudu horkých plynů (protiproudý systém). Pohyb materiálu nastává přesypáváním při otáčení válce a jeho sklopení. V hlavě na nižším konci je umístěn hořák (olejový, plynový nebo na pevné palivo). Spaliny procházejí pecí a jsou odváděny horní hlavou. Vypražený materiál postupuje skrzem přes nižší hlavu ven. Při redukčním pražení postupuje dále do chladicího bubnu a odtud ven.

Výhodou rotačních pecí je kontinuální provoz a jednoduchá konstrukce. Nevýhodou je malá tepelná účinnost. Pražící pece mají obvykle průměr 1,5 - 3 m a délku až 120 a někdy 150 m. Rotační pece se hlavně používají pro převalování, magnetizační pražení železných rud, při kalcinaci kysličníku hlinitého apod.

Poschoďová pec

Poschoďová (etážová) pec, často nazývaná Herreshoffova nebo Herreshoffova-Wedgeova se běžně používá pro pražení neželezných rud. Vyvinula se z přetavovacích pecí s ruční obsluhou. Schema této pece je na obr. 2.17. Je to v podstatě svislý válec o průměru 5-8 m vyrobený z ocelového plechu. Stěny pláště jsou uvnitř stejně jako patra vyzděna šamotovými nebo žáruvzdornými cihlami. Středem pece prochází svislý hřídel, na kterém jsou v každém poschodí upevněna ramena s vyměnitelnými hřebly. Hřídel s rameny se nepřetržitě otáčí rychlostí 0,5 - 3 otáčky/min.

Materiál určený k pražení je pravidelně dávkován na nejhořejším, tzv. sušícím patře a postupně prochází všemi patry dolů. Při tom je za současného obracení hřebly posunován střídavě ke středu a obvodu pece. Tak projde materiál celou pecí a vypadává z posledního patra vypouštěcím otvorem do zásobníku nebo chladiče.

Při oxidačním pražení se potřebný vzduch nasává otvory na obvodu pece a proudí zdola nahoru proti pohybu materiálu. Pražící pochod se někdy intenzifikuje kyslíkem. V pecích tohoto typu lze pražit v různých atmosférách, potom se uzavřou přívody vzduchu.

Poschoďové pece mají 5-17 poschodí. Teploty v jednotlivých patrech nejsou stejné. Při exotermických pochodech se potřebné teplo z největší části uvolňuje spalováním síry v praženém sulfidickém materiálu. Je-li však třeba dosáhnout v peci vyšší teploty, musí se pec přitápět. Výkon těchto pecí se podle velikosti pohybuje v rozmezí 20-300 t materiálu denně.

Etážové pece se dnes používají pro oxidační pražení např. měděných sulfidických rud nebo sulfidických koncentrátů zinku.

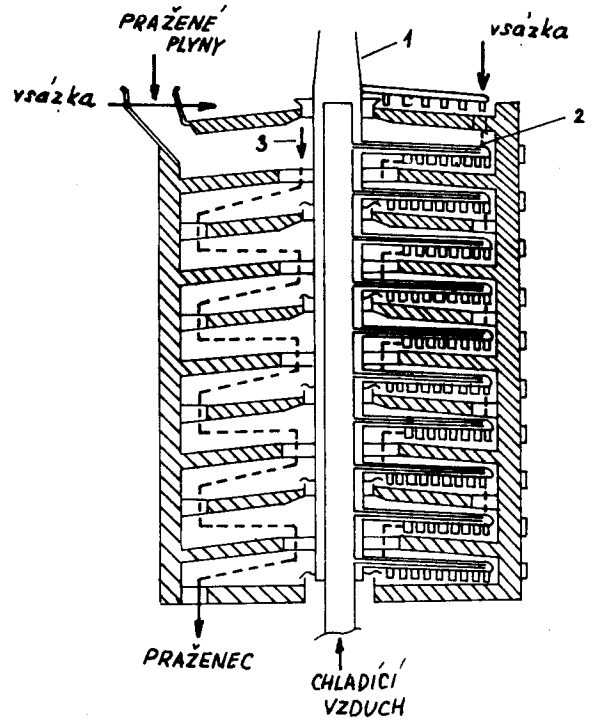
Pec pro pražení v letu

Tato pec vznikla vývojem z poschoďové pece, ze které se odstranily prostřední patra. Využilo se poznatku, že pražící pochod probíhá nejúčinněji, když praženec padá z jednoho patra do druhého. Tyto pece vznikly jako přechodné stadium, dnes se již prakticky nepoužívají a místo nich se rozšířily fluidizační pece. Pražení v letu se v ČSSR dosud používá při pražení antimonových koncentrátů.

Fluidizační pece

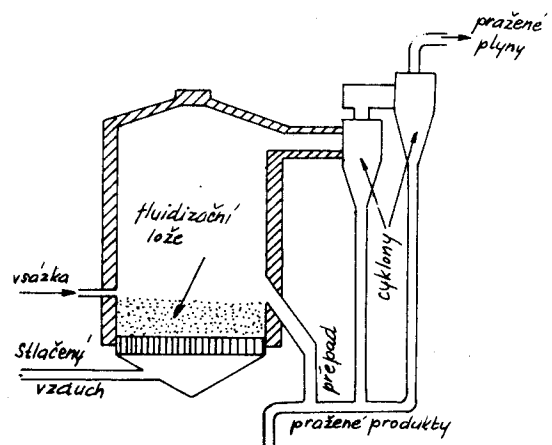
Fluidizační pražení patří mezi nejmodernější způsoby pražení vůbec a je stále více využíváno v praxi. Při fluidizačním pražení prostupují žhavé plyny jemnozrným materiálem, takže každá částice je obklopena plynem. Pražení probíhá na velké reakční ploše a je proto velmi rychlé. Schema fluidizační pece je uvedeno na obr. 2.18.

Vzduch proudí dnem pece přes rošt a udržuje vrstvu, tzv. fluidizační lože, vysokou 0,6-1,3 m v neustálém pohybu, takže příslušné reakce mohou proběhnout dokonale a rychle. Unikající plyn se s využitím tepla čistí v cyklonech a při pražení sulfidických koncentrátů se z něho získává SO_2 . Rychlost plynu proudícího roštem závisí na jemnosti praženého materiálu. Hrubší materiál dovoluje vyšší rychlosti prou-



Obr.2.17 Poschoďová pec

- 1-hřídél
- 2-přehrabovací ramena
- 3-pohyb praženého materiálu



Obr.2.18 Schema fluidizačního pražícího zařízení

dění. Pražné plyny se odvádějí horní částí pece a obsahují vysoké procento SO_2 ; 8 - 12 % SO_2 proti 4 až 6 % SO_2 u poschoďové pece. Je to způsobeno intenzivním stykem vsázky se vzduchem. Pražné plyny se ochlazují, zbavují úletu a vedou se do výroby kyseliny sírové.

Předností fluidizačního pražení je nejen velký výkon ale i vysoký obsah síry v odplynech. Zařízení s výjimkou nákladů na dmýchání vzduchu je poměrně málo nákladné, netrpí poruchovostí, protože nemá žádné pohybující se součásti vystavené vysokým teplotám. V peci se dá dobře regulovat chladicími prvky teplota a změnou množství vzduchu lze snadno dosáhnout různého stupně odsíření podle výchozí suroviny i podle potřeby dalšího zpracování. Zvláště výhodný je tento způsob pro sulfatační pražení. Naproti tomu redukční (endotermické) pražení je ve fluidizační peci obtížné.

Fluidizační pece jsou velmi jednoduché a jejich provoz může být plně automatizován. Mezi hlavní výhody fluidizačního pražení především patří dosažení stejné teploty pražené vrstvy, možnost použití zpracování suroviny buď v přírodním stavu (koncentráty s vlhkostí do 10 %), nebo ve formě rmutu či pelet. Dále rychlé přizpůsobení podmínek pražení charakteru zpracované suroviny a vysoká výrobnost těchto pecí.

Současné pece mají značné rozměry, jejich půdorysná plocha je až 125 m². Výkonnost fluidizačních pecí se pohybuje v rozmezí 50 - 1000 t/24 hod.

Nevýhodou fluidizačního pražení je značný úlet. Odcházející pražné plyny obsahují 30 až 90 % strženého úletu.

Fluidizační pece se s výhodou používají pro oxidační a sulfatační pražení např. zinkových a měděných koncentrátů.

2.1.8.2. Hutnické pece

Největší část pochodů při výrobě kovů je výsledkem reakcí, které probíhají při vysokých teplotách a uskutečňují se v pecích. Pece mají velký význam nejen při vlastní výrobě kovů ale i při jejich zpracování. V hutnictví se používá různých pecí, které se podstatně konstrukčně liší. Přesto můžeme tyto pece rozdělit na několik málo typů. Z hlediska energie, které se používá k ohřevu, lze rozdělit všechny pece na: - pece, ve kterých se spaluje palivo (palivové)
- pece elektrické.

Pece, ve kterých se spaluje palivo se můžou rozdělit podle toho, zda palivo je nebo není v přímém styku s vyhřívanou vsázkou.

Podle zařazení do výrobního cyklu se pece dělí na pece

- pro tavení rud a koncentrátů
- pro tavení kovů.

2.1.8.2.1. Palivové pece

Palivové pece (teplo vzniká spalováním pevných, tekutých nebo plyných paliv) se v hutnictví neželezných kovů používají jak pro tavení rud a koncentrátů (s výjimkou rotačních, bubnových pecí), tak pro rafinační tavení a natavování kovů a slitin s výjimkou pecí pro tavení ve vzosu.

Při výrobě surového železa a oceli se v podstatě používají dva typy palivových pecí: vysoká pec pro výrobu surového železa a Siemens-Martinoва pec pro výrobu oceli.

Šachtové pece

Šachtová pec patří mezi nejstarší hutnické pece vůbec. Její schema je na obr. 2.19. Hlavní částí pece je šachta, která má výšku 10 m. Profil šachty musí umožnit rovnoměrné klesání vsázky, aniž by se zhoršila prodyšnost vrstvy. Hlavní část šachty se nazývá sazebná a slouží k sázení materiálu do pece (kovonosná vsázka, přísady, palivo) a k odvádění pecních plynů. Pecní plyny se odsávají komínem nebo exhaustory. Na spodní část šachty je napojena nístěj, v níž se hromadí tekuté produkty tavení. Nístěj má odpíchnové otvory, kudy se vypouští produkty tavby (struska, kov, kamínek). U velkých pecí nestačí k oddělení produktů tavby jen nístěj a proto tyto produkty nepřetržitě odtékají do předpecí, kde se od sebe oddělují.

Ve spodní části šachty jsou do stěny zabudovány výfučny, jimiž se do pece vhání vzduch. Velikost a tím i výrobnost pece je určena průřezem šachty v rovině výfučen. Nad oblastí výfučen je v peci největší žár, který postupně nahoru klesá.

Menší pece se stavějí o kruhovém průměru (tzv. pece Pilzovy), maximálně 1,5 m. Větší pece se stavějí o průřezu obdélníkovém (tzv. pece Rachtova typu). Palivem v šachtové peci je koks. K ušetření deficitního koksu se někdy přidávají náhradní paliva do výfučen (zemní plyn, topný olej atd.). Chod šachtových pecí se dá dobře intenzifikovat ohřevem větru (200 až 400°C) a obohacením větru kyslíkem.

Význam šachtových pecí v současné době sice již poklesl, ale stále se jich ještě používá při výrobě olova, niklu, cínu, antimonu a částečně i mědi. Pro měď se používají šachtové pece Rachtova typu.

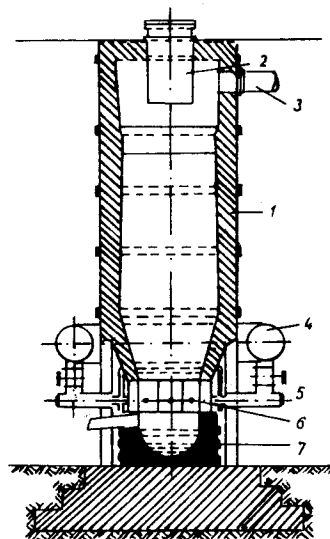
Jako přetavovací pece se jich běžně používá pro přetavování olověných odpadů a měděných katod a odpadů. Tyto šachtové pece jsou vytápěny většinou plynnými palivy.

Výhodou těchto pecí je jejich vysoká tepelná účinnost (70–80 %), velká měrná výkonnost (70–150 t na 1 m² plochy nístěje za den), plynulý chod a dlouhá životnost vyzdívků. Nevýhodou je zejména používání kvalitního koksu, který nelze zcela nahradit jiným dostupnějším palivem a nutnost zkoušení vsázky.

Specifickou modifikací šachtové pece je vysoká pec pro výrobu surového železa, která bude podrobně popsána v další části této učebnice.

Pec nístějové (plamenné)

Plamenné pece mají v hutnictví mnohostranné použití. Používají se k tavení koncentrátů a jako rafinační a přetavovací pece.

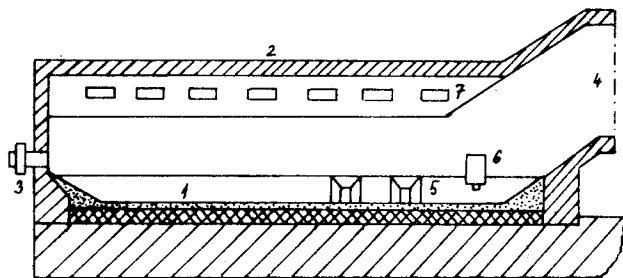


Obr.2.19 Schema Pilzovy šachtové pece

- 1-šachta pece
- 2-dávkovací zvon
- 3-potrubí pro odvod plynů
- 4-centrální vzduchové potrubí
- 5-vzduchové píšťaly
- 6-chladicí skříně
- 7-nístěj pece

Tyto pece se vytápějí všemi druhy paliv: kapalná paliva, prachové uhlí, zemní plyn. Teplo plamene a plynů se na vsázku přenáší hlavně sáláním, takže vsázka nemusí být prodyšná. Naopak vhodná je vsázka jemnozrnná, protože má velký povrch.

Schema nístějové pece je na obr.2.20. Nístěj má tvar vany, která je opatřena odpichovými otvory. Materiál se do pece vsazuje otvory v klenbě nebo v bočních stěnách pece. U menších pecí se materiál i přísady vsazují pevnými dveřmi. Na užší straně nístěje jsou hořáky, na opačné užší straně je sopouch odvádějící spaliny z pece. Horní část pece je tvořena klenbou, která je vystavěna největšímu tepelnému namáhání a proto se zhotovuje z nejkvalitnějších žáruvzdorných hmot.



Obr.2.20 Plamenná pec

- 1-nístěj s taveninou
- 2-klenba
- 3-hořáky
- 4-sopouch
- 5-odpichový otvor
- 6-strusková výpušť
- 7-sázecí otvory

Plamenné pece mají řadu nevýhod.

Je to malé využití tepla, asi 35 %.

Spaliny odcházející z pece mají vysokou teplotu, kolem 1100°C. Využití tepla se však zlepšuje, když za pecí jsou připojeny kotle na výrobu páry. Takto stoupne celkové využití tepla asi na 65 %. Další nevýhodou je přerušovaný chod práce. Dnešní moderní pece však v důsledku vhodného rozmístění sázecích a odpichových otvorů pracují nepřetržitě.

Dalšími nevýhodami jsou nižší životnost vyzdívek proti šachtovým pecím, především kleneb, tím tedy rostou náklady na opravy a přezdívaní pecí a nižší měrný výkon (2-10 t na 1 m² nístěje za den).

Výhodou nístějových pecí je snadnější ovládání tavícího pochodu a možné rychlé změny v charakteru pevné atmosféry.

Moderní velké plamenné pece jsou 7 až 10 m široké a 30 až 40 m dlouhé a mají výrobnost přes 1000 t/24 hodin.

Dnes se plamenné pece v oblasti neželezných kovů používají např. při zpracování měděných koncentrátů na kamínek. Jsou však vytlačovány jinými agregáty jako jsou cyklónové nebo elektrické pece. Dále se používají jako rafinační pece pro olovo, měď, nikl a antimon a pro natavování odpadů a meziproductů např. u mědi.

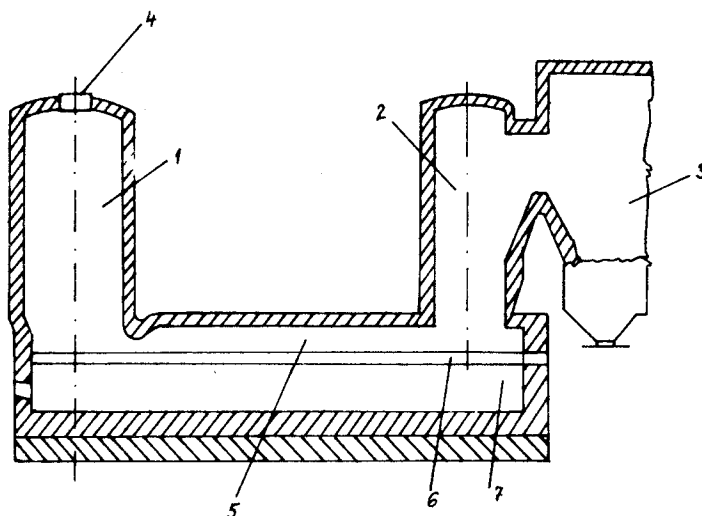
Do skupiny plamenných nístějových pecí patří Siemens-Martinova pec používaná při výrobě oceli.

Pece pro tavení ve vzhonu

Na základě snahy o co největší využití paliva a urychlení tavícího pochodu byly v posledních letech vyvinuty nové tavící agregáty. Jejich společným znakem je, že zpracovávaná vsázka příp. i palivo se v těchto pecích rozprašují stlačeným vzduchem, vzduchem obohaceným kyslíkem nebo čistým kyslíkem. Tím se docílí intenzivního styku jednotlivých částíček zpracovávaného koncentráту s pevným palivem a atmosférou v peci, takže chemické reakce a tavení probíhají na velké ploše a tím velmi rychle.

Při tavení ve vznosu se dokonale využívá chemického tepla, obsaženého ve zpracovávaných surovinách, takže často celý pochod probíhá bez přidání jakéhokoliv paliva. V tomto případě se jedná o tzv. autogenní pochody.

Pecí pro tavení ve vznosu bez přidávání paliva byla vyvinuta celá řada a většina z nich pracuje s čistým kyslíkem. Uplatnily se zejména při zpracování sulfidických měděných koncentrátů. Schema pece tohoto typu je na obr. 2.21.



Obr. 2.21 Řez pecí pro tavení ve vznosu

- 1-reakční šachta, 2-odpad spalin,
- 3-zařízení pro odprašování odpadních plynů,
- 4-otvor pro hořák (spalování koncentráту
- přívodem vzduchu nebo oleje), 5-usazovací
- nístěj pece, 6-struska, 7-kamínek

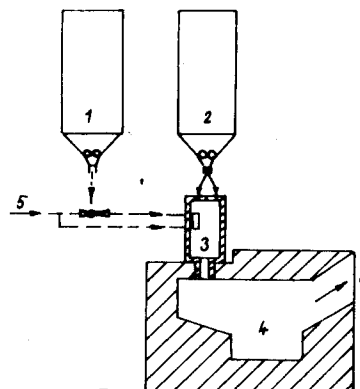
Koncentrát vysušený na obsah asi 0,1 % vlhkosti se podávacím zařízením dopravuje do hořáku, kde se koncentrát mísí se vzduchem zahřátým na teplotu 500°C. Do šachty tak vstupuje horká směs koncentrát-vzduch, kde dochází velmi rychle k reakci vzdušného kyslíku se složkami koncentráту. Tato reakce trvá jen 2 až 3 sekundy. Rozsah oxidace se řídí poměrem vzduchu ke koncentráту. Probíhá tzv. autogenní pochod a teplota oxidující se směsi se udržuje na 1300 až 1350°C. Vznikající částice taveniny klesají a shromažďují se v nístěji této pece, kde se podle hustoty dělí na kamínek a strusku. Takto lze vyrábět kamínek s obsahem 55 až 80 % mědi. Vznikající struska má obsah asi 1 % mědi a ochuzuje se některými z běžných pochodů. Obsah SO₂ v plynech se v rozmezí 12 až 15 %. Tepla plynů se využívá ve spalínových kotlech a tepelných výměnících. Plyny se zbavují tuhých částic a dále se vedou do provozu na výrobu kyseliny sírové. V roce 1980 se touto technologií vyrobilo 25 % světové výroby mědi.

Dalším technologickým způsobem tavení ve vznosu je zpracování koncentrátů v cyklónové peci. Na vývoji této technologie se významně podílel výzkum realizovaný v ČSSR.

Cyklónové tavení se uskutečňuje v cyklónovém reaktoru, obr. 2.22, kam se horem dávkuje koncentrát a tangenciálně velkou rychlostí (přes 100 m/s) se žene vzduch a avent. rozdrčené palivo.

Protože se v malém prostoru uvolňuje velké množství tepla, je teplota uvnitř reaktoru vysoká (1 400 až 1 600°C). Částičky koncentráту se oxidují, taví a prudkým pohybem vzduchu a odstředivou silou se dostávají na stěny reaktoru, kde stékají do spodní části. Odtud vytéká tavenina zvláštním otvorem do sběrné nístěje, kde se oddělují produkty tavení.

Výhodou cyklónového tavení je velký měrný výkon a to, že zpracováváný koncentrát se nemusí předpražovat nebo spékat, ale jen sušit. Využívá se pro zpracování sulfidických koncentrátů. V ČSSR byla již s úspěchem dána do provozu první průmyslová cyklónová pec na zpracování antimonových koncentrátů.



Obr.2.22 Schema zařízení pro zpracování rudných koncentrátů v cyklónové peci

Nově vyvíjené technologické postupy pro tavení koncentrátů ve vzosu se vyznačují vysokou úsporou paliv, vysokou koncentrací SO_2 v plynech, značnou intenzitou pochodu a možností jeho plné automatizace. Předpokládá se, že např. ve výrobě mědi budou nístějové pece postupně nahrazovány pecemi pro tavení ve vzosu a kdy v jediném technologickém zařízení bude možno plynule provádět celý hutní pochod.

Jiné typy palivových pecí

Při zpracování meziproductů, zůstatků a odpadů, hlavně olova a mědi a pro rychlé natavování slitin mědi, olova a hliníku se používají rotační pece bubnové.

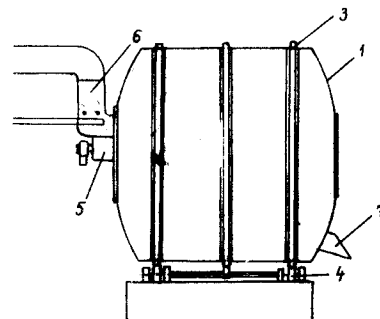
Tyto pece se vytápějí kapalnými nebo plynými palivy, které se spalují v hořáku. S výhodou se používají pro natavování menších množství materiálu. Mají malou spotřebu paliva, velkou měrnou výkonnost a dlouhou životnost vyzdívek. Nevýhodou jsou vyšší propaly a vyšší množství úletů.

Rotační bubnové pece (tzv. Brakelsbergova pec) se s výhodou používá např. při žárové rafinaci mědi a natavování kamínku.

Zvláštním typem těchto pecí jsou tzv. krátké bubnové pece (KBP), kde se spaliny odvádějí na rozdíl od jiných rotačních bubnových pecí týměž čelem, ve kterém je hořák. Velice často se používají pro zpracování odpadů slitin olova.

Na obr. 2.23 je schema krátké bubnové pece. Tyto pece mají např. tyto rozměry: délka 3 m, průměr 3,5 m (odpovídá obsah 10 t).

Z dalších palivových pecí ještě přetrvávají pece kelímkové, které se používají pro tavení kovů a slitin. Používají se již jen velmi málo, většinou ve zcela malých provozech, např. pro tavení drahých kovů jako pece udržovací a licí. Vytápějí se kapalnými nebo plynými palivy. Budují se jako otočné nebo sklopné. Kelímky jsou grafitové, kraborundové nebo z vícelegovaných ocelí. Mají řadu nevýhod:



Obr.2.23 Krátká bubnová pec
1-plášť pece, 2-vyzdívká, 3-nosné obruče, 4-nosné válečky a pohon, 5-hořák, 6-odvod spalín, 7-odpich

nízká hmotnost vsázky, nízká tepelná účinnost, nízká výrobnost, nepřesné udržení teploty atd.

2.1.8.2.2. Elektrické pece

Použití elektrických pecí je v hutnictví velmi výhodné. Při tavení nedochází k zanášení nečistot ať z popela nebo z paliva (síra, fosfor) do zpracovávaného kovu a rovněž nevznikají spaliny. Z pece odchází málo plynů a probíhající reakce nejsou ovlivněny nevhodným složením atmosféry v peci.

Podle způsobu přeměny elektrické energie v teplo dělíme elektrické pece na pece - odporové

- indukční
- obloukové (elektrodové)
- elektronové
- plazmové

Elektrické pece s výjimkou pecí obloukových se používají pro zpracování kovů (rafinace, natavování slitin apod.), pece obloukové se využívají jak k tavení rud a koncentrátů, tak k natavování kovů.

Elektrické pece se nejvíce používají v ocelářství, k výrobě jakostních ušlechtilých ocelí a při výrobě ferroslitin. V oblasti výroby a zpracování neželezných kovů se stále více používají elektrodové pece k tavení rudných koncentrátů. Další typy elektrických pecí se využívají ke zpracování vysokotajících kovů (Ti, W, Mo, V atd.) a k tavení dalších neželezných kovů (např. Al, Cu, Ni, Zn, Sn) a jejich slitin v těch případech, kdy chceme vyrobit vysokojakostní kovy či slitiny.

Obloukové pece

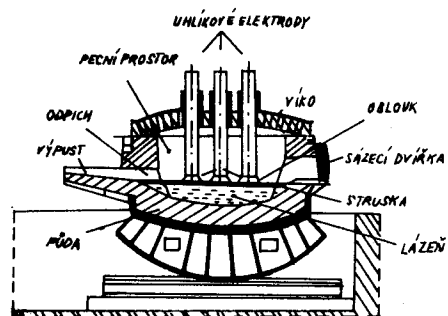
Jsou to pece, u kterých se vsázka ohřívá částečně teplem oblouku a částečně průchodem elektrického proudu vsázkou. Konstrukce obloukových pecí používaných v ocelářství a ve výrobě neželezných kovů se od sebe liší.

Obloukové pece používané v ocelářství od svého vzniku prodělaly velký vývoj. Postupem všechny pece tohoto typu byly vytlačeny Heroultovou pecí, která se stala základem všech obloukových pecí dnes používaných.

Dnes jediný průmyslový význam mají pece odvozené od Heroultovy třífázové pece, kde vzniká oblouk mezi třemi elektrodami a vsázkou. Schema pece tohoto typu je na obr.2.24.

Střídavý proud je do pece přiváděn třemi grafitovými nebo uhlíkovými elektrodami, které nejsou ponořeny do vsázky. Elektrody procházejí klenbou pece a jsou pohyblivé ve svislém směru. Jejich pohyb je řízen automaticky.

Pec je sklopná, což dovoluje snadný odpich a stahování strusky. Do starších typů těchto pecí se materiál sázel dvířky. Tento způsob je drahý a pomalý a zne-
mežňuje dodání větší vsázky v krátkém čase. Proto se nyní zejména pro větší pece používá tzv. sázecích košů. Koš je naplněn veškerou vsázkou a zasazen do pece, ze které je sejmuto víko.



Obr.2.24 Schema elektrické obloukové pece

Velikost obloukových pecí se obvykle udává v MVA. Velké pece mají příkony až 20 MVA, někdy i více a plochu nístěje až 150 m².

Elektrické obloukové pece mají v ocelářství prakticky universální použití. Kromě natavování se dají používat k rafinačním pochodům, doceluje se v nich velmi dobrého průběhu reakcí mezi lázní a struskou.

Ve výrobě neželezných kovů hlavně mědi, niklu a někdy olova a zinku se používá tzv. elektrodových pecí. U těchto pecí na rozdíl od obloukových ocelářských pecí se předává teplo vsázce převážně odporovým teplem, vznikajícím průchodem elektrického proudu vsázkou a částečně i teplem oblouku ponořeného do vsázky.

Schema elektrodové pece je na obr.2.24. Proud se přivádí do vsázky grafitovými nebo uhlíkovými elektrodami, které jsou buď předem vypalované, nebo samospékavé (typu Söderberg). Velké pece mají příkon až 50MVA.

V elektrodových pecích se vyrábí měděný kamínek a probíhají i jiné hutní pochody, jako redukční, prázdně redukční, koncentrační atd. Schema elektrodové pece na tavení rudné vsázky je na obr. 2.25.

Použití elektrodových pecí má tyto výhody: vysoké pracovní teploty, čistota provozu, malé objemy vznikajících plynů, vysoká tepelná účinnost atd.

Odporové pece

Odporové pece se používají k tavení hliníku, mědi, niklu a jejich slitin. Podle konstrukce je dělíme na

- odporové pece kelímkové
- odporové pece nístějové

Kelímkové pece mají zabudované elektrické odpory kolem kelímku, nístějové pece v klenbě pecí.

Kelímkové pece mají řadu nevýhod stejných jako kelímkové pece palivové a od jejich použití se upouští.

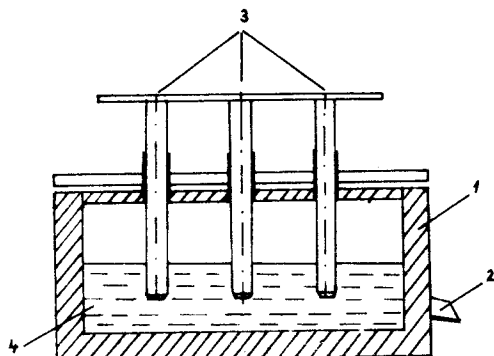
Nístějové pece se hlavně používají jako udržovací pro hliník a jeho slitiny.

Indukční pece

Pece se budují na práci při různém kmitočtu. Běžné jsou pece na normální kmitočet (50 Hz), někde jsou vhodné pece pracující s kmitočtem 150 až 450 Hz a jiné konečně středofrekvenční s kmitočtem do 1000 Hz. Pece s vyššími kmitočty mají vyšší účinnosti. Výhodné je používání tyristorových měničů kmitočtu.

Indukční pece se dělí na dvě základní skupiny:

- pece kanálkové (s magnetickým jádrem),
- pece kelímkové (bezkanálkové bez magnetického jádra).



Obr.2.25 Elektrodová pec pro tavení rudné vsázky:

- 1-vyzdívka pece
- 2-odpichový otvor
- 3-elektrody
- 4-vsázka

Všechny indukční pece se budují ve sklopném provedení. Každý z obou typů pecí má své přednosti. Obecnými znaky indukčních pecí je vysoká výrobnost ve vztahu k jejich obsahům, vysoká energetická účinnost (65 %), vysoké výtěžnosti a nízké ztráty kovů, výborná jakost tavenin, snadná regulace chodu pecí, přesné podmínky tavení, snadná obsluha, minimální zatěžování okolí exhalacemi, možnost rafinace přímo v pecích, dlouhá životnost vyzdívek, možnost tavení i udržování tavenin, možnost práce ve vakuu atd.

Tyto pece se nyní budují na velké hmotnosti vsázky (do 30 t), i když se jich většinou používá do 10 t.

Kelímkové pece, obr.2.26 i když ve srovnání s kanálkovými pecemi mají vyšší měrnou spotřebu proudu (asi o 10 %), mají tyto výhody: zaujímají malý prostor, dá se v nich dobře pracovat při přerušovaném provozu, mají stejnoměrné teploty taveniny bez místního přehřívání, vykazují nízké propaly, mají jednoduchou obsluhu, umožňují natavení vsázky atd. Míchání lázně indukčními proudy je výhodné při výrobě slitin.

Nevýhodou je velké teplotní namáhání vyzdívek v důsledku velkého teplotního spádu (u vnitřní stěny je přehřátý kov, vnější stěny vodou chlazená cívka).

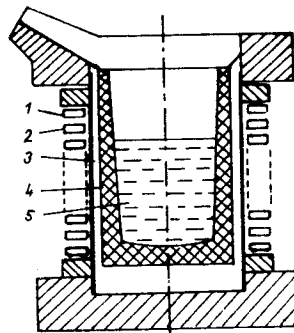
Používají se jako pece přetavovací a na výrobu vysocelegovaných slitin a ocelí, speciálních slitin, niklových slitin, speciálních bronzů, drahých kovů a na tavení hořčíku. Výhodné jsou pro zpracování jakostních odpadů a tam, kde se často mění tavební program. Další oblastí jejich využití je tavení ve vakuu. K vakuovému tavení se všeobecně užívá indukčních kelímkových pecí jak v laboratorním, tak průmyslovém měřítku. Použití těchto pecí je zvláště výhodné pro vakuové odplynění v důsledku míchání vsázky vířivými proudy.

Největší kelímkové pece mají hmotnost do 10 t.

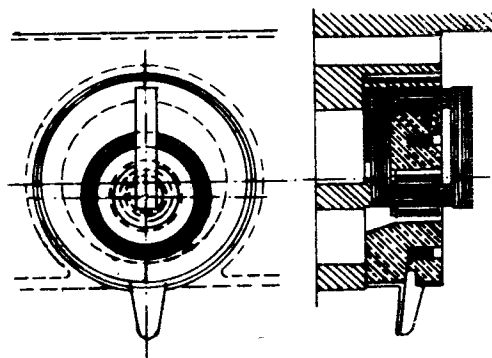
Kanálkové pece se používají jako natavovací a udržovací. Schema kanálkové pece je na obr.2.27. Je to v podstatě transformátor se železným jádrem, kde sekundární cívka o jediném na krátko spojeném závitě je tvořena roztaveným kovem. Tyto pece se budují na velké hmotnosti vsázky, běžně kolem 30t, výjimečně až 100 t.

Výhodou kanálkových pecí je účinné elektromagnetické promíchávání tekuté lázně a přeměna elektrické energie v teplo přímo v sekundárním závitě, což má za následek malou měrnou spotřebu proudu.

Kanálkové pece se používají pro tavení mědi, hliníku a jejich slitin a k přetavování katodového zinku. V ocelářství se s výhodou používají při legování ocelí, protože se legují v důsledku intenzivního míchání rychle a rovnoměrně rozpouštějí.



Obr.2.26 Schéma elektrické indukční nízkofrekvenční pece kelímkové
1-chlazení vodou, 2-cívka, 3-tepelná izolace, 4-tavící kelímk, 5-vsázkový materiál

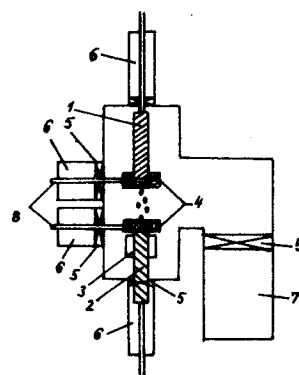


Obr. 2.27 Schéma jednoduché kanálkové pece

Jsou nejběžnějšími pecemi používanými pro tavení mědi a slitin mědi.

Elektronové pece

Způsob vakuového tavení kovů bombardováním jeho povrchu elektrony se používá teprve nedávno. Přesto jsou již dnes elektronové pece využívány průmyslově pro přetavování a rafinaci vysoce jakostních ocelí a reaktivních kovů s vysokými teplotami tavení a jejich slitin jako je Ti, Mo, Ta atd. Současná zařízení umožňují přetavit 100-200 kg kovu. Schema elektronové pece je na obr.2.28. V principu se toto zařízení skládá ze dvou prstencovitých děl. Jedno bombarduje povrch utavované tyče a druhé udržuje ve vodou chlazené kokile hladinu kovu v roztaveném stavu, aby tuhnutí bylo pravidelné.



Obr.2.28 Schema elektronového tavení kovů

Plazmové pece

Plazmová pec představuje nejprogresivnější a nejnovější směr ve vývoji metalurgických pecí vůbec. Vývoj plazmových pecí se v současné době ubírá dvěma základními směry. K prvnímu směru patří pece, které pracují na podobném principu jako běžné obloukové pece s tím rozdílem, že místo elektrod se používají plazmové hořáky a proud na vsázku je přiváděn speciální púdňí elektrodou.

Druhý směr koncepčně odpovídá elektronovým pecím s tím rozdílem, že místo elektronových děl se používají plazmové hořáky a pracuje se v inertní atmosféře. Pece pracují při atmosferickém tlaku, vyjímečně s přetlakem nebo vakuem.

Možnosti plazmových pecí jsou značné. Lze jich používat pro tavení, přetavování, rafinaci i legování. Zavádějí se jak do výroby ocelí, tak i do zpracování neželezných kovů. Přenašečem je zde plynná plazma a nástrojem plazmatron. V plazmě se dosahuje teplot až 50 000°C. Pracovními plyny jsou argon, argon-dusík, argon-vodík atd. Již nyní pracují tyto pece při příkonech až 3 MW. Tepelná účinnost těchto pecí dosahuje asi 85 %.

2.2. Hydrometalurgické pochody

Podle toho, do jaké míry se hydrometalurgické pochody podílejí na celkovém výrobním postupu jednotlivých kovů, lze tyto výrobní technologie rozdělit do těchto skupin:

1. Získávání kovů jedině hydrometalurgickými pochody, tedy bez použití jakýchkoliv jiných, např. žárových pochodů, jako je pražení, oxidační tavení atd. Jde o hydrometalurgické zpracování oxidických rud mědi, o hydrometalurgické pochody výroby niklu, antimonu, manganu, získávání ušlechtilých kovů kyanidováním, výrobu uranu atd.

2. Získávání kovů takovými způsoby, kde hydrometalurgické pochody představují převážnou část celého výrobního pochodu a kde se žárových pochodů používá buď na počátku výrobního pochodu (např. pražení koncentrátů), nebo na konci pochodu (např. tavná elektrolýza hydrometalurgicky vyrobených meziproduktů). Do této skupiny lze zahrnout např. hydrometalurgickou výrobu zinku, výrobu mědi ze sulfidických koncentrátů po předchozím pražení, výrobu niklu amoniakálním vyluhováním po předchozím redukčním pražení lateritových rud, výrobu chromu, wolframu, vanadu, niobu atd. po předchozím oxidačním pražení nebo alkalickém tavení.

3. Získávání kovů takovými způsoby, kde pochody hydrometalurgické jsou jen menší částí celkového technologického postupu, např. v etapě rafinace, při vzájemném dělení jednotlivých sloučenin kovů. Do této skupiny lze zařadit elektrolytickou rafinaci mědi, niklu, olova, cínu, antimonu, chromu atd., dále dělení jednotlivých kovů krystalizací solí, kapalinovou extrakcí, jako je dělení selenu a teluru, niklu a kobaltu, zirkonia a hafnia, niobu a tantalu atd.

5. Získávání neželezných kovů z hutních meziproduktů, zejména takových, které obsahují větší počet kovů, hydrometalurgickými pochody, které jsou účinnější a výhodnější než pochody žárové, neboť ty jsou mnohdy těžce proveditelné, nákladné a vyvolávají vznik velkého počtu dalších meziproduktů. Do této skupiny patří i některé pochody získávání užitkových kovů z odpadů a zůstatků.

Mezi tyto výrobní postupy lze zařadit i hydrometalurgické zpracování míšní, získávání neželezných kovů z kyzových výpalků (Cu, Ni, Co, Zn), získávání zinku ze stěrů z tavíren, získávání cínu z odpadů pocínovaných plechů, získávání mědi ze strusek vyluhováním kyselinou sírovou atd.

Hydrometalurgická výroba kovů je kombinací několika základních pochodů, jichž se také používá v jiných výrobcích, např. při úpravě rudných a nerudných surovin, nebo v chemických výrobcích.

Nejdůležitějšími etapami hydrometalurgické výroby kovů jsou:

- drcení a mletí suroviny na velikost zrn, která je nejvhodnější pro zvolený technologický postup,
- v některých případech je nutná tepelná úprava surovin, jako je některý z pražících pochodů,
- vyluhování a promývání zbytků po vyluhování,
- oddělování kapalné fáze od tuhé,
- chemické čištění vyluhů,
- získávání kovů z roztoků.

Volba vhodných pochodů i jejich pracovních podmínek se stanoví na základě několika rozhodujících faktorů, jako jsou charakter zpracovávané suroviny, použité louhací prostředky, požadavky kladené na vyráběný kov, místní podmínky, které energie jsou k dispozici atd.

2.2.1. Obecné zákonitosti hydrometalurgických pochodů

K hlubšímu pochopení a k umožnění řízení průběhu hydrometalurgických reakcí za optimálních podmínek je nutno uvažovat termodynamickou charakteristiku procesu, jakož i jeho kinetiku a mechanismus průběhu.

Termodynamika umožňuje určit rovnovážný stav a dosažitelné výtěžky při průběhu reakcí, kdežto kinetika nás informuje o rychlosti a cestě, po níž reagující systém dospívá k rovnovážnému stavu. Kinetické rovnice vyjadřují kvantitativní formou závislosti reakční rychlosti na okamžité koncentraci a teplotě reagujících látek. Reakční mechanismus se vyjadřuje stechiometrickými rovnicemi, podle nichž se daný proces uskutečňuje.

2.2.1.1. Termodynamika hydrometalurgických reakcí - roztoky elektrolytů

Vodné roztoky a výluhy, vznikající rozpouštěním rud nebo koncentrátů, jsou převážně roztoky elektrolytů. Elektrolyty jsou látky s iontovou vazbou, které při rozpouštění uvolňují ionty z molekul nebo krystalů do roztoků. Aby mohlo dojít k jejich uvolňování do roztoku, musí se nejprve v molekulách nebo krystalech oslabit vazebné síly. Děje se tak hlavně působením rozpouštědla s dostatečně velkou permitivitou, jejímž vlivem dochází k oslabení přitažlivých elektrostatických sil mezi ionty natolik, že k jejich uvolnění stačí síly tepelného pohybu. Značnou permitivitou se vyznačuje voda, která kromě uvedeného vlivu působí na přechod iontů do roztoku i vlivem dipólových momentů.

Silné elektrolyty jsou zcela disociovány již za běžných koncentrací a proto by měly mít stálou ekvivalentovou vodivost, odpovídající steprocentní disociaci. Měření však ukazují, jako by se úplné disociace dosáhlo až při nekonečném zředění. Rozpor vysvětlili Debye a Hückel. Koncentrace iontů je u málo zředěných roztoků silných elektrolytů s úplnou disociací tak velká, že ionty na sebe silně působí. Podle jejich teorie je v roztocích elektrolytů patrný jakýsi uspořádaný stav, který se projevuje tím, že jeden z iontů je obklopen větším počtem iontů s opačným nábojem. Tak vzniká kolem každého iontu kulovitý oblak iontů opačně nabitých, který je nejhustší blízko iontu centrálního, kde se Coulombovy síly uplatňují nejvíce. Výsledný náboj iontové atmosféry má opačnou polaritu ve srovnání s nábojem iontu centrálního. Proti tomuto uspořádání působí termický pohyb iontů, který je tím větší, čím je vyšší teplota, který však není schopen vliv vzájemného působení iontů zcela zrušit.

Z toho, co bylo uvedeno, je zřejmé, že elektrolyt v roztoku je soubor vzájemně se prolínajících centrálních iontů a iontových atmosfér a že iontová atmosféra není nehybným útvarom, nýbrž že ionty a molekuly roztoku jsou v trvalém pohybu.

Roztoky elektrolytů jsou charakterizovány chemickým složením (koncentrací), chemickými potenciály, aktivitami a aktivitními koeficienty jednotlivých složek.

Při vyluhování kovů z rud jsme vedeni snahou převést do roztoku co nejvíce kovu při nejmenší spotřebě chemických činidel.

Sledujeme-li průběh chemických reakcí při vyluhování, vidíme, že se po určité době ustavuje rovnovážný stav, který je dán tzv. rovnovážnou konstantou. Pro libovolnou vratnou reakci



můžeme rovnovážnou konstantu vyjádřit vztahem

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.68.)$$

kde a_A, a_B, a_C, a_D jsou aktivity reagujících látek,

a, b, c, d - stechiometrické faktory v rovnici (počty molů).

V běžné praxi nahrazujeme aktivity relativními rovnovážnými molárními koncentracemi, takže vztah pro rovnovážnou konstantu má tvar

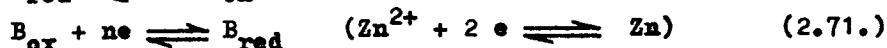
$$K_o = \left(\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right)^r \quad (2.69.)$$

kde c_r jsou relativní rovnovážné molární koncentrace produktů reakce, resp. výchozích látek, vztažené na standardní koncentraci $c^o = 1 \text{ mol l}^{-1}$. Relativní koncentrace jsou tedy bezrozměrné, z čehož vyplývá, že bezrozměrná je i rovnovážná konstanta.

Hodnoty rovnovážných konstant mají velký praktický význam, protože umožňují posoudit výtěžnost reakce. Mají-li velkou hodnotu, jsou reakční produkty ve značném přebytku. Jejich nízká hodnota znamená, že v rovnovážné směsi převládají výchozí látky, což svědčí o nízkém výtěžku reakce.

Probíhá-li rozpouštění na základě oxidačně redukční reakce, je možno rovnovážnou konstantu stanovit na základě známých hodnot elektrodových potenciálů.

Dejme tomu, že potenciály oxidačně redukční vznikly oddělené na elektrodách článku



pak potenciál každé elektrody, vztažený ke standardní vodíkové elektrodě, je dán výrazem

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (2.72.)$$

kde φ^o je standardní potenciál elektrody,

n počet elektronů,

F Faradayová konstanta ($9,649\,456 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$).

Elektromotorické napětí článku získáme z rozdílu potenciálu obou elektrod (elektrody, na níž probíhá reakce redukční a elektrody, na níž probíhá reakce oxidační).

$$E = \varphi_{\text{II}} - \varphi_{\text{I}} = (\varphi^o_{\text{II}} - \varphi^o_{\text{I}}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{A(ox)}} a_{\text{B(red)}}}{a_{\text{A(red)}} a_{\text{B(ox)}}} \quad (2.73.)$$

$$E^o = \varphi^o_{\text{II}} - \varphi^o_{\text{I}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{A(ox)}} a_{\text{B(red)}}}{a_{\text{A(red)}} a_{\text{B(ox)}}} \quad (2.74.)$$

Protože

$$RT \ln K = nFE^o \quad (2.75.)$$

$$\text{můžeme psát } \log K = \frac{nFE^0}{2,303 RT} \quad (2.76.)$$

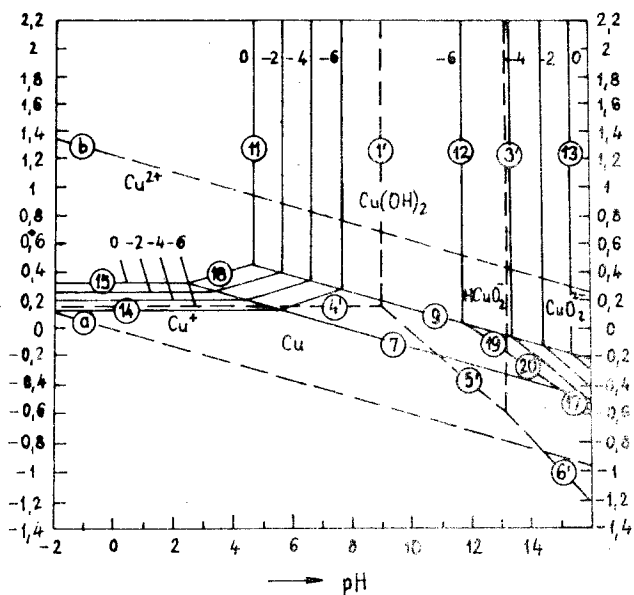
$$\text{Také pro } G^0 \text{ platí z předchozího } G^0 = \rho - nFE^0 \quad (2.77.)$$

Rovnovážné diagramy φ -pH

Při studiu hydrometalurgických procesů se s výhodou místo změny volné entalpie používá redox-potenciálů. Protože většina hydrometalurgických procesů je velice ovlivňována pH faktorem, zavedli Pourbaix a jeho žáci zobrazování termodynamických rovnovážných stavů chemických a elektrochemických reakcí kovů ve vodných roztocích pomocí diagramů udávajících závislosti velikosti potenciálu φ na pH.

Jako příklad diagramu φ -pH je na obr.2.29. uveden diagram měď-voda.

V této soustavě mohou být stabilními tuhými fázemi Cu, Cu₂O, CuO a Cu(OH)₂ a v kapalně fázi ionty Cu²⁺, HCuO₂⁻, CuO₂²⁻, Cu⁺. Z diagramu je vidět, že v celém rozsahu pH je měď ve styku s vodou stále i za přítomnosti kyslíku a oxidačních látek, protože potenciál oxidace mědi leží značně výše než potenciál rozkladu vody za uvolňování vodíku. V diagramu jsou oblasti stálosti vody označeny písmeny a a b. Naproti tomu měď může být oxidována plynným kyslíkem za normálního tlaku, jak ukazuje přímka redukce kyslíku. V rozmezí pH 6 až 13 vzniká přednostně Cu₂O a Cu(OH)₂, při nižším pH se měď může rozpouštět v podobě iontů Cu²⁺ a při vysokém pH jako CuO₂²⁻. Z termodynamického hlediska je možná redukce oxidované mědi vodíkem za normálních podmínek, pokud je potenciál oxidace vodíku nižší než potenciál mědi.



Obr.2.29. Diagram φ -pH soustavy měď - voda

2.2.1.2. Kinetika heterogenních reakcí

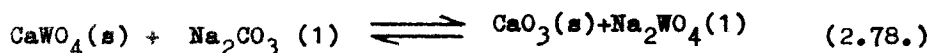
Heterogenní reakce probíhají mezi látkami různé fáze. Jejich reakčním prostředím je v podstatě tenká styčná vrstva na rozhraní obou fází. Sem patří reakce tuhých látek v kapalinách za eventuální spoluúčasti plynů.

V hydrometalurgii se setkáváme s heterogenními reakcemi především při vyluhování rudných částí chemickými činidly, která jsou součástí kapalně fáze. Proces vyluhování můžeme rozdělit do těchto základních pochodů:

1. Přísun reakčních látek, obsažených v roztoku, k povrchu tuhé fáze
2. Průběh vlastní chemické reakce
3. Obvod produktů reakce do okolního roztoku

Toto rozdělení je pouze rámcové, neboť každý z uvedených pochodů je ve skutečnosti složitější. Například proces pronikání reakčních látek k tuhé částici se děje jednak vrstvou koncentrovaného roztoku na povrchu částice, jednak vrstvou tvrdého obalu, skládajícího se z reakčních produktů, a konečně pórovitou vrstvou dosud nevyluhovaného jádra.

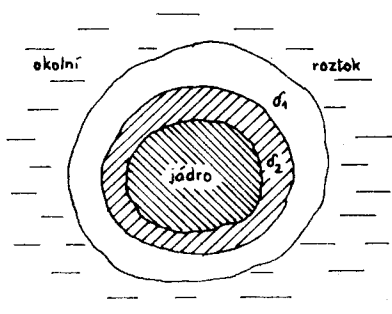
Jako příklad procesu probíhajícího v heterogenní soustavě je možno uvést reakci rozpouštění scheelitu v roztoku uhličitanu sodného



Tento proces je možno rozdělit na tyto pochody:

1. přísun roztoku Na_2CO_3 difuzí k povrchu tuhé částice vrstvou nasyceného roztoku Na_2WO_4 , který se udržuje kolem ní,
2. pronikání činidla (Na_2CO_3) difuzí vrstvou tuhého produktu reakce CaCO_3 na povrchu částice (CaCO_3),
3. průběh chemické reakce na členitém povrchu vyluhované tuhé látky,
4. difuze kapalného produktu reakce (roztoku Na_2WO_4) vrstvou tuhého produktu, CaCO_3 na povrchu částice, směrem do nasyceného roztoku
5. difuze vrstvou nasyceného roztoku do roztoku okolního.

Schematicky je průběh procesů znázorněn na obr.2.30.



Obr.2.30 Difuze vrstvou nasyceného roztoku

- 1-tloušťka vrstvy nasyceného roztoku,
- 2-tloušťka vrstvy tuhého reakčního produktu

Při loužení probíhají vždy současně chemické reakce i difuzní pochody. Přechod vyluhované látky roztoku je tedy dán rychlostmi obou současně probíhajících pochodů.

Je-li rychlost difuze značně větší než rychlost chemické reakce, pak průběh loužení určuje rychlost chemické reakce. V tomto případě je průběh loužení určen zákony chemické kinetiky a říkáme, že loužení probíhá v kinetické oblasti.

V opačném případě, kdy rychlost chemické reakce značně převyšuje rychlost difuze, určuje průběh loužení rychlost přechodu reagujících látek na povrchovém rozhraní. V tomto případě probíhá loužení v difuzní oblasti, a je řízeno zákony difuze.

Difuzní tok reakční látky roztokem obklopujícím tvrdou částici je dán prvním Fickovým zákonem

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.79.)$$

kde D je součinitel difuze ($m^2 s^{-1}$),

$\frac{dc}{dx}$ - koncentrační gradient ve směru difuze.

Součinitele difuze D můžeme vyjádřit Stokesovou-Einsteinovou rovnicí v závislosti na vlastnostech rozpouštědla, na teplotě a na velikosti rozpouštěných částic.

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{\eta r} \quad (2.80.)$$

kde T je termodynamická teplota (K)

η - dynamická viskozita rozpouštědla (Pa s)

R - molová plynová konstanta ($J mol^{-1} K^{-1}$)

N_A - Avogadrova konstanta ($6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$)

r - poloměr rozpouštěné částice.

Jak z uvedených rovnic vyplývá, roste difuzní součinitel D úměrně se stoupající teplotou, s klesající viskozitou a s klesající velikostí částic.

Procesy vyluhování za spoluúčasti plynného činidla

V hydrometalurgii se často užívá procesů, při nichž se rozpouštění, srážení, redukce a oxidace uskutečňují za spoluúčasti plynů. Při vyluhování se často oxidují kovy nebo jejich sloučeniny vzdušným kyslíkem, aby se rozpouštěly v běžných louhovacích.

Proces lze rozdělit do těchto etap:

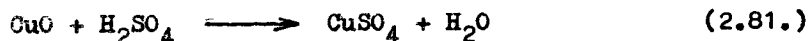
1. Absorpce plynu v roztoku
2. Doprava rozpouštěného plynu na povrch tuhé fáze (vnější difuze)
3. Doprava činidla vrstvou tuhé látky (vnitřní difuze)
4. Chemické reakce na povrchu tuhé fáze
5. Obvod produktu reakce do okolního roztoku

Abychom co nejvíce zvětšili styčnou plochu plynné a kapalné fáze, používáme v praxi takových druhů míchadel, která vytvořením velkého množství malých bublinek zajišťují dokonalé rozdělení plynu po celém průřezu agitační nádrže.

Reakční mechanismus

Působení činidla na rudné částice je umožněno jednak jejich složením a jednak strukturou krystalové mřížky nerostů.

Minerály s krystalovou mřížkou iontovou se snadno rozpouštějí v tom případě, dává-li kationt kovu s anionty rozpouštědla ve vodě rozpustnou sloučeninu. Jako příklad lze uvést působení kyseliny sírové na tenorit

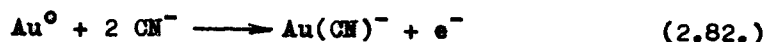


Rozpouštění se zpomaluje, jestliže minerál obsahuje aniont, který tvoří s rozpouštědlem těžko rozpustné sloučeniny. Příkladem může být rozpouštění chryzokolu nebo jiných křemičitanů v kyselině sírové nebo amoniaku. Při rozpouštění přechází do roztoku část SiO_2 , který se na povrchu minerálu vylučuje v podobě gelu a tím brání dalšímu rozpouštění.

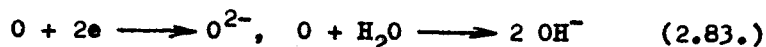
Minerály s krystalovou mřížkou, charakterizovanou vazbou kovovou a ryzí kovy se rozpouštějí převedením kovu do iontové podoby s jejich následnou vazbou ve sloučenině.

Kinetiku rozpouštění kovů lze obvykle objasnit elektrochemickým mechanismem. Podle teorie tvorby mikroelementů můžeme např. rozpouštění zlata v roztocích kyanidů znázornit takto:

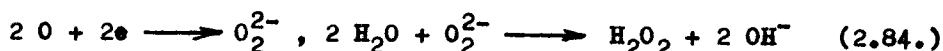
1. na povrchu kladně nabitého zlata se tvoří komplexní iont za současného uvolnění elektronu



2. na katodových plochách se vlivem uvolněných elektronů tvoří kyslíkový iont, který se rozpouští ve vodě a tvoří kyslíkovou elektrodu



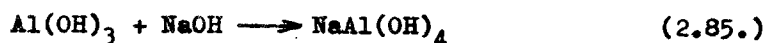
Kromě toho může kyslík přecházet jako přechodný produkt reakce i v peroxid vodíku



Je-li zrno zlata ve styku s jiným minerálem, např. pyritem, rozpouští se jako anoda za uvolňování elektronů. Druhý minerál je v tom případě katodou.

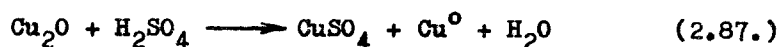
Při rozpouštění kovové mědi se projevuje i autokatalytický proces, při němž přechází jednomocná měď na měď dvojmocnou, jejíž komplex může dále reagovat s kovovou mědí.

Rozpouštění oxidů. Minerály bauxitů (hydrargillit, boehmit, diaspor) se rozpouštějí v hydroxidu sodném podle těchto reakcí

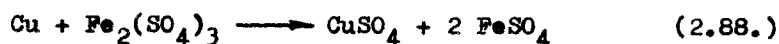


U hydrargillitu stačí k převedení do roztoku teplota 100 až 105 °C, kdežto boehmit a diaspor vyžadují 200 až 220 °C. Dosažení těchto teplot je možné pouze v autoklávech.

Rozpouštění Cu_2O v kyselině sírové probíhá nedokonale



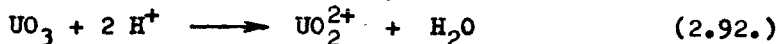
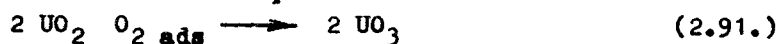
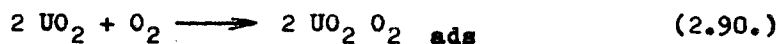
K úplnému rozpouštění může dojít pouze za přítomnosti oxidačních látek. Například



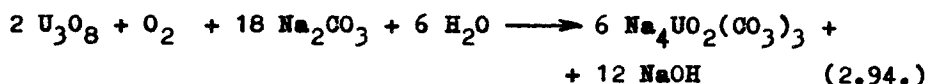
Také rozpouštění UO_2 vyžaduje přítomnost kyslíku



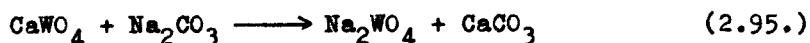
Proces rozpouštění UO_2 lze rozložit do těchto dílčích procesů



Rovněž rozpouštění smolince v kyselém i alkaliickém prostředí vyžaduje přítomnost kyslíku

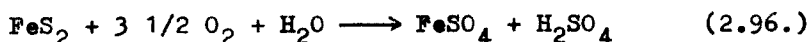


Častým případem rozpouštění je rozpouštění za zvýšeného tlaku. Jako příklad lze uvést rozpouštění scheelitu při teplotě 200 až 225 °C.

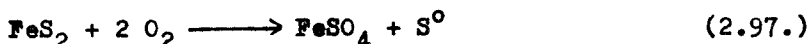


Také převedení SnO_2 do roztoku je možné za zvýšené teploty.

Rozpouštění sulfidů je rovněž možné jen za přítomnosti kyslíku. Například v rudách často přítomný pyrit se při teplotě 130 až 200 °C rozpouští podle této reakce



Při přebytku kyslíku pokračuje oxidace FeSO_4 až na $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Při teplotě pod 130 °C a při pH od 0,5 do 1 probíhá tato reakce za vzniku elementární síry



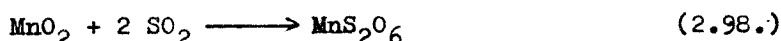
Také rozpouštění Cu_2S je za přítomnosti kyslíku provázeno vznikem elementární síry.

Oxidace MoS_2 umožňuje jeho rozpouštění za zvýšené teploty jak v roztocích NaOH a NH_4OH , tak také v roztoku Na_2CO_3 .

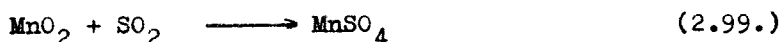
Čím vyšší je tlak kyslíku a čím je vyšší teplota, tím rychleji uvedené reakce probíhají.

Vyluhování rud za současného redukčního působení se v současné době nejvíce rozšířilo u některých rud oxidických a některých rud uhličitánových.

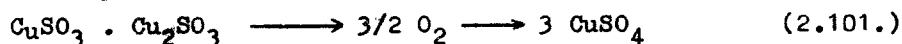
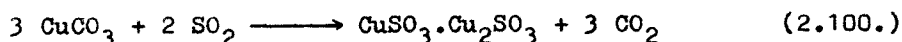
Tímto způsobem se často zpracovávají oxidické rudy manganové, které se za přítomnosti SO_2 velmi rychle rozpouštějí za tvorby dithionanu manganatého nebo síranu manganatého. Rozpouštění probíhá částečně podle rovnice



a částečně podle rovnice



Podobným způsobem se v hydrometalurgii zpracovávají uhličitánové rudy měděné



Protože při tomto procesu přechází do roztoku minimální množství železa, je tento způsob velice výhodný.

2.2.1.3. Principy elektrolytického vylučování kovů

Podstatou elektrolýzy je rozklad elektrolytu elektrickým proudem. Ponoří-li se do elektrolytu dvě kovové elektrody s rozdílným nábojem, anoda s kladným nábojem a katoda se záporným nábojem, vytvoří se mezi elektrodami elektrické pole. Při tom dochází k pohybu kladně a záporně nabitých iontů k opačným elektrodám. Kationty přijímají na katodě příslušný počet záporných nábojů, anionty odevzdávají své záporné náboje na anodě a mění se v neutrální částice. Přemísťování iontů v elektrickém poli vzniká elektrický proud, jehož specifickou vlastností je to, že je spojen s přemísťováním látek. Aby se mohl tento pochod uskutečnit, je nutno přivést na elektrody dostatečně vysoké napětí, jehož velikost závisí na druhu použitých elektrod.

Nedochází-li při elektrolytickém procesu k rozkladu elektrolytu, stačí ke vzniku trvalého proudu mezi elektrodami již nepatrné napětí. Energie vynaložena na rozpouštění kovu na anodě je vyrovnávána energií vznikající srážením jeho iontů na katodě. Proto stačí přivést na elektrody jen tolik energie, kolik je třeba k překonání odporu lázně a krystalizačního přepětí.

Zcela jiný případ nastane při použití nerozpustných anod. Po připojení nepatrného vnějšího napětí nastane sice krátkodobý náraz proudu, ten však rychle mizí. Po připojení nízkého napětí se ionty uspořádají směrem k opačně nabitým elektrodám, k jejich vybíjení však nedochází. Teprve dosáhne-li napětí hodnoty potřebné k rozkladu elektrolytu, bude procházet trvalý proud, který bude se zvyšujícím se napětím stoupat. Napětí potřebné na překonání odporu elektrolytu má v tomto případě podřadný význam.

Vylučovací potenciály

Napětí potřebné k vylučování různých kovů není stejné, ale závisí na charakteru kovu a na koncentraci elektrolytu.

Každý kov má snahu se rozpouštět vysíláním kationtů do okolního roztoku. Mírou této snahy je rozpouštěcí tlak kovu, závislý na pevnosti vazby kationtu v kovové mřížce. U obecných kovů je velký a u ušlechtilých kovů malý. Také kationty v roztoku se projevují v závislosti na koncentraci tzv. osmotickým tlakem. Oba tlaky jsou namířeny proti sobě. Při jejich vyrovnání se ustaví rovnováha na rozhraní mezi kovem a elektrolytem v tzv. elektrické dvojvrstvě, tvořící potenciální rozdíl elektrody vůči elektrolytu.

Závislost velikosti potenciálu elektrody na aktivitě iontů vyjádřil W.Nernst vztahem

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c = \varphi^{\circ} + \frac{0,058}{n} \log a \quad (2.102.)$$

kde φ je potenciál elektrody odpovídající koncentraci iontů v roztoku (V),

φ° - standardní potenciál elektrody (V),

R - molová plynová konstanta ($8,314 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

T - termodynamická teplota (K),

F - Faradayova konstanta ($9,649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$),

n - mocenství kovu,

a - aktivita iontů (mol l^{-1}).

Ponoříme-li kov do roztoku jeho soli o koncentraci $c = 1$, bude se φ rovnat φ° , t.j. standardnímu potenciálu.

Standardní potenciály nejdůležitějších kovů uvádí tab. 2.5.

Znalost standardních potenciálů je v praxi velice důležitá, protože umožňuje při volbě vhodného elektrolytu rozhodnout o možnosti dělení kovů na základě rozdílného užitého napětí. Jelikož se při elektrolýze vylučují především kovy s méně záporným vylučovacím potenciálem, je nutno výluhy rud méně ušlechtilých kovů (jako Ni, Zn, Mn, Cr) velice důkladně zbavit kovů ušlechtlejších.

Tabulka 2.5. Standardní elektrodové potenciály φ° .

Prvek	φ° (V)	Prvek	φ° (V)
Li ⁺ /Li	- 3,03	Mo ⁺⁺⁺ /Mo	- 0,20
K ⁺ /K	- 2,92	Sn ⁺⁺ /Sn	- 0,14
Ba ⁺⁺ /Ba	- 2,90	Pb ⁺⁺ /Pb	- 0,12
Ca ⁺⁺ /Ca	- 2,84	Fe ⁺⁺⁺ /Fe	- 0,03
Na ⁺ /Na	- 2,71	H ⁺ /H	- 0,00
Mg ⁺⁺ /Mg	- 2,38	Bi ⁺⁺⁺ /Bi	+ 0,20
Ti ⁺⁺ /Ti	- 1,75	Sb ⁺⁺⁺ /Sb	+ 0,24
Be ⁺⁺ /Be	- 1,70	As ⁺⁺⁺ /As	+ 0,30
U ⁺⁺⁺ /U	- 1,70	Cu ⁺⁺ /Cu	+ 0,34
Al ⁺⁺⁺ /Al	- 1,66	Cu ⁺ /Cu	+ 0,52
U ⁺⁺⁺⁺ /U	- 1,40	Rh ⁺⁺ /Rh	+ 0,60
Mn ⁺⁺ /Mn	- 1,05	Os ⁺⁺ /Os	+ 0,70
Cr ⁺⁺ /Cr	- 0,86	Rh ⁺⁺⁺ /Rh	+ 0,70
Zn ⁺⁺ /Zn	- 0,76	Ag ⁺ /Ag	+ 0,79
Ga ⁺⁺⁺ /Ga	- 0,52	Pb ⁺⁺⁺⁺ /Pb	+ 0,80
Fe ⁺⁺ /Fe	- 0,44	Pd ⁺⁺ /Pd	+ 0,83
Cd ⁺⁺ /Cd	- 0,40	Pt ⁺⁺ /Pt	+ 1,20
Co ⁺⁺ /Co	- 0,27	Au ⁺⁺⁺ /Au	+ 1,45
Ni ⁺⁺ /Ni	- 0,23	Au ⁺ /Au	+ 1,70

Rozkladné napětí.

Definujeme je jako minimální elektromotorické napětí, které je nutno zvenčit dodat, aby elektrolytem za použití nerozpustných elektrod procházel trvalý elektrický proud. Toto napětí se rovná rozkladnému napětí příslušné kyseliny, zvětšenému nebo zmenšenému o vylučovací potenciál uvažovaného kovu. Jako příklad lze uvést určení rozkladného napětí elektrolytů $ZnSO_4$ a $CuSO_4$.

$$E_r(ZnSO_4) = 1,67 - (-Zn/H) = 1,67 + 0,76 = 2,43 \text{ V} \quad (2.103.)$$

$$E_r(CuSO_4) = 1,67 - (+Cu/H) = 1,67 - 0,34 = 1,33 \text{ V} \quad (2.104.)$$

Polarizace elektrod.

Elektrolýza s nerozpustnými elektrodami vyžaduje značně vysoké napětí vzhledem k rozkladu elektrolytu. Teprve po překročení rozkladného napěté se začne na katodě vylučovat kov jako kationt a na anodě podle povahy elektrolytu např. kyslík nebo jiný plyn. Vylučováním kyslíku se mění anoda v kyslíkovou elektrodu, která s kovem vyloučeným na katodě bude tvořit článek. Jeho elektromotorické napětí směřuje proti elektromotorickému napětí přiváděnému zvenčí a nazývá se napětím polarizace.

Probíhá-li elektrolýza mezi elektrodami kovu, jehož kationty jsou v roztoku, zmenšuje se koncentrace kationtů u katody vlivem jejich rychlého vybíjení, kdežto blízko anody jejich koncentrace stoupá vlivem jejího rozpouštění. Protože pohyb iontů v elektrolytu nestačí rychlosti předávání nábojů zejména při velkých hustotách proudu, vzniká mezi elektrodami koncentrační článek, jehož elektromotorické

napětí je namířeno proti elektromotorickému napětí přiváděnému zvenčí. Tento jev se nazývá koncentrační polarizace.

Vylučují-li se na elektrodách plyny nebo vznikají-li na nich chemické sloučeniny, mluvíme o tzv. chemické polarizaci. Abychom vliv tohoto druhu polarizace co nejvíce omezili, přidáváme do elektrolytu takové látky, které reagují na elektrodách se zplodinami. Například v poslední době se při elektrolýze Cu z výluhů zkouší použití grafitových anod místo olovených za současného vázání kyslíku na anodě pomocí SO_2 . Ten také redukuje ve výluhu obsažené ionty Fe^{3+} na Fe^{2+} a tím ještě zvyšuje proudovou účinnost.

V jiných případech se bojuje proti polarizaci intenzivním prouděním elektrolytu, který je přiváděn děrovaným potrubím na dně vany. Toto opatření umožňuje zvýšit proudovou hustotu na trojnásobek hustoty normální. Také elektrolýzy s periodickým zkratováním elektrolyzérů nebo dokonce s reverzací proudu se zavádějí z těchto důvodů.

Abychom umožnili srážení kvalitního kovu i z velmi zředěných výluhů za použití značně vysokých proudů, zavádějí se elektrolýzy s elektrodami ve fluidním stavu. Ty umožňují při stejné hodnotě proudu jako v běžných elektrolýzích snížením proudové hustoty zmenšit katodickou polarizaci. Obzvláště výhodný je tento způsob pro srážení mědi z kyselých elektrolytů, které mají při vysoké koncentraci vodíkových iontů dobrou vodivost a přepětí vodíku na mědi je dostatečně velké.

Přepětí. Přepětí vodíku a kyslíku

Některé prvky, hlavně H_2 a O_2 se vylučují při napětí značně vyšším než odpovídá vypočtenému r e v e r z i b i l n í m u n a p ě t í. Tento jev nazýváme přepětím. Jeho velikost závisí na řadě činitelů, např. na materiálu elektrod a jejich povrchu, na složení elektrolytu a jeho teplotě a konečně i na hustotě proudu.

Přepětí vodíku je v elektrometalurgii výhodné vzhledem k tomu, že umožňuje vylučovat kovy, které jsou méně ušlechtilé než vodík. Přepětí kyslíku je naopak nežádoucí, protože zvyšuje potřebné napětí.

Z řady vylučovacích potenciálů je zřejmé, že kovy jako Pb, Sn, Ni, Cd, Fe, Zn, Cr a Mn jsou méně ušlechtilé než vodík. Protože však přepětí vodíku převyšuje za vhodných podmínek jejich vylučovací potenciál, je možno tyto kovy elektrolyticky získávat jen za minimálního vývoje vodíku. Tak je možno vylučovat z kyselých elektrolytů i poslední tři z uvedených kovů, jejichž vylučovací potenciály jsou blízké 1 V.

V těchto případech je nutno věnovat mimořádnou péči především čistění elektrolytů ode všech ušlechtilějších kovů, jejichž přítomnost již při obsahu řádově v mg dm^{-3} snemožňuje dobrý průběh pochodu. Přítomností těchto kovů přepětí vodíku totiž značně klesá. Rovněž povrch vylučovaného kovu musí být hladký. Proto používáme dokonale hladkých matečných plechů a do elektrolytu přidáváme vhodné koloidy. Podstatný vliv má také nízká kyselost elektrolytu a jeho nízká teplota. Proto při výrobě sinku hydrometalurgickým způsobem musí být elektrolyt ohlazen. Důležitá je i vysoká hustota proudu.

Faradayovy zákony

M. Faraday vyjádřil kvantitativní charakter elektrolýzy dvěma zákony.

První Faradayův zákon: množství elektrolyticky vyloučené látky q je přímo úměrné prošlému elektrickému náboji Q

$$q = AQ = AIt \quad (2.105.)$$

kde I je elektrický proud (A),
 t — čas (s).

Konstantou úměrnosti v této rovnici je tzv. elektrochemický ekvivalent A , jenž odpovídá hmotnostnímu množství látky vyloučenému nábojem jednoho coulumbu (1 C), tj. proudem 1 A za 1 s.

Druhý Faradayův zákon: elektrochemický ekvivalent A je přímo úměrný ekvivalentové hmotnosti M_{ekv} .

$$A = \frac{M_{\text{ekv}}}{F} \quad (2.106)$$

kde F je tzv. Faradayova konstanta ($F = 9,648\ 70 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$), která představuje elektrický náboj potřebný k vyloučení jednoho molu chemických ekvivalentů libovolné látky.

$$M_{\text{ekv}} = \frac{M}{n} \quad (2.107.)$$

kde M je molová hmotnost reagujících iontů,
 n — počet elektronů, které ion přijme nebo odevzdá při reakci na elektrodě (mocenství iontů).

Hodnoty elektrochemických ekvivalentů uvádí tab. 2.6.

Tabulka 2.6. Elektrochemické ekvivalenty.

Prvek	$A(10^{-6} \text{ kg C}^{-1})$	Prvek	$A(10^{-6} \text{ kg C}^{-1})$
H ⁺	0,010	Cu ⁺⁺	0,329
O ⁺⁺	0,083	Zn ⁺⁺	0,339
Al ⁺⁺⁺	0,093	Cl ⁺	0,367
Mg ⁺⁺	0,126	K ⁺	0,405
Cr ⁺⁺⁺	0,180	Pt ⁺⁺⁺⁺	0,505
Fe ⁺⁺⁺	0,193	Sn ⁺⁺	0,615
F ⁺	0,197	Au ⁺⁺⁺	0,681
Ca ⁺⁺	0,208	Ba ⁺⁺	0,712
Na ⁺	0,233	Bi ⁺⁺⁺	0,722
Mn ⁺⁺	0,285	Pb ⁺⁺	1,074
Fe ⁺⁺	0,289	Ag ⁺	1,118
Ni ⁺⁺	0,304	Au ⁺	2,043
Sn ⁺⁺⁺⁺	0,308	Hg ⁺	2,079

Proudový výtěžek.

Porovnáme-li skutečný proudový výtěžek s výtěžkem vypočítaným podle Faradayova zákona, zjistíme, že ve skutečnosti je třeba k vyloučení jednoho molu chemických ekvivalentů látky většího elektrického náboje než $9,648 \cdot 10^4 \text{ C}$. Je to způsobeno vedlejšími reakcemi na elektrodách, odporem elektrolytu, vadnými kontakty v přivo-

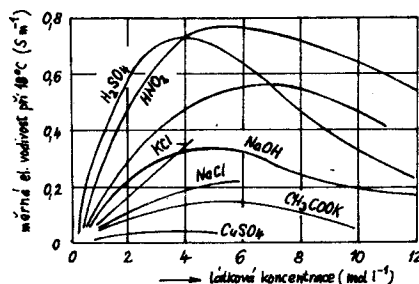
dech, bludnými proudy a jinými příčinami. V praxi rozlišujeme proudový výtěžek anodový a katodový. Poněvadž je katodový produkt výrobkem závodu, zajímá nás především výtěžek katodový. Stanovíme jej jako poměr skutečně vyl. učeného kovu k teoreticky vypočtenému množství

$$\eta = \frac{M}{AIt} 100 \quad (\%) \quad (2.108.)$$

Elektrický odpor elektrolytu.

Elektrický odpor elektrolytu závisí na druhu rozpuštěné látky, její koncentraci, teplotě lázně, vzdálenosti a ploše elektrod a na tom, zda pracujeme s diafragmou nebo bez ní a konečně na velikosti plochy protínané proudem. U elektrolytů často užíváme převrácené hodnoty elektrického odporu, tzv. elektrické vodivosti.

Měrná elektrická vodivost elektrolytů závisí na druhu rozpuštěné látky, na jejich teplotě a koncentraci. Za nízkých koncentrací jsou téměř všechny molekuly elektrolytu disociovány na ionty, které zprostředkují vedení elektrického proudu. Pro jejich malý počet v určitém objemu je vodivost elektrolytu také jen malá. Se stoupající koncentrací se počet iontů zvětšuje, takže vodivost roste. Při určité koncentraci se však u silných elektrolytů začínají uplatňovat přitažlivé síly mezi opačně nabitými ionty, což snižuje jejich pohyblivost a také vodivost elektrolytu (obr. 2.31.).



Obr. 2.31. Závislost měrné elektrické vodivosti na látkové koncentraci.

2.2.2. Hlavní pochody při hydrometalurgické výrobě kovů.

Hydrometalurgická výroba kovů je kombinací několika základních pochodů, jichž se také používá v jiných výrobcích, např. při úpravě rudných a nerudných surovin, nebo v chemických výrobcích.

Nejdůležitějšími etapami hydrometalurgické výroby kovů jsou:

- drcení a mletí suroviny na velikost zrna, které je nejvhodnější pro zvolený technologický postup,
- v některých případech je nutná tepelná úprava surovin, jako je některý z pražicích pochodů,
- vyluhování a promývání zbytků po vyluhování,
- oddělování kapalné fáze od tuhé,
- chemické čištění vyluhů,
- získávání kovů z roztoků.

Volba vhodných pochodů i jejich pracovních podmínek se stanoví na základě několika rozhodujících faktorů, jako jsou charakter zpracovávané suroviny, použité loužicí prostředky, požadavky kladené na vyráběný kov, místní podmínky, které energie jsou k dispozici.

3. teplota,
4. podmínky míchání nebo přivádění čerstvého roztoku,
5. poměr mezi krystalickým a koloidním podílem rozemleté rudy,
6. poměr hmotnosti roztoku k hmotnosti zpracovávané rudy (K/T),
7. přítomnost látek v roztoku, které se adsorbují na povrchu rudných minerálů,
8. přítomnost škodlivých příměsí.

K rozpouštění rudných minerálů se používá roztoků karbonátu sodného nebo amonného, amoniaku, roztoků kyanidů, hydroxidu sodného, chloridu sodného nebo kyseliny sírové, chlorovodíkové, dusičné atd. Koncentrace roztoků jsou rozličné.

Rozpouštění některých rudných minerálů vyžaduje přítomnost kyslíku nebo oxidačních látek, jiné rudné minerály vyžadují naopak ke svému rozpouštění látky redukční.

Zvýšená teplota a intenzivní styk rudných částic s roztokem zvětšuje rychlost difúze a tím i vyluhování.

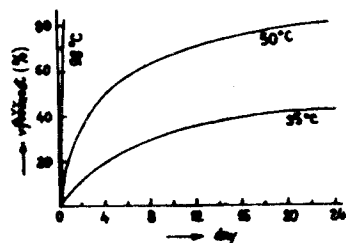
Při hydrometalurgických pochodech má podstatný význam i prostředí tvořené rozpojenou horninou. Při agitačním způsobu vyluhování je toto prostředí tvořeno vrstvou drobných částic vznášejících se v roztoku. Při vyluhování perkolací jde o vrstvu nepohyblivých zrn, jejichž mezerami roztok prosakuje. Při vyluhování rmutu je velice důležitý stupeň zředění, udávaný poměrem K:T. Tento poměr má zásadní vliv na intenzitu promíchávání a dobu rozpouštění. Tato rychlost není stejná, nýbrž mění se během vyluhování, jak to dokládají křivky vyluhování (obr.2.32.).

Vliv viskozity rmutů se projevuje snížením rychlosti difúze a tím i rychlosti vyluhování. Hlavním činitelem, zvyšujícím viskozitu, jsou jemně dispergované částice, jejichž velikost se blíží částicím koloidním. Také vliv bobtnání některých druhů rud způsobuje zvětšení viskozity během procesu vyluhování.

Různými činidly může docházet k flokulaci jemných částic ve rmutu. Následkem spojení částic do větších celků např. vlivem vápna nebo flotačních činidel může docházet ke snížení výtěžnosti vyluhování. V těchto případech je vhodné zvýšit množství kapalné fáze, při čemž se snižuje i koncentrace iontů působících flokulaci.

Při louhování perkolací má změna objemu roztoku zcela jiný význam, protože se nemění fyzikální vlastnosti směsi písku s roztokem, nýbrž jenom celkové množství roztoků užitých k vyluhování. Důležitým činitelem je zde rychlost prosakování, která závisí na porovitosti materiálu, na stupni obsahu jílovitých látek a na výšce náplně v nádrži.

Důležitým činitelem, majícím vliv na rozpouštění, jsou též látky, které mohou být adsorbovány na povrchu rozpouštěných částic. Těmito látkami mohou být např. hydroxidy jako hydroxid vápenatý nebo železitý, flotační přísady i různé koloidní



Obr. 2.32. Průběh rychlosti a výtěžnosti vyluhování sulfidické měděné rudy v kyselém roztoku $Fe_2(SO_4)_3$ v závislosti na teplotě.

2.2.2.1. Drcení a mletí.

Jako v úpravnických provozech předchází i zde vyluhování rudy její drcení a mletí. Účelem mechanického rozpojování rudy je zpřístupnění částic minerálů působení chemických činidel. Je nezbytné především tehdy, kdy minerální částice jsou zčásti nebo zcela obklopeny pro roztoky nepropustnou horninou. Proto se v hydrometalurgických provozech jemně prorostlé rudy nejčastěji melou na velikost zrna 0,2 až 0,074 mm. Mletí se často provádí v roztoku činidla, jehož se používá k vyluhování, neboť se tím značně zkrátí doba následujícího rozpouštění.

Protože jednou z hlavních podmínek, určujících náklady na zpracování rudy, je spotřeba energie, je drcení a mletí nejdražším úkonem hydrometalurgických závodů. Proto přepracování starých rudných odpadů nebo podzemní loužení patří k podstatně levnějším hydrometalurgickým výrobním procesům. Nízkou cenou se také vyznačuje perkolace, protože nevyžaduje mletí.

Poměrně snadno se vyluhují ryzí kovy a minerály, jejichž struktura je charakterizována iontovou vazbou. Obtížněji se za normálních podmínek vyluhují sulfidy, především složité. Rovněž obtížné je vyluhování i některých jiných složitějších sloučenin, jako jsou ferity, silikáty a kombinované sloučeniny některých oxidů.

2.2.2.2. Tepelné úpravy.

Dalším důležitým úkonem, v mnoha případech nutným pro následující zpracování rud a koncentrátů vyluhováním, je pražení.

Pražení jako přípravný proces pro hydrometalurgii má za úkol dosáhnout těchto základních cílů:

1. vytvoření sloučenin rozpustných ve vodě,
2. vytvoření sloučenin rozpustných v chemických činidlech,
3. převedení nežádoucích složek do nerozpustné formy.

Smyslem této operace je úspora činidel potřebných k vyluhování a zabránění přechodu znečišťujících látek do výluhu.

V některých případech je nutno rudné minerály před vyluhováním spékat nebo tavit s rozličnými chemickými činidly. Úkolem tohoto způsobu zpracování je převést tyto minerály do rozpustné sloučeniny. Jako příklad je možno uvést tavení wolframitu, chromitu a vanadových strusek se sodou.

Někdy je pro vyluhování výhodnější kusový materiál než jemný podíl získaný drcením nebo mletím spečence nebo taveniny, a proto se před spékáním rozemletá ruda míchá s přísadami a zkusoví se peletizací. Suché pelety se spékají.

2.2.2.3. Vyluhování.

Vyluhování rozpustných součástí rudy nebo předem upravených produktů je dalším článkem hydrometalurgické výroby. Jeho rychlost je určena podmínkami rozpouštění rozpustných složek v soustavě představované roztokem a tuhým látkou. Sěnem rozpouštění ubývá rozpouštědla, které se spotřebovává na rozpouštění vyluhovatelných užitkových složek i na nežádoucí reakce s průvodní jalovinou.

Z činitelů určujících rychlost rozpouštění rudných minerálů mají hlavní význam: 1. koncentrace rozpouštědla,

2. koncentrace látek umožňujících nebo urychlujících rozpouštění,

látky, jež zpomalují rychlost rozpouštění změnou součinitele difúze.

2.2.2.3.1. Produkty vyluhování.

Charakteristika výluhů a rmutů.

Získané výluhy jsou především charakterizovány:

1. obsahem užitkového kovu,
2. obsahem kovů průvodních,
3. obsahem oxidačně redukčních látek,
4. obsahem volné kyseliny, zásady nebo soli,
5. obsahem jemně suspendovaných látek.

Na základě těchto údajů se volí jejich další zpracování. Například při dostatečně vysokém obsahu užitkového kovu lze zvolit pro konečné zpracování dostatečně čistých elektrolytů elektrolýzu. Pro roztoky s nízkými obsahy užitkových kovů volíme raději pro zkoncentrování extrakční procesy nebo vysrážení kovů cementací. Také při srážení užitkových kovů z koncentrovaných roztoků v podobě chemických sloučenin se sice dosahuje vysoké výtěžnosti, sedimenty však bývají objemné, špatně filtrovatelné a mají vysoký obsah zadržených solí. Rovněž přítomnost nečistot působí v některých případech na výtěžnost vysrážené sloučeniny nepříznivě. Kyselina křemičitá ve většině případů srážení nepřekáží, zato přechází do sraženin a stává se tak zdrojem křemíku v hotových produktech. Její obsah také velice ztěžuje usazování a filtraci.

V některých případech, jako je výroba řídce se vyskytujících kovů, nesmí součet všech nečistot přestoupit 0,05 až 0,1 %. Aby se tyto nečistoty odstranily, získané sraženiny se buď přesrážejí, nebo se k vyčištění používá iontoměníčů nebo extrakčních činidel, které kromě jejich zkoncentrování je také zbavují nežádoucích příměsí. Tohoto způsobu se využívá např. při technologii výroby uranu, mědi, zlata, wolframu, molybdenu a některých jiných kovů.

Osvědčeným prostředkem k selektivnímu srážení a odstranění nežádoucích nečistot je hydrolytické vylučování úpravou hodnoty pH. Jsou-li přítomny soli železa, lze jejich hydrolyzou zbavit výluhy i arsenu, antimonu a koloidní síry.

Na rychlost a úplnost vyluhování má vliv řada činitelů. Jedním z nich je stupeň odkrytí při mechanickém rozpojování. Na rozdíl od obohacování rud není v hydrometalurgii nezbytné dokonalé uvolnění rozpouštěného minerálu od ostatních součástí rudy.

Optimální zrnitost rozpojené rudy, jež zajišťuje nejvýhodnější stupeň odkrytí, se zjišťuje na základě zkoušek. Při tom se určuje u různého stupně rozemletí:

1. výtěžnost kovu z rudy,
2. spotřeba činidel,
3. náklady na dodatečné přemílání.

Velice užitečný je i mikroskopický výzkum rudy, jakož i produktů vyluhování.

Vyluhování rud agitací vyžaduje dostatečně jemné mletí, při němž současně dochází i k přemílání. Proto mívají rmuty různé množství velmi jemných částic. Jelikož se tyto částice vlivem elektrických nábojů snadno shlukují, obalují zrna jaloviny zrna užitkových nerostů a tím k nim zabraňují přístupu chemických činidel. Proto je velmi důležitá kontrola optimálního mletí, kterou provádíme síťovými rozbory nebo u velmi jednmých podílů klasifikací.

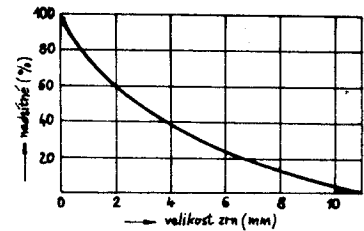
Zkoušky na sítích se dělají pomocí standardních normalizovaných sít a laboratorního prosévacího stroje, který umožňuje dodržovat stále stejné podmínky. Získané granulometrické třídy se váží a vypočítává se procentuální obsah každé třídy z původního materiálu. Ze získaných údajů se zhotovují diagramy, které umožňují rychlé srovnání jednotlivých zkoušek. Na obr. 2.33. vidíme příklad křivky zrnitosti z níž lze na první pohled stanovit poměry jemných i hrubších částic.

Částice menší než 0,074 mm se rozdužují plavením, hydraulickou klasifikací, fotoelektrickými metodami nebo metodami, které využívají změny hydrostatického tlaku a měří jej torzními váhami.

Na rozpouštění minerálů ve rmutu má zásadní vliv poměr kapaliny k tuhé látce.

Objemová hmotnost rmutu může být charakterizována některým z těchto způsobů:

1. poměrem tuhých částic v tekutině (K/T),
2. obsahem tuhých částic v gramech na 1 litr rmutu,
3. obsahem tuhých částic ve hmotnostních procentech,
4. obsahem tuhých částic v objemových procentech.



Obr. 2.33. Příklad tvaru křivky zrnitosti.

Vzorky rmutů se odebírají ručně nebo automatickými vzorkovači. Odebrané vzorky se odlévají do předem zvážené litrové nádoby. Po jejím naplnění po značku se nádoba se rmutem zváží a z příslušných tabulek se zjistí hustota rmutu.

Často se hustota rmutu určuje pyknometrem. Po odvážení pyknometru, naplněného rmutem, se hustota rmutu vypočítá podle vzorce

$$\rho = \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2.109.)$$

kde ρ je hustota rmutu,

- ε_1 - hmotnost prázdného pyknometru,
- ε_2 - hmotnost pyknometru naplněného vodou,
- ε_3 - hmotnost pyknometru naplněného rmutem.

Známe-li hustotu tuhých částic a hustotu rmutu, určíme hmotnostní procenta tuhých částic ve rmutu ze vzorce

$$v = \frac{\rho'(\rho - 1)}{\rho(\rho' - 1)} \quad 100 (\%) \quad (2.110)$$

kde ρ' je hustota tuhých částic,
 ρ - hustota rmutu.

Hustotu rmutu, udanou poměrem K/T, můžeme pak vypočítat pomocí vzorce

$$K/T = \frac{v}{100 - v} \quad (2.111.)$$

V praxi měříme nejčastěji objemovou hmotnost rmutu automaticky. Využívá se hydrostatické metody, založené na tom, že z trubice různě hluboko ponořených do rmutu uniká vzduch pod rozličným tlakem. Rozdíl tlaků závisí pouze na objemové hmotnosti rmutu.

Ta je dána vztahem

$$\rho_v = \frac{p}{H_2 - H_1} \quad (2.112.)$$

kde p je rozdíl tlaků změřených na diferenciálním tlakoměru,
 H_1 a H_2 - hloubky ponoru obou trubíc.

Naměřené výsledky se liší od skutečných maximálně o $\pm 1\%$.

Hustotu rmutu, tekoucího potrubím, měříme též na základě pohlcování γ -prasků, vyzářovaných Co^{60} .

K hlavním sledovaným údajům hydrometalurgických provozů patří i kontrola množství dodávaných kapalin a rmutů.

V současné době se pro měření množství protékajícího rmutu užívá kromě Venturiho průtokoměru i průtokoměrů indukčních. Ty byly v poslední době upraveny i pro možnosti měření množství rmutů obsahujících feromagnetické látky.

Měření množství rmutů obsahujících elektricky vodivé částice je založeno na elektrické indukci pohybujících se částic v magnetickém poli. Pomocí elektrod vložených do potrubí se zjišťuje napětí, které je přímo úměrné střední rychlosti tekoucího rmutu. Protékající množství rmutu pak počítáme ze vztahu

$$Q = Sv \quad (m^3 s^{-1}) \quad (2.113.)$$

kde S je plocha toku rmutu (m^2),
 v — rychlost rmutu ($m s^{-1}$).

Nezbytná je také znalost chemického složení nerostných surovin, určených pro zpracování hydrometalurgií. Je nutno znát nejen celkový obsah užitkového kovu, obsaženého v rudě v podobě několika minerálů, ale i množství sledovaného kovu, připadajícího na jednotlivé minerály.

Z mnoha případů lze uvést zpracování měděných rud, u nichž poměr oxidů a silikátů mědi k sulfidům je kritériem výtěžnosti. Při znalosti složení rudy lze nejen odhadovat výtěžnost, ale i operativně řídit technologický proces. Například je možno lokalizovat části ložiska se zvýšeným obsahem nežádoucích složek nebo mícháním vsázky ve vhodném poměru lze výrobní režim optimalizovat.

Stanovením mineralogického složení směsí rudných minerálů se zabývá tzv. fázová analýza. Využívá řady metod např. fyzikálních, fyzikálně chemických, nebo i metod ryze chemických. Z metod fyzikálních je možno uvést dělení minerálů v těžkých kapalinách, magnetickou separaci, optické metody, metody rentgenometrické, termické, metody využívající fluorescenčních jevů, infračervenou spektroskopii aj. Protože některé z uvedených metod vyžadují předem zkoncentrování, volí se většinou pro fázovou analýzu metody chemické a z nich především metody selektivního rozpouštění. Oddělení minerálů v selektivním rozpouštědle se dosahuje využitím klasických chemických reakcí, tj. tvorbou sloučenin s nižším součinem rozpustnosti nebo tvorbou komplexů, např. chelátů.

Vzorkování a hodnocení složení a na jeho základě i výpočty výtěžnosti tvoří v hydrometalurgických provozech důležitou součást vedení technologického procesu. Vzorkování musí být zaměřeno jak na dodávané suroviny, tak na rmuty, výluhy a odpadní produkty.

Vzorkování dodávaných surovin patří k neobtěžnější části těchto úkonů, protože jde o materiál nehomogenní, o různém granulometrickém složení i o různém složení mineralogickém.

Proto je správný odběr vzorku úkolem pracným a poměrně nesnadným. Některé rudy bývají vtroušeny velice nerovnoměrně, jiné chudé rudy obsahují ojediněle větší kousky užitečného nerostu. Pro tyto případy platí, že hmotnost jejich vzorku musí být podstatně větší než u rud stejnoměrně prorostlých. Pro stanovení velikosti prvotního vzorku se nejčastěji používá vzorce prof. Čechotta, v němž se uvažuje velikost kusů rudy, její cena, způsob prorůstání a obsah kovů v rudě.

$$Q = kd^2 \quad (2.114.)$$

kde k je součinitel charakteristický pro každou rudu a je vyjádřen poměrem obsahu kovu v minerálu v rudě k průměrnému obsahu kovu v rudě,

d — průměr největšího zrna rudy.

Jelikož ruční odběr vzorků ke vždy méně spolehlivý, užívá se v poslední době vzorkovačů automatických, které odebírají vzorky z celého průřezu nepřetržitěho proudu podajícího materiálu. Odebraný hrubý vzorek musí být dále drcením a kvartováním zmenšován až na vzorek analytický. Mnohem snažší je vzorkování rmutů a odpadů, protože jsou jemně mleté a homogenní.

Ve velkých závodech překračuje množství denně odebraných a analyzovaných vzorků i 100 kusů. Proto je nutno jak odběr vzorků, tak jejich úpravu i provádění rozborů automatizovat. V současné době je většina závodů vybavována tzv. rentgenospektrálními analyzátory, které umožňují plynule sledovat složení roztoků i rmutů za pomoci průtokové kyvety. Vzorkovací část analyzátorů tuhých látek bývá vybavena mlecím a homogenizačním zařízením, z něhož vychází homogenní vzorek na profilovaný dopravní pás, který jej dopravuje do násvitné polohy.

Také měření pH, redox potenciálů a viskozit roztoků a rmutů je v současné době v hydrometalurgických závodech zcela běžné a provádí se pomocí automatických registračních analyzátorů.

Sedimentační a filtrační vlastnosti rmutů jsou dalšími důležitými činiteli v hydrometalurgické výrobě.

Částice, které jsou obsaženy v usazujícím se rmutu, se velmi liší rozměrově. Kromě poměrně hrubších částic o velikosti od 0,5 do 0,7 mm obsahuje rmut i značné množství částic menších než 1 mm. Hrubší částice se usazují velmi rychle, kdežto jemné částice zůstávají dlouho v suspendovaném stavu. Rychlost jejich usazování závisí jednak na flokulaci nebo deflokulaci těchto částic, jednak na zředění suspenze. Zředění rmutu urychluje usazování, kdežto větší obsah tuhé fáze urychluje proces flokulace. Proto při určitém rozředění klesají částice flokulované směsi veškerou hmotou a horní vrstva kapaliny se zcela vyjasní.

Proces flokulace je mimořádně důležitý při odvodňování a promývání. Dochází k němu:

1. působením elektrolytů,
2. přidávkem koloidů,
3. stanovením vhodného poměru K/T ,
4. udržováním dostatečně vysoké teploty.

Napříkl. obsah vápna 0,02 % zvyšuje rychlost usazování rmutu, zředěného v po-

měru $K/T = 20/1$, o 35 %. Zředíme-li tentýž rmut ještě více, rychlost sedimentace i při stejné koncentraci vápna klesá. Také v hustých rmutech se účinek vápna neprojevuje. Při adsorpci vícemocných iontů koloidy se dosahuje lepších výsledků flokulace než u iontů nižšího mocenství. Také zvýšení teploty se obvykle projevuje zvýšením rychlosti sedimentace o 10 až 20 %.

Stanovení rychlosti sedimentace provádíme v kalibrovaném válci. Po důkladném promíchání měříme čas postupu znatelné hranice usazování. Zpočátku postupuje sedimentace rychle, kdežto po delší době se zpomaluje. Poslední měření provádíme až po 24 hodinách. Na pořízeném grafu, obr. 2.34 rozeznáváme tři typická pásma. V prvním (a) je zachycena rychlost volného pádu částic, ve druhém (b) oblast jejich komprese a ve třetím, téměř vodorovném (c), oblast konečného stlačení.

V současné době byla vyvinuta řada přístrojů pro automatickou registraci rychlosti sedimentace. Jedním z nich je i Sartoriova sedimentační váha.

Také filtrační vlastnosti rmutů závisí na mnoha činitelích. Výkonnost filtru je dána charakteristickou zrnitostí tuhé fáze rmutu, jeho hustotou a vlastnostmi vzniklé usazeniny. Při výzkumu podmínek filtrace rozlišujeme:

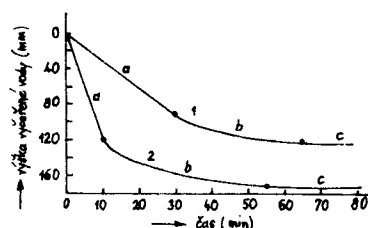
1. tvoření stejnorodých usazenin
2. vznik usazenin složených ze stlačitelných a nestlačitelných podílů.

Do této skupiny patří lepkavé nestlačitelné usazeniny, jako jsou hydroxid železitý, kyselina křemičitá a koloidní sulfidy, při nichž je nutno použít tzv. pomocných prášků, které usnadňují průchod kapaliny filtračním koláčem. I v tom případě je výkonnost filtrace podstatně menší. Na rychlost filtrace má vliv i teplota rmutu. Se zvyšující se teplotou rychlost filtrace stoupá.

Při filtraci rmutů vyjadřujeme výkonnost filtrů v kg tuhé hmoty na 1 m^2 plochy filtru za časovou jednotku. Pro obtížnost určení některých hodnot, charakterizujících filtrace daného rmutu, se podmínky filtrace nejlépe stanoví na základě filtračních zkoušek, které obvykle provádíme na vakuovém filtru s možností měření velikosti vakua. Filtr lze také střídavě připojovat k tlakovému vzduchu, jímž uvolňujeme filtrační koláč od plachetky kvůli jeho vážení a stanovení obsahu vlhkosti.

Těmito zkouškami lze určit:

1. výkonnost filtru,
2. vliv počtu filtračních cyklů na výkonnost filtru a vlhkost sedimentu,
3. vliv množství tuhé látky ve rmutu,
4. vhodnost filtrační tkaniny nebo jiného materiálu,
5. vliv jiných činitelů, jako je teplota, různé příměsy nebo úmyslně přidávané přísady apod.



Obr. 2.34. Příklady sedimentačních křivek

- 1 - křivka kaolinové suspenze;
- 2 - křivka sedimentace kalů z cínwolframové úpravny.

2.2.2.3.2. Technologické způsoby vyluhování.

Vyluhování lze rozdělit podle několika hledisek. Z hlediska velikosti vyluhovaných částic rozeznáváme perkolaci a agitaci. Vyluhování bez předchozího drčení a mletí provádíme vyluhováním na hromadách nebo vyluhováním podzemním. Z hlediska tlaku rozeznáváme vyluhování za normálního a za zvýšeného tlaku.

Vyluhování prosakováním roztoků

- difúzní vyluhování.

Vyluhování perkolací se užívá u rud s větší zrnitostí, u pelet nebo u spečenů, které jsou snadno vyluhovatelné. Vyluhují se jím např. staré odvaly a podzemní hornická díla, rudy rozložené na plošinách nebo rudy uložené v perkolačních nádržích. Je časté při zpracování měděných, uranových a zlatých rud. Také spečenec hlinitanu sodného se při výrobě Al_2O_3 vyluhuje prosakováním v tzv. difuzérech. Rozhodující pro použití perkolace je prosakovací rychlost, která nemá být menší než 2 cm h^{-1} . Je závislá na pórovitosti materiálu, na obsahu jílovitých látek a na výšce vrstvy.

Vyluhovací roztok buď čerpáme náplní zespodu, nebo jej necháme náplní volně protékat. Čerpání roztoku zespodu má řadu předností, např.:

1. menší zředění roztoku,
2. rovnoměrné prosakování roztoku vsázkou,
3. dobré prosakování i při netříděném materiálu, obsahujícím jemné částice.

Nejvhodnějším způsobem je vyluhování protiproudé, kdy do nádrží s čerstvou drtí přichází zčásti vyčerpané loužidlo, kdežto na částečně vylouženou drť je přiváděno čerstvé činidlo.

Vyluhování starých odvalů a vyluhování na plošinách jsou podobné především ve způsobu zkrápění rudniny vyluhovacím činidlem a ve způsobu odvádění výluhu. Vyluhovací plošiny se budují na mírných svazích tak, že na vyrovnaný podklad pokládáme pruhy fólie z PVC, které se vzájemně slepí. Na fólie se uloží vrstva filtračního materiálu, např. písek, na níž se naváží vrstva rudy o tloušťce 2 až 3 m. V místech předpokládaného výtoku se vybudují sběrné zemní rýhy, které ústí do retenční nádrže. Vyluhovací roztok se po povrchu stejnoměrně rozptyluje postřikovači. Vlivem průchodu roztoku rudou se do spodních partií strhávají kalové částice a zde se usazují. Tím vzniká těžko propustná vrstva, po níž výluh vytéká do sběrných rýh. Vytékající výluh je zpočátku kalný, recirkulací se však zcela vyčistí. Jílovité částice vytvoří za určitou dobu ve sběrných rýhách a rybnících nepropustnou vrstvu, takže se rybníky osvědčují stejně dobře jako drahé betonové nádrže.

Vyluhování v perkolačních nádobách.

K tomu účelu se používá buď dřevěných, ocelových, nebo betonových nádrží kruhového nebo obdélníkového průřezu. Nádrže mají nepravá dna, pokrytá filtrační hmotou. Pod nimi jsou umístěna potrubí k přívodu nebo odvodu výluhu. Náplň nádrží je od 80 do 800 t, vyjíměčně i více. Nakládání rudy a vykládání loužence je plně mechanizováno.

Vyluhování rmutu.

Na průběh vyluhování má značný vliv poměr kapalné a tuhé fáze, označovaný K/T. Aby do výluhu přešlo co nejvíce kovu, udržujeme tento poměr v mezích možností co nejmenší. Na průběh vyluhování mohou mít příznivý vliv i další faktory, jako je

jemnost mletí, teplota, tlak a intenzita styku rudných zrn s roztokem.

Vyluhování promícháváním (agitací) se provádí buď nepřetržitě, nebo přerušovaně.

Při nepřetržitém vyluhování protéká rmut řadou agitátorů zapojených za sebou. K dopravě rmutu dochází buď samospádem, nebo čerpadly. Tento způsob se obvykle spojuje s plynulým promýváním, zahušťováním a filtrací.

Přerušování vyluhování se provádí tak, že se do souběžně pracujících agitátorů načerpá rmut a po jeho vyluhování se přečerpá do sběrné nádrže. Tento proces se trvale opakuje.

Protože nepřetržitě vyluhování má řadu výhod, např. možnost automatizace, menší spotřebu energie a pracovních sil, je v současné době nejběžnější.

Vyluhovací nádrže s míchadly (agitátory) se dělí do těchto skupin:

1. mechanické,
2. pneumatické,
3. kombinované.

Nádrže s mechanickým mícháním rozdělujeme dále na: 1. sběrné nádrže rmutovací, 2. nádrže s vrtulovým míchadlem, 3. nádrže se sacími míchadly.

Sběrných rmutovacích nádrží se používá jako zásobníků rmutu k jeho udržení v suspendovaném stavu. Proto je rychlost pohybu míchadel pomalá.

Nádrže s vrtulovou míchačkou mají rovné dno a na bočních stěnách přepážky. Při provozu je rmut tlačěn ke dnu nádrže (kde bývá proto umístěna abrazní deska) a po stranách proudí k povrchu. Vlivem cirkulace rmutu vzniká uprostřed vír, který umožňuje jeho dobrou aeraci.

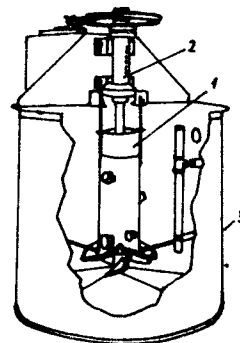
Jinou konstrukcí jsou nádrže se středovou rourou a impelerem (obr. 2.35.). Tato roura má někdy po stranách šikmé nátrubky, umožňující uvnitř nádrže dvojí cirkulaci následkem opačných proudů. Středová roura dovoluje regulaci strhávání vzduchu, který je spolu se rmutem nasáván. Jestliže hořejší okraj roury zvýšíme, je množství nasávaného vzduchu větší a vzduch, který se dostává do impeleru, je jeho lopatkami tříštěn na mnoho drobných bublinek. Při snížení hořejšího okraje je aerace minimální.

Nádrže s pneumatickým promícháváním (pachucy).

Pneumatické promíchávání se provádí ve vysokých kruhových nádržích s kuželovým dnem pomocí aeroliftu.

Aerolift, který prochází středem nádrže, je tlustá roura, do níž zasahuje asi ve 2/3 ode dna přívod tlakového vzduchu. Rmut, který klesá po kuželovém dně do středu nádrže, je aeroliftem vynášen ke hladině. Tím je zaručena jeho trvalá cirkulace za současného provzdušňování.

Pachucy mají mnoho výhod, a proto se stále používají. Obvykle se spojují po čtyřech až po šesti za sebou, takže vyluhování probíhá nepřetržitě.



Obr. 2.35. Konstrukce vyluhovacích nádrží se středovou trubkou a impelerem
1- středová trubka,
2- impeler, 3- nádrž.

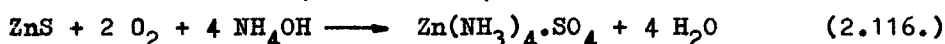
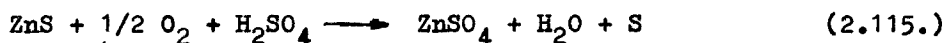
Nádrže kombinované.

Tyto nádrže se vyznačují tím, že z několika okrajových aeroliftů je rmut uváděn do středové roury impelleru. Vzhledem k velmi intenzivnímu styku vzdušného kyslíku se rmutem jsou tyto míchače výhodné především pro kyanizaci zlatých rudnin, u nichž se doba vyluhování zkracuje na 60 až 50 % času ve srovnání s míchači jiných konstrukcí. Aby se vyluhování v nádržích urychlilo, ohřívá se rmut párou přímým nebo nepřímým způsobem.

Tlakové vyluhování.

Zvyšováním teploty a tlaku se reakce urychlují a některé se teprve za těchto podmínek uskutečňují. Například ferity zinku nebo mědi se za normálních podmínek v kyselině sírové velmi obtížně rozpouštějí. Zvýší-li se teplota vyluhování na 160 °C, rozpouštějí se snadno. Tyto podmínky je možno vytvořit v tlakových nádobách - autoklávech.

Protože rozpustnost plynů za zvýšeného tlaku několikanásobně stoupá, dochází k reakcím mezi plyny a minerály, k nimž by za normálního tlaku buď vůbec nedocházelo, nebo jen v míře prakticky nevyužitelné. Například za zvýšeného tlaku kyslíku probíhá oxidace sulfidů na vodou snadno rozpustný síran. Hydrometalurgický proces zde nahrazuje pražení. Tohoto způsobu se prakticky využívá jak v kyselém, tak i v amoniakálním prostředí.

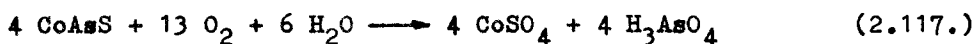


Autoklávové pochody, probíhající za spolupůsobení kyslíku, jsou:

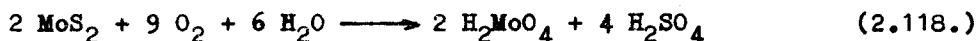
1. Pochody, při nichž se kovy nebo nižší oxidy oxidují na rozpustnou formu.

U kyselého vyluhování pod tlakem lze i potřebnou kyselinu sírovou nahradit přidávkem jemně mletého pyritu.

2. Pochody, při nichž je třeba oxidovat průvodní prvky, na něž je vázán vyráběný kov.



3. Pochody, při nichž se oxidují obě dvě složky



Autoklávy jsou tlakové nádoby, které musejí snášet značné tlaky, převyšující až 10 MPa, musejí odolávat působení různých chemických činidel a vzdorovat abrazi přečerpávaných rmutů. Kromě toho musejí být opatřeny účinným ohřevem a míchacím zařízením.

Autoklávy rozdělujeme podle několika hledisek na

1. stojaté a ležaté
2. jednokomorové, vícekomorové a trubkové
3. s přetržitým a s nepřetržitým provozem.

Jsou to velmi drahá zařízení, k jejichž zhotovení je třeba nerezavějících ocelí, niklu, titanu a jiných cenných materiálů. Často bývají vyloženy chemicky odolnou vyzávkou. Proto se jich používá pouze v těch případech, kdy není možno da-

nou technologii bez vysokých tlaků a teplot uskutečnit, nebo kdy jejich použití znamená značný ekonomický přínos.

Hliníkářský průmysl často využívá autoklávů vyhřívaných ostrou párou, která se do rmutu přímo zavádí. Výhodou je jednoduchá konstrukce autoklávu a velice dobré předávání tepla. Nevýhodou je zředování rmutu kondenzátem.

Jestliže nelze rmut během ohřevu ředit, používá se autoklávů s ohřevem nepřímým.

Také v autoklávech jako ve vyluhovacích nádržích se vyluhování provádí buď periodicky, nebo nepřetržitě v baterii autoklávů spojených za sebou.

Autoklávy mívají obsah 25 až 35 m³, jsou opatřeny armaturou a tepelně izolovány. Každý autokláv musí mít pojistný ventil. Protože jde o vysokotlaké nádoby, jsou pravidelně kontrolovány a jejich obsluha se musí řídit příslušnými bezpečnostními předpisy. V našem státě vykonává jejich kontrolu Ústav technického dozoru.

V současné době se po získání velkého množství provozních zkušeností využívání autoklávových procesů velice rozšířilo. Využívá se jich např. k různým druhům vyluhování sulfidických i oxidických niklo-kobaltových rud, rud wolframu, molybdenu atd. Nepřetržitého autoklávového loužení bauxitu se využívá při výrobě oxidu hliníku. Provádí se v tzv. trubkových autoklávech, jejichž hlavní součástí je reakční trubka, vložená do širší trubky, jíž v protiproudu protéká vyluhovaná suspenze a pára z výparníku. Tak je předáváno teplo do reakce vstupujícímu rmutu. Protože tlaky v autoklávech přesahují 10 MPa, je rmut čerpán vysokotlakými pístovými čerpadly. Vzhledem k vysoké teplotě (až 320 °C) a vysokému tlaku je reakční doba velice krátká. Také využití tepla je velmi dobré, takže dochází k velkým úsporám energie.

V zahraničí pracují závody s tímto zařízením o výrobnosti 600 000 t Al₂O₃/rok. Metoda vysokotlakého rozkladu bauxitu byla vyvinuta i u nás a bude jí použito k rozšíření naší výroby hliníku.

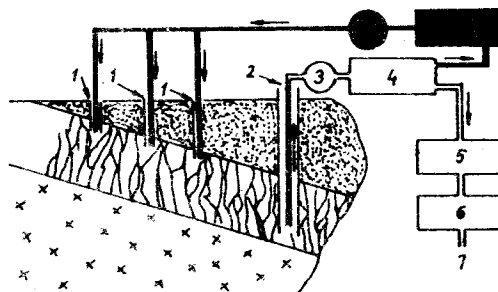
Podzemní vyluhování - loužení "in situ".

Podzemní vyluhování mělo původně význam pro těžbu ve vodě rozpustných solí a pro těžbu síry. Dnes se ho využívá především k vyluhování chudých ložisek mědi, uranu a zlata. Zájem o tento způsob dolování neustále stoupá a jsou vyvíjeny nové technologie vyluhování.

Princip těžby je v tom, že se roztoky, obsahující vhodné činidlo, čerpají do vrtů blízko rudného tělesa v některých místech až do hloubky 1 500 m. Roztoky pronikají horninou podle stěpných a lomových rovin a rozpouštějí minerály obsažené v rudě. Výluh se čerpá na vhodném místě na povrch, kde se zpracovává. Zregenerované

Obr. 2.36. Schéma zařízení pro podzemní vyluhování

- 1 - vrty pro vhnání loužidla
- 2 - vrt pro vyvádění výluhu na povrch
- 3 - čerpadla, 4 - cementační nádrže, 5 - sušící zařízení,
- 6 - koncentrát, 7 - expedice.



loužidlo se znovu vrací k vyluhování. Popsaný proces je schematicky znázorněn na obr. 2.35. V jiném případě se vyluhování řeší pomocí sběrných štol a šachtic.

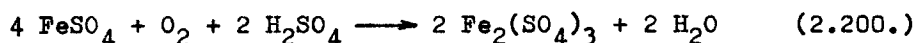
V poslední době se řeší vyluhování hlubinných rudných těles po jejich předchozím rozrušení náložemi trhavin. V současné době se tímto způsobem vyluhují hluboko uložená ložiska porfyrických měděných rud. Vzhledem k veliké hloubce se vyluhování děje za podmínek analogických autoklávovým procesům. Sulfidy mědi se rozpouštějí za vysokého tlaku vodou za spolupůsobení vháněného kyslíku.

Biologické vyluhování.

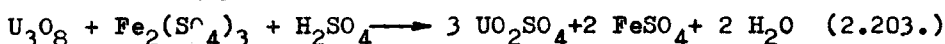
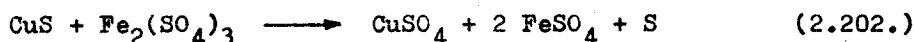
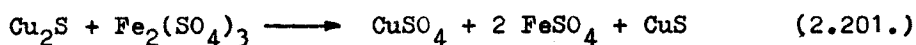
Biologickým vyluhováním se označují procesy vyluhování rud, při nichž se spolu s chemickými činidly převodu kovu do roztoku zúčastňují mikroorganismy.

V hydrometalurgii sulfidů mají hlavní význam thiobacillus ferrooxidans a thiobacillus thiooxidans. Jsou to bakterie velice nenáročné, které kryjí potřebu uhlíku ze vzdušného CO_2 a energii k jeho asimilaci získávají oxidačním procesem. Všechny ostatní živiny čerpají z hornin, na nichž žijí.

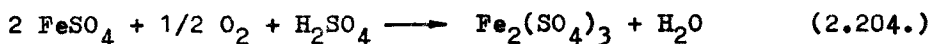
Pro hydrometalurgii sulfidů jsou vhodné oba typy thiobacilů, protože se vzájemně doplňují. Thiobacillus ferrooxidans biochemickou cestou oxiduje pyrit až na síran železitý a tím umožňuje rozpouštění ostatních rudných složek cestou chemickou.



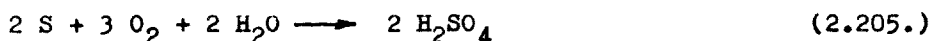
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ působí dále chemicky. Například



Vzniklý síran železnatý se znovu biochemicky oxiduje, takže se může opět zúčastnit loužení



Protože při loužení sulfidů vzniká jako konečný produkt elementární síra, která se hromadí na povrchu rud a tím brání difúzi, je nutná i přítomnost rodu thiobacillus thiooxidans, který vzniklou síru oxiduje na potřebnou kyselinu sírovou.



Na technickém využití biologického vyluhování se v současné době intenzivně pracuje hlavně v SSSR, USA, Kanadě, Austrálii a NDR.

Biologické vyluhování umožňuje přepracování nejen starých odvalů, ale i podzemní vyluhování ložisek, která jsou jinými způsoby pro nízký obsah kovů nedobyvatelná. Jeho velkou předností je vysoký stupeň výtěžnosti, dosahující často až 96 %. Proto se dnes biologickým vyluhováním zpracovávají i odpady po vyluhování chemickém. Kovy ze získaných roztoků se obvykle srážejí cementací, protože se při ní neaktivují mikroorganismy. Obrázek 2.37 uvádí schéma biologického vyluhování mědi z odvalů a porušeného důlního ložiska se základkou.

V současné době jsou k dispozici bakterie snášející i značně vysoké obsahy

kovů a vhodné jak k vyluhování sulfidických rud, tak i rud nesulfidických, obsahujících zlato, cín, titan i uran.

Jak bylo později zjištěno, působí zde některé mikroorganismy biokatalycky. Uvolněné fermenty urychlují určité reakce 10^9 až 10^{14} krát.

Výzkumné laboratoře pracují dnes s bakteriemi schopnými oxidovat i v neutrálním prostředí, dále s houbami a plísněmi, např. rodu *Aspergillus* a *Penicillium*.

2.2.2.4. Oddělování kapalné a tuhé fáze.

I když tento úkon nepatří v hydrometalurgii k úkonům hlavním, přesto je pro výrobu kovu mokrou cestou nepostradatelný. Tuhou fází bývají nejčastěji nerozpustné zbytky nebo sraženiny, které je nutno od roztoku oddělit. Tento proces v praxi uskutečňujeme třemi způsoby.

1. usazováním,
2. filtrací,
3. odstředováním.

Protože tyto pochody znamenají v hydrometalurgii značné náklady zatěžující zpracování, projevuje se již delší dobu snaha získat kovy přímo ze rmutů. Jako příklad lze uvést využívání iontoměníčů nebo kapalných extrakčních činidel, jako je tomu u procesu Solvent in Pulp. Při zpracování výluhů s obsahem mědi je doporučen způsob jejího vycementování přímo ze rmutu. Po aktivaci se prachová měď odděluje flotací.

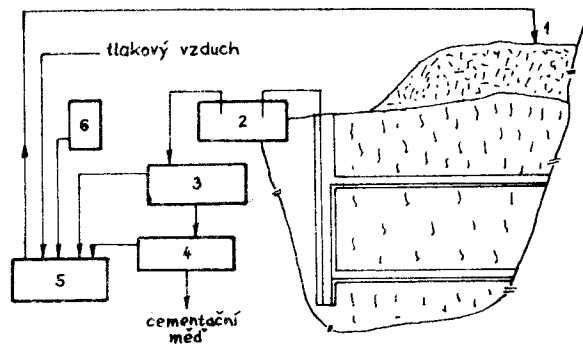
Využívání kapalných extrakčních činidel se zejména v poslední době velmi rozšířilo. Uvedený proces Solvent in Pulp nejenže šetří značně vysoké náklady za usazování a filtraci, ale umožňuje i značné zmenšení objemu kyselých roztoků potřebných k vyluhování. To se pak projeví ve snížené spotřebě extrakčních organických činidel.

Extrakční procesy ve spojení s předchozím čištěním výluhů od nerozpustných látek jsou v současné době velice rozšířeny a to nejen při výrobě uranu a ušlechtilých kovů, ale i ve výrobě mědi, niklu, kobaltu a některých jiných obecných kovů.

Jestliže se při výrobě nevyužívá selektivních extrakčních pochodů, je nezbytné výluhy před konečnou fází zpracování zbavit některých průvodních kovů, které se jako nečistoty rozpustily s hlavním kovem a které by buď při dalším zpracování vadily, nebo by se vyloučily spolu s hlavním kovem a tím by jej znehodnotily. K čištění výluhů se nejčastěji využívá cementace, změny hodnoty pH nebo specificky působících chemických činidel.

Usazování.

Částice, které se mají usazovat, se obvykle velice liší rozměrově. Hrubší částice se usazují rychleji, jemnější však zůstávají dlouho suspendovány. Některé velmi



Obr. 2.37. Schéma biologického vyluhování mědi z odvalu a porušeného důlního ložiska se základkou.

- 1-postřik odvalového materiálu;
- 2-sběrná nádrž; 3-cementátory;
- 4-usazovací nádrž; 5-regenerační nádrž;
- 6-kultivátor.

jenné částice se svými vlastnostmi blíží koloidům. Bývají to částice jílu, kaolinu nebo jiných minerálů ze zvětralých povrchových partií. Velmi jemné částice snadno adsorbují některý druh iontu a tím se stávají elektricky nabitými. Protože jde o souhlasné náboje, částice se odpuzují a nemůže dojít k jejich koagulaci. Jejich elektrický náboj je však možno zmenšit nebo zcela zrušit přidáním vhodného elektrolytu.

Na tomto jevu je založen účinek flokulačních činidel, která vyvolávají koagulaci i nejmenších částic. Tato činidla lze rozdělit do dvou skupin - na roztoky elektrolytů, jako vápno, síran železitý a některé soli hliníku, a na činidla organická, jako kliš, škrob a deriváty celulosy. V poslední době se vyrábějí syntetické makromolekulární látky. V SSSR se vyrábí činidlo pod označením PAA, obsahující polyakrylamid s kyselinou akrylovou. Také u nás se vyrábí řada těchto činidel.

Na rychlost usazování má také vliv poměr kapalně a tuhé fáze. Při usazování se již v počátečním stadiu vytváří u hladiny tenká vrstva vyčeřené kapaliny. Pod ní je vrstva rozptýlených tuhých částic, jejichž obsah směrem dolů postupně vzrůstá. U spodu je vrstva, v níž jednotlivé částice nesedimentují odděleně, nýbrž tato vrstva zvolna klesá jako celek. Její další uléhání se umožňuje promícháváním. Proto se, dosahuje-li rmut tzv. kritického stavu, urychluje jeho další zahušťování mícháním, které napomáhá zvětšování objemu shluků a tvorbě pórů, které usnadňují odlučování kapaliny.

Zahušťování flotačních koncentrátů bývá ztíženo přítomností flotačních činidel, která brání flokulaci.

Protože průběh sedimentace není možno bez předchozí zkoušky předvídat, vychází se při navrhování sedimentačních zařízení vždy z laboratorních pokusů.

Volba zahušťovacího zařízení závisí na složení a vlastnostech zahušťovaného materiálu a na tom, zda klademe požadavky především na zahuštěný produkt nebo na získaný sliv.

Rozdělujeme je do těchto skupin:

1. usazovací nádrže a rybníky,
2. kruhové zahušťovače,
3. kuželové zahušťovače,
4. zahušťovací hydrocyklóny.

Usazovací nádrže a rybníky jsou nejjednodušší zahušťovací zařízení. Roztek z nich odtéká na protilehlé straně proti přívodu rmutu. Přítok musí být regulován tak, aby nevznikal kalný sliv. Zahuštěný rmut se odstraňuje buď spodem, nebo odstředivým čerpadlem.

Kruhové zahušťovače obr. 2.38 označované jako Dorrovy, jsou nízké kruhové nádrže s maximálním průměrem až 100 m. Zahuštěný kal je hřebly shrnován ke středu dna zahušťovače, kde je umístěn vypustní otvor. Vzdálenost hřebel ode dna bývá 120 až 200 mm. Zahušťovače do průměru 30 m mívají ponon hřebel středový, zahušťovače větších průměrů mají pohon obvodový. Obvodová rychlost hřebel bývá 7 až 8 m min⁻¹ u jemných kalů ještě menší.

Zahušťovaný kal se do zahušťovače přivádí uklidňující rourou a vyčeřený roztok přetéká po obvodu zahušťovače. Výkonnost těchto zahušťovačů se obvykle počítá v m³ zahuštěného rmutu na 1 m² jeho hladiny za hodinu. Čím čistší má být sliv, tím větší musí být plocha zahušťovače. Hustota zahuštěných kalů závisí na hloubce zahušťovače a na obvodové rychlosti hřebel. Hloubka zahušťovačů bývá 2 až 4 m. Výš-

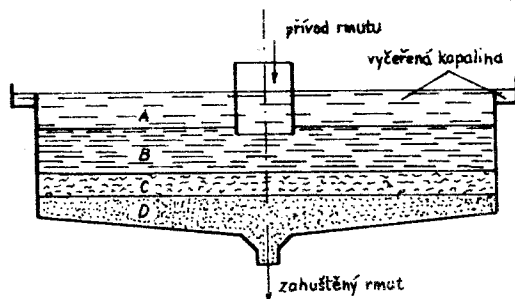
ka vyčeřené vrstvy vody má být nejméně 0,1 m.

Někdy se budují tyto zahušťovače víceetážové, aby se hospodárněji využilo zabírané plochy.

Také kuželových zahušťovačů se často používá. Rmut se do nich přivádí tak, aby nevznikalo škodlivé víření. Vyčeřený roztok přetéká po obvodu do sběrného žlabu. Zahuštěný produkt se vypouští ve spodní části kužele. Obvykle se zapojuje několik zahušťovačů za sebou.

Obr. 2.38. Schéma kruhového Dorrova zahušťovače.

- A-pásma vyčeřeného roztoku;
- B-vrstva volně klesajících tuhých částic;
- C-vrstva stlačení, v níž částice nepadají odděleně;
- D-vrstva uléhání - zahušťování.



Zahušťovacích hydrocyklónů se s výhodou používá k zahušťování rud a flotačních koncentrátů před vyluhováním v chemických činidlech. Dále slouží k zahušťování odpadů při jejich ukládání na odkaliště a k čerání odpadních vod. Na rozdíl od zahušťovačů sedimentačních využívají odstředivé síly, která je mnohonásobně větší než síla gravitace. Proto je zahušťování v hydrocyklonech podstatně rychlejší.

Zahušťovací hydrocyklony se liší od rozdružovacích tím, že mají úzký protáhlý tvar s malým vrcholovým úhlem. Jejich předností jsou malé rozměry, nedostatkem však je, že přepad není dokonale vyčeřen. Proto se někdy zapojuje více hydrocyklónů za sebou.

Filtrace.

Filtraci rozdělujeme rmut na tuhou fázi a čirý roztok průchodem pórovitou přepážkou. Získaný čistý roztok nazýváme filtrátem a tuhý produkt tvoří tzv. filtrační koláč.

Průběh filtrace závisí na velikosti porů ve filtrační látce, na povaze a velikosti odvodňovaných tuhých částic, na obsahu vody v odvodňovaném produktu a na rozdílu tlaku před filtrem a za ním. Filtraci značně ovlivňují jemné částice, které buď pouze překrývají pory ve filtrační hmotě, nebo je zcela ucpávají. V tomto směru jsou obzvláště škodlivé hydroxidy, koloidní formy sulfidů a síry, gel kyseliny křemičité aj. Také výška filtračního koláče zvětšuje odpor filtru.

Pro úspěšný průběh filtrace musí být pory filtrační látky menší než nejmenší částice filtrovaného rmutu. Ve skutečnosti se po krátké době vytvoří na povrchu filtru vrstva sedliny, která podstatně zkvalitňuje filtraci. Pro plynulou filtraci je však nutné, aby filtrační vrstva byla pro roztok dostatečně průchodná.

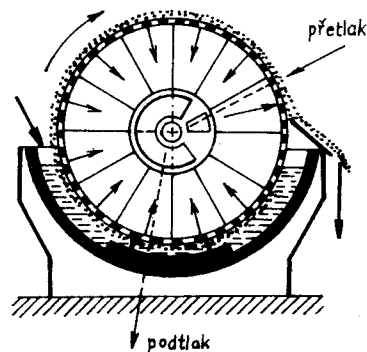
Filtrace se obvykle rozděluje na tlakovou a vakuovou, při čemž platí zásada, že pro kontrolní filtraci a filtraci s malým obsahem tuhých částic se užívá filtrace tlakové a pro filtraci zahuštěných rmutů s velkým obsahem tuhé fáze filtrace vakuové.

Filtry vakuové.

K nejčastěji používaným vakuovým filtrům patří filtry s nepřetržitým provozem.

Rozdělují se na bubnové, kotoučové a stolové.

Bubnový vakuový filtr obr. 2.39 se otáčí kolem vodorovné osy a spodní třetinou zasahuje do odvodňovaného rmutu. V jínce, do níž se zahuštěný rmut přivádí, se pohybuje míchadlo, které zabráňuje usazování hrubších podílů. Jak je ze schema - tického vyobrazení patrné, je vnitřní prostor bubnu rozdělen na řadu komůrek, které jsou rozvodnou hlavou připojeny na spodní a boční části k vývěvě před no em, oddělujícím tuhý produkt, k tlakovému vzduchu. Plášť bubnu je perforovaný a obvykle se pokrývá filtrační tkaninou, která je na bubnu upevněna navinutým drátem. Podtlak v ponořených komůrkách způsobuje, že je tkaninou filtru prosávána kapalina a na jejím povrchu se usazují tuhé částice. Tloušťka vrstvy filtračního koláče je od 8 do 15 mm. Voda, ulpělá na zrnech filtračního koláče, je odsávána do bubnu tak dlouho, dokud jsou komůrky bubnu spojeny s vakuem. V místech před oddělováním koláče se z rozvodné hlavy do komůrek vhání tlakový vzduch, který způsobuje odloupávání koláče a čišění ucpaných pórů tkaniny.



Obr. 2.39. Bubnový vakuový filtr.

Zvláštním typem bubnových vakuových filtrů jsou bezkomorové filtry firmy Humboldt.

Kotoučové vakuové filtry jsou velmi výkonné, a proto nepotřebují mnoho místa. Skládají se z řady kotoučů utvořených ze spojených segmentů uchycených na společném hřídeli. Jako u předchozího filtru jsou i zde jednotlivé segmenty automaticky napojovány na vakuum nebo na tlakový vzduch. Kotoučové filtry jsou pro své výhody velice rozšířeny v hydrometalurgických a úpravnických provozech.

Stolové (pístové) filtry jsou určeny především ke snižování obsahu vody v mokřých píscích, určených k vyluhování perkolací. Tekutá hmota písků je shora ukládána na otočný stůl, jehož jednotlivé sekce jsou postupně připojovány otáčením stolu na vakuum. Odvodněný materiál se odstraňuje se stolu buď šnekem, nebo zahnutým nožem.

Filtry pracující pod tlakem.

Do této skupiny patří: 1. kalolisy (Sweetlandovy filtry), 2. listové filtry (filtry Kellyho).

Kalolisy se dělí na rámové a komorové. Rámové se skládají z řady střídavě složených plných a dutých ráků, mezi nimiž jsou napjaty filtrační plachetky. Dva plné ráky s dutým rákem uprostřed tvoří filtrační jednotku. Počet ráků bývá podle požadované výkonnosti až 60.

Při plnění kalolisu se přivádí rmut kanálky v horní části ráku do prostoru mezi plachetkami, kde se tuhé částice usazují. Filtrát proniká plachetkami a odtéká drážkami v plných rácích do kanálků v jejich spodní části. Odtok z jednotlivých ráků se děje kohouty, což umožňuje kontrolu, zda některá plachetka není porušena a zda nevytéká kalný filtrát. V tom případě je možno uzavřením kohoutu vadný

rám vyřadit z provozu, aniž by se musel celý filtr rozebírat. Tlak, který je na počátku filtrace nízký, se postupně zvyšuje podle toho, jak se zaplnují rámy sedlinou, takže ke konci dosahuje i více než 1 MPa. V některých kalolisech je možno sedlinu propírat vodou a po promytí sušit tlakovým vzduchem. Po skončeném odvodnění se uvolní tlak v hydraulickém válci, který k sobě stlačuje soupravu rámu a odvodněné koláče se z dutých rámu buď vybírají, nebo splachují tlakovou vodou.

V poslední době se kalolisu využívá v hydrometalurgii hlavně k čerění roztoků. Někdy však slouží i k odvodňování bohatých produktů.

Nedostatkem kalolisu je přerušovaný provoz a zdlouhavá manipulace s rámy a plachetkami. Proto je u moderních kalolisu část těchto prací mechanizována.

Listové filtry.

Jsou to rámové filtry, které pracují pod tlakem. Rámy jsou proto uzavřeny v tlakové nádobě, která se plní rmutem. Filtrát protéká filtračními plachetkami, napjatými na rámech přes podložní drátěné síto. Každý rám má svou odvodní trubku, která je na konci opatřena kohoutem. Také zde odtéká filtrát volně do sběrného potrubí, takže je umožněna jeho kontrola. Filtrovaný rmut se přivádí pod tlakem nátrubkem na tlakové nádobě. Na ukončení filtrace se soudí z údajů tlakoměru a z rychlosti vytékání filtrátů. Listové filtry se dělí na horizontální a vertikální.

Čerění roztoků.

Tento úkon se provádí v hydrometalurgii před srážením kovů chemickými činidly, nebo před redukční elektrolýzou, kde by suspendované částice kalů působily rušivě.

K čerění roztoků se používá pískových filtrů, nádrží s vakuovými rámy, kalolisu a svičkových filtrů.

Pískové filtry jsou nejjednodušší a jsou nejvíce rozšířeny na menších závodech. Na středních a větších závodech se častěji užívá vakuových filtračních rámu, jimiž je roztok prosáván ze čtverhranných nádrží.

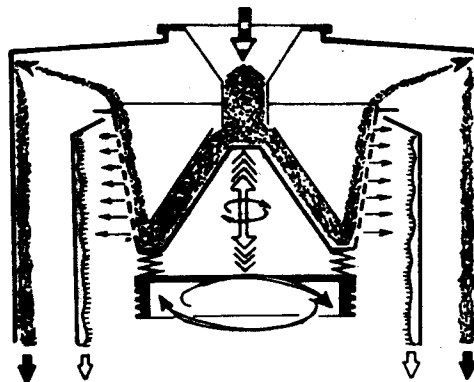
Výborných výsledků při čerění roztoků se dosahuje tzv. svičkovými filtry s keramickými trubkami, jimiž je roztok prosáván nebo protlačován. Keramické trubky jsou na spodním konci uzavřeny a hořejšími konci jsou vzduchotěsně připevněny k dutému víku nádrže, jímž je roztok odváděn.

Odstřeďování.

K odvodňování vykrytalizovaných solí a jiných sypkých materiálů se s výhodou využívá odstřeďování. Jeho předností je velká výkonnost a možnost snížit obsah vody na značně nižší míru, než se dosahuje filtraceí.

Na obr. 2.40 je schematicky znázorněna odstřeďivka firmy Humboldt. Na svislém hřídeli je upevněn komolý kužel z děrovaného plechu, který koná dva druhy pohybů. Jeden pohyb je rotační a druhý kmitavý ve směru osy. To umožňuje, aby materiál, který je přitlačován ke stěnám rotoru, klouzal směrem nahoru a byl vrhán na vnější plášť, po němž vypadává dolů. Stejného principu lze použít i u odstřeďivek s horizontálním rotorem. Tyto odstřeďivky je možno připojit na zdroj horkého vzduchu, takže během odstřeďování dochází i k současnému sušení. Dosahovaná výkonnost odstřeďivky ES 1000 je až 100 t h^{-1} , při odvodnění na 7 až 5 %.

Obr. 2.40. Schema odstředivky firmy Humboldt.



Odstředivky firmy Alfa-Laval umožňují i promývání sedliny vodou. Vynášení tuhého produktu z filtračního koše se děje buď posuvy nepravého dna, nebo odebíracím nožem. Odstředivky se vyrábějí až čtyř - stupňové. Umožňují rovněž horkovzdušné dosoušení.

Velmi jemné produkty není možno odstřeďovat na síťových odstředivkách. Při jejich odvodňování se dobře osvědčují tzv. odstředivky plnoplášťové. Rotor, který má tvar komolého kužele, je nasazen na dutém hřídeli, kterým se přivádí rmut. Při otáčení rotoru jsou tuhé částice přitlačovány odstředivou silou ke stěnám kužele a jsou vynášeny uvnitř uloženým šnekem, který se otáčí stejným směrem jako rotor avšak značně pomaleji. Odvodněný produkt je vynášen zúženým koncem rotoru a kapalina vytéká na jeho širší straně.

2.2.2.5. Zpracování výluhů - rafinace a dělení kovů.

Při loužení rud se do výluhu dostává i menší množství doprovodných kovů, které by výsledný výrobek znehodnocovaly. Proto tyto škodlivé příměsy předem odstraňujeme. Nejčastější je srážení, při němž nečistoty přecházejí do podoby nerozpustných sloučenin. Ty lze pak z výluhu odstranit filtrací.

Nejvíce užívané je hydrolytické vylučování, které umožňuje i selektivní srážení podle stupně pH. Provádí se otupováním kyselosti výluhu levnými alkáliemi nebo lépe hydroxidy hlavních vyluhovaných kovů, které se v kyselém výluhu rozpouštějí a jsou v konečné fázi výroby znovu získány jako finální produkt.

Protože některé nečistoty přecházejí do výluhu v mocenství, které je pro jejich kvantitativní vysrážení nevhodné, převádějí se oxidací vzduchem, ozónem, burelem nebo jinými oxidačními činidly na mocenství vyšší. Příkladem nejčastěji se vyskytující nečistoty ve vyluzích, která se musí před srážením oxidovat, je železo.

Při srážení těžkých kovů se často užívá i sulfidů (Na_2S) nebo v případech, kdy je to z hlediska nákladů možné, drahých organických činidel.

Novodobým způsobem, umožňujícím z výluhu získat čistý roztok užitkového kovu, je extrakce kapaliny kapalinou nebo použití tuhých iontoměníčů.

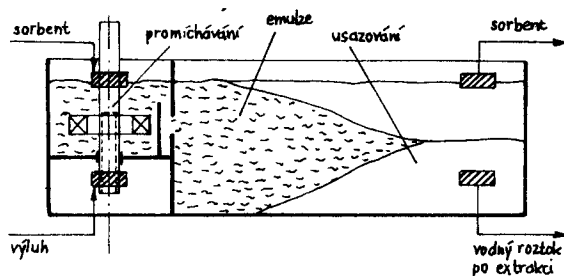
Extrakce kapaliny kapalinou.

Po druhé světové válce se začala kapalinová extrakce uplatňovat téměř ve všech odvětvích chemického průmyslu. Po úspěšném využití extrakčních metod při přepracování ozařeného paliva jaderných reaktorů byly do r. 1956 vyvinuty organické sloučeniny, které umožnily použít tohoto způsobu i v hydrometalurgii. Metoda je založena na selektivní extrakci iontů jednoho kovu do organické kapaliny,

kteřá se s vodným roztokem, obsahujícím ionty jiných kovů, nemisi. Extrakce se děje intenzivním promícháváním organické fáze s vodným roztokem v protiproudých kolonách nebo extraktorech. Po jejím nasycení následuje tzv. reextrakce nebo stripování. Reextrakci iontů kovu z organické kapaliny do vodného roztoku umožňují reextrakční - vysolující činidla.

Oba procesy se obvykle provádějí v podobných zařízeních, z nichž jeden druh je schematicky znázorněn na obr.2.41.

Jde o zařízení Mixer-Settler, které se skládá z míchacího prostoru, v němž se rychle otáčí rotor na dutém hřídeli. Jím se nasává ze spodní komory roztok s rozpuštěným elektrolytem. (Jiné druhy těchto extraktorů mají míchadla až u spodku komory, kde dochází ke styku obou kapalin a k tvorbě emulze.) V hořejší části se roztok setkává s přiváděnou organickou látkou a je s ní důkladně promícháván. Vzniklá emulze přechází přes přepážku do usazovacího prostoru, kde se oba roztoky na základě rozdílných hustot oddělí. Toto provedení má velkou výhodu při spojování většího počtu jednotek do několikastupňového protiproudého extraktoru, že nevyžaduje k propojení žádné potrubí. Méně často se pro tyto účely používá pulsačních kolon nebo pro velká množství roztoků protiproudých odstředivek.



Obr.2.41. Schéma zařízení Mixer - Settler

Extrakční procesy je možno rozdělit do těchto skupin:

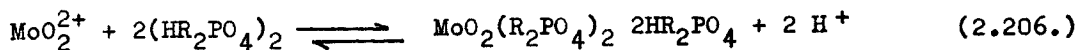
1. extrakce, založena na výměně kationtů;
2. extrakce, založená na výměně aniontů;
3. extrakce neutrálními extrakčními činidly po předchozí solvataci nebo hydrosolvataci.

Do první skupiny patří extrakční procesy kationtů kovů organickými kyselinami, jejich solemi a chelátotvornými sloučeninami.

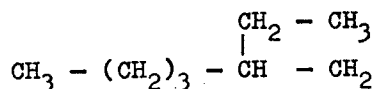
Jako příklad rozšířených látek pro výměnu kationtů lze uvést především alkyly kyseliny fosforečné, jako je diethylhexylfosforečná kyselina pod označením D2EHFK.

Organické kyseliny se obvykle rozpouštějí v inertním rozpouštědle, jako je např. petrolej, kde se vyskytují v dimerní formě.

V slabě kyselém prostředí dochází u tohoto měničce k výměně kationtů, např.

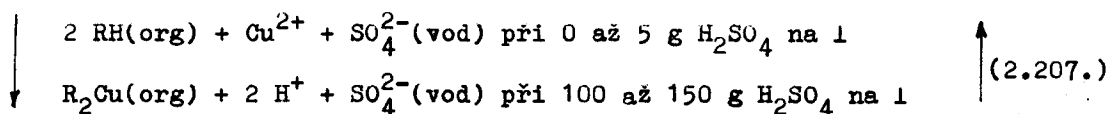


kde R je skupina



Další důležitou skupinou, používanou k výměně iontů, jsou oximy. Molekula oximů obsahuje dvě aktivní skupiny, a to oximovou a hydroxylovou. Do této skupiny patří především důležitá činidla firmy General Mills Chemicals, nazývaná LIX.

Průběh reakci je založen na výměně iontů H^+ za ionty kovů, např. Cu^{++} a obráceně



Na základě úspěšných zkoušek byl v r.1978 postaven v Chingole (Zambie) velký měřarský provoz, který ročně zpracovává přes 10 mil. tun materiálů s nízkým obsahem mědi. Výluh obsahuje kromě mědi železo, hliník, hořčík a jemný kal. Nežádoucí kovy se po převedení na hydroxidy odstraňují spolu s kalem filtrací. Konečným článkem výroby je i zde elektrolyza mědi.

Extrakce, založená na výměně aniontů, využívá solí aminů. Nevýhodou tohoto způsobu je poměrně vysoká cena aminových činidel.

Také v SSSR se kapalinové extrakci věnuje mimořádná pozornost. V současné době je zde navrženo zpracování sulfidických Cu-Zn a Cu-Ni rudnin tlakovým vyluhováním, dělením kovů extrakcí s následující elektrolyzou a tlakovou redukcí.

Extrakční metodou za použití karbonových kyselin se vyrábí vysoce čistý kobalt a tributylfosfátem se ze síranových roztoků získává kadmium. Velmi mnoho se v SSSR pracuje na extrakčních procesech, vhodných k dělení kovů, jako je Ta a Nb, Zr a Hf, Tl, Te, In, W, Mo, Re aj. Také selektivní extrakce zlata z chloridových roztoků byla zde vyřešena za pomoci dibutylkarbitolu.

V současné době se ve světě řeší extrakcí řada problémů, jako je extrakce kovů přímo ze rmutu, redukce práškových kovů z organické fáze bez použití reextrakce, výroba mědi z chudých roztoků extrakcí, odpařením reextrátů a vykrystalováním síranu měďnatého, výroba niklu z lateritických rud extrakcí z amoniakálních výluhů činidlem LIX a mnohé jiné.

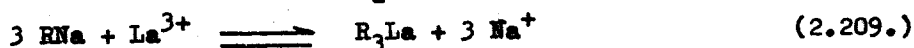
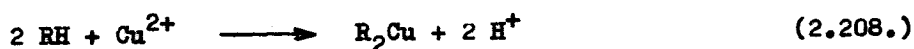
Vývoj nových vysoce selektivních činidel, který soustavně ve světě probíhá, umožňuje hydrometalurgickým procesům využívat i takových surovin, jejichž zpracování bylo dosud z ekonomických důvodů neúnosné.

Měníče iontů.

Při zpracování roztoků v hydrometalurgii i při rafinačních pochodech, navazujících na pyrometalurgické postupy nabývá stále většího významu použití měničů iontů - ionexů.

Měníče iontů lze považovat za gelové dispersní systémy, jejichž dispersním prostředím je obyčejně voda a dispersním podílem je trojrozměrný polymerní skelet měniče. Chemickým složením může být skelet organické povahy (polyméry, měniče na bázi celulózy apod.) nebo organické (hlinítokřemičitany). Síťující vazby - metylenové nebo divinylbenzenové můstky, iontová vazba - tvořící spolu s polymerními řetězci trojrozměrný skelet omezují polymerní řetězce v pohybu a nedovolují jim při styku s rozpouštědlem (vodou) tvořit roztok. Ve vodě dochází pouze k bobtnání, ovlivněnému charakterem, počtem a délkou síťujících vazeb.

Základním znakem měničů iontů je přítomnost aktivních (ionogenních, funkčních, výměnných) skupin. Aktivní skupiny např. $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$ jsou vázány na skeletu přímo nebo prostřednictvím jiné skupiny. Na aktivních skupinách probíhá vlastní proces iontové výměny interakcí mezi ionty v roztoku a měniči iontů. Výměnné reakce mezi ionty v roztoku a měničem probíhají po zachování elektroneutrality měniče ekvivalentně. Proces iontové výměny lze za této podmínky naznačit rovnicí:



Ve druhém případě probíhá iontová výměna mezi roztokem a měničem rovněž reversibilně.

Vlastnost měničů iontů vyměňovat ionty z roztoku se v hydrometalurgii používá při dělení směsí kovových iontů v roztoku, odstraňování rušivých iontů i ke koncentraci iontů a izolaci kovů ze zředěných roztoků. Jejich výměnných vlastností lze využít v širokém koncentračním rozmezí - od zředěných výluhů, případně odpadních vod až po odstranění nežádoucích prvků z koncentrovaných roztoků vyráběného kovu.

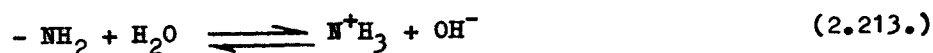
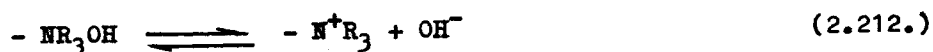
Podle charakteru aktivních skupin lze měniče dělit na:

- měniče kationtů - katexy, obsahující kyselé funkční skupiny
- měniče aniontů - anexy, obsahující bazické funkční skupiny
- měniče amfoterní, obsahující současně kyselé i bazické aktivní skupiny
- selektivní měniče iontů, obsahující aktivní skupiny schopné reagovat pouze s jedním druhem iontů.

Kyselé aktivní skupiny při disociaci uvolňují vodíkový ion např.



bazické skupiny uvolňují OH^-



Schopnost měniče vyměňovat ionty závisí od stupně disociace aktivních skupin. Např. skupina $-\text{SO}_3\text{H}$ je dokonale disociovaná a iontová výměna je možná v širokém intervalu pH. Skupina $-\text{COOH}$ je ve slabě kyselém prostředí málo disociovaná. Podle toho rozdělujeme katexy na silně kyselé ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$) a slabě kyselé ($-\text{COOH}$), anexy podobně na silně bazické ($-\text{N}^+\text{R}_3\text{OH}$) a slabě bazické ($-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_1\text{R}_2$).

Podle vnější formy se ionexy dělí na zrnité a nezrnité. První jsou kulové nebo pravidelné částice rozměru nejčastěji v desetínách milimetru, někdy i nad 1 mm, druhé představují ionexy ve tvaru membrán, vláken, trubíc nebo desek.

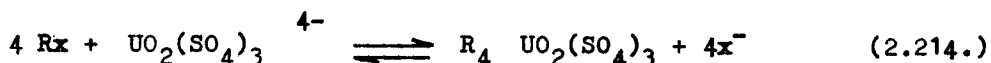
Charakteristickou veličinou ionexu je výměnná schopnost nebo kapacita, což je maximální množství iontů, které mohou být vázány měničem při jeho nasycení. Je to stálá hodnota, která se stanovuje ve statických nebo dynamických podmínkách. Při statických podmínkách se známé množství měniče míchá s roztokem, obsahujícím přebytek iontů; při dynamických podmínkách roztok prochází vrstvou měniče (v koloně) do prvního průniku (průniková kapacita). Druhá veličina se více blíží provozní praxi, kde dynamický způsob práce s měniči iontů probíhá v ionexové koleně. Kolonou se rozumí vhodně upravená trubice příslušného rozměru naplněná ionexem (nabobtnalým). V provozu se používá obvykle několik, za sebou spojených kolon, kde postupně dochází k úplnému nasycení jednotlivých kolen.

U každé kolony probíhá nejdříve etapa serpce, po jejím nasycení příslušným

iontem ve druhé etapě promytí sloupce měniči od zbylého procházejícího roztoku. Třetí pracovní etapa je eluce, při které se vhodným elučním roztokem vytěsňuje zachycený kov a získá se tzv. elnát. Vhodně vedenou elucí je možné dosáhnout až deseti i vícenásobné koncentrace kovu v elátu proti zpracovávanému roztoku.

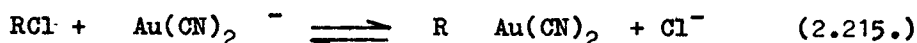
Měníče iontů se v ČSSR vyrábějí pod firemním názvem Ostion, v NDR Wofatit, v MLR Varion. Ze západních výrobků jsou nejznámější Lewatit, Dowex, Amberlite. Jednotlivé druhy katezů a anezů se označují písmeny a čísly např. Amberlite IR 105. Ionexy se nejvíce používají v metalurgii uranu, zlata, mědi, pro dělení kovů vzácných zemín, ale i např. pro odstranění zbytků chloru ze síranových roztoků před elektrolýzou zinku.

Při loužení uranu kyselinou sírovou se používají silně bazické ionexy v chloridové nebo dusičnanové formě. Aniontový komplex uranu se sorbuje měničem z roztoku



Eluce se provádí roztokem např. $HNO_3 + NaNO_3$ a získá se roztok s 20 - 50 g/l U.

Při loužení zlata kyanidem se využívá aniontové výměny a zachycení komplexu $Au(CN)_2^-$ na silně bazickém anezu v Cl^- formě



Zvláštním případem použití ionexů je sorpce kovů přímo z rudných rmutů při loužení těžko sedimentujících rud tzv. proces RIP (resin in pulp). Výhodou je, že odpadá dělení roztoku (výluhu) od pevné fáze. Ionex, volně rozmíchaný do rmutu má větší zrnění (0,5 - 1,5 mm) než mletá ruda (pod 0,1 mm) a po loužení se oddělí na síti, nebo vzhledem k vyšší měrné váze v nasycené formě sedimentuje ve spodní části loužicího zařízení. Podmínkou použití této technologie je vysoká pevnost a otěruvzdornost použitého měniče.

V poslední době se věnuje maximální pozornost vývoji selektivních měničů, které umožňují dělení kovů i při velmi rozdílných koncentracích. Příkladem může být Lewatit 1026 (NSR), kterým lze oddělit zinek až pod 1 mg.l^{-1} z koncentrovaných roztoků niklu ($60 - 80 \text{ g.l}^{-1}$).

Zařízení pro použití ionexů se vyrábí seriově v typových řadách (i v ČSSR), neboť se běžně používá při úpravě vody.

2.2.2.6. Získávání kovů z roztoků tepelným rozkladem.

Srážení kovů nebo jejich sloučenin z vhodně upravených roztoků je jednou z hlavních operací, určujících úspěšnost celého pochodu.

Nejčastěji se využívá těchto způsobů srážení:

1. srážení kovů z roztoku elektrickým proudem,
2. srážení kovů cementací,
3. srážení hydrolýzou,
4. srážení chemickými činidly,
5. srážení ohřevem v destilátorech,
6. získáváním chemických sloučenin kovů krystalizací,
7. srážení adsorpcí.

Velkou výhodou hydrometalurgie je, že lze do konečné fáze výroby kovů zařadit jejich srážení elektrickým proudem. Tak je možno získat vysoce čistý konečný výrobek bez předchozí rafinace. I když spotřeba elektrické energie je následkem nutného rozkladu elektrolytu až desateronásobně vyšší, přesto cena za elektrolyticky vyrobený kov kryje a v některých případech převyšuje potřebné náklady na jeho rafinaci.

Cementace mědi, která se dříve ve značné míře používala, je v současné době nahrazována - především pro vysokou cenu železného odpadu - jinými metodami. Dosud je důležitým činitelem při srážení ušlechtilých kovů z kyanidových výluhů, při rafinaci roztoků před elektrolýzou, při vysrážení kovů z velice zředěných důlních vod nebo roztoků po biologickém vyluhování.

V poslední době se především při srážení ušlechtilých kovů cementace nahrazuje jejich adsorpcí na aktivním uhlí, hlavně proto, že po provedené desorpci může být aktivní uhlí znovu regenerováno.

O ostatních uvedených způsobech rozhodují především zvolené technologické procesy, požadavky odběratelů, jakož i finanční náklady.

Protože kovy, vyrobené elektrolýzou, nemají vhodné vlastnosti, aby se mohly přímo mechanicky zpracovávat, je nezbytné jejich přetavení.

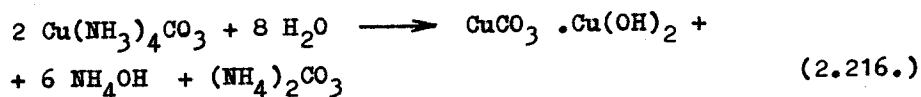
Kovy, získané cementací, mívají velmi nízký obsah vlastního kovu, a proto se musí před dalším použitím rafinovat. U mědi jde o rafinaci žárovou cestou s následující rafinační elektrolýzou.

2.2.2.6.1. Srážení kovů z roztoku tepelným rozkladem

Srážení kovů v destilátorech se v hydrometalurgii užívá především k rozkladu amouhličitanů mědi a niklu. Měď i nikl přecházejí snadno při vyluhování do amouhličitanového komplexu, který je rozpustný v přebytku rozpouštědla.

Tepelným rozkladem lze získat měď i nikl v podobě zásaditého uhličitánu, který se za vyšší teploty může rozložit až na oxid. Hydroxid amonný i uhličitán se při tomto rozkladu regenerují.

Rozklad je možno znázornit touto reakcí



Za varu unikají z roztoku NH_3 a CO_2 a jsou v absorbech zachytávány ve vodě a tím regenerovány.

Destilátory, jichž se k rozkladu používá, jsou válcovitého tvaru a k rozkladu v nich dochází průchodem ostré páry. Teplota při rozkladu je 104 až 130°C. Roztok teče protiproudem proti páře a suspenze vzniklá rozkladem stéká po stříškách uložených v jednotlivých patrech s otvory namířenými do spodního dílu, který je opatřen filtrem. Pára, která odchází hore, strhuje s sebou uvolněný NH_3 a CO_2 . Aby se zlepšilo její využití, zařazuje se více destilátorů za sebou.

2.2.2.6.2. Sorpce kovů sorbenty

Ze zkušeností je známo, že některé látky zachycují na svém povrchu plyny nebo kapaliny. Tento jev nazýváme sorpcí. Protože sorpce závisí především na velikosti

povrchu sorbentu, nabývá velkých hodnot u látek pórovitých nebo jemně dispergovaných. V praxi se užívá např. dřevěné uhlí, jemnozrnné oxidy nebo hydroxidy anebo látky koloidního charakteru. Známy sorpčními prostředky jsou aktivní uhlí a silikagel.

Sorpce rozdělujeme na fyzikální a chemickou. Fyzikální sorpce je poměrně slabá, protože ji způsobují pouze síly van der Waalsovy. Chemickou sorpce způsobují chemické reakce na povrchu tuhé fáze. Rozlišení obou druhů je někdy velice obtížné.

Ustálení sorpční rovnováhy závisí jak na koncentraci pohlcované látky, tak i na její teplotě. Při vyšší teplotě se pochod obrací a dochází k desorpci.

V hydrometalurgii se sorpčních procesů často využívá k získávání zlata a stříbra z roztoků kyanidů. Na sorpční schopnosti čerstvě sraženého hydroxidu železitého se zakládá čištění výluhů do As a Sb nebo od koloidní síry před elektrolýzou.

V poslední době se především sovětský výzkum zaměřil na získávání zlata a stříbra z kyanidových roztoků jejich sorpcí na uhlí. Využívá se ho jednak po kyanidovém loužení zlatých rud, jednak při selektivní flotaci mědnato-olovnatých rud, při níž slouží kyanid jako depresor mědi. Po vyflotování olova odchází rozpuštěné zlato se stříbrem spolu s měděnými minerály jako odpadem do zahušťovačů. V tom případě se nechává sliv protékat aktivním uhlím. Někdy se aktivní uhlí přidává přímo do flotačních rmutů, takže zlato nepřechází do odpadů.

Původní zkoušky se prováděly s kvalitním dřevěným uhlím, vyrobeným z borového dřeva, dnes se v praxi užívá uhlí vhodně aktivovaného.

Desorpci zlata provádějí některé závody roztokem sulfidu sodného, amoniakem nebo nejčastěji horkým roztokem kyanidů.

2.2.2.6.3. Srážení kovů cementací.

Srážení mědi z důlních vod železem patří k nejstarším hydrometalurgickým procesům. I když je cementace v současné době vlivem různých okolností ve srovnání s kapalinovou extrakcí málo efektivní, přesto zůstává i nadále důležitou součástí mnoha výrobních pochodů. V současné době je stále ještě řada závodů, které vyrábějí cementační měď z výluhů rud, hutních poloproductů a odpadních roztoků. Cementace se uplatňuje i při srážení ušlechtilých a některých řidce se vyskytujících kovů (např. In a Tl), při čištění výluhů Zn, Ni a Mn rud před elektrolýzou a i při výrobě některých práškových kovů.

Základem pochodu je vytěsňování ušlechtilějšího kovu z roztoku jeho solí kovem méně ušlechtilým, který se sám během pochodu rozpouští. Rozpouštění méně ušlechtilého kovu a srážení kovu ušlechtilějšího probíhá vlivem rozdílu hodnot tlaku osmotického a tlaku rozpouštěcího. Při tom kov, který se rozpouští, nabývá vlivem ztráty kladných iontů náboj záporný, kdežto okolní roztok se nabíjí kladně.

Vzniklý rozpor potenciálů závisí na velikosti rozdílu standardních potenciálů zúčastněných kovů a na hodnotách aktivit iontů v roztoku.

Na čistotu vycementovaného kovu má vliv i obsah ostatních ušlechtilých kovů, které se s ním srážejí. Proto se někdy provádí tzv. cementace selektivní, při níž se nejprve předem vypočítaným přídatkem cementujícího kovu vysrazí kov nejušlechtilější a po jejich oddělení se dosrážejí kovy méně ušlechtilé. Tento postup je obvyklý např. při čištění výluhů zinku od mědi a kadmia. Zn práškem získáme nejprve

měděnou a pak kadmiovou sráž.

Protože cementaci zpomaluje i lpící vrstva vysráženého kovu, bráníme v praxi jeho usazování prudkou cirkulací roztoku, pohybem nebo omíláním. Pro vyrovnání rozdílných koncentrací roztoků urychlujeme difúzi zvýšenou teplotou, probubláváním vzduchem nebo vodní parou.

Cementace práškovými kovy se v hydrometalurgických provozech obvykle provádí protiproudem v kaskádě agitátorů. V poslední době byly vyvinuty cementátory, v nichž jsou práškové kovy ve vzhledu, takže se podstatně zvětší styčný povrch částic kovu s roztokem. To má podstatný vliv na urychlení cementace. Proto firma Kennecott vyvinula kónický cementátor, do něhož je výluh přiváděn tangenciálně uloženými tryskami, takže vykonává pohyb podobný spirále. V SSSR byl vyvinut vysoce účinný cementátor pulsační, u něhož je pohybem membrány výluh protlačován ložem granulí cementačního kovu. Pohybem granulí se z nich oddroluje vycementovaný kov a je vynášen proudem roztoku z cementátoru.

V poslední době se zavádí cementace mědi přímo ze rmutů. Výhodou nové technologie je podstatné zjednodušení výrobního postupu, značně vyšší výtěžnost a nerušená práce i za přítomnosti jemných, špatně sedimentujících a špatně filtrovatelných kalů.

Rozeletá ruda se po vyluhování podrobí klasifikaci, aby se oddělily písky, které po proprání jdou na odval. Přepad jde přímo do stojatých cementátorů s plynulým vynášením mědi.

Protože je výrobní zařízení jednoduché a jeho zavedení nevyžaduje mnoho finančních prostředků, hodí se tento způsob i pro zpracování chudých maloobjemových odpadů.

2.2.2.6.4. Srážení kovů elektrickým proudem.

Tento postup získává v hydrometalurgii stále větší oblibu vzhledem k jednoduchosti a hospodárnosti výroby vysoce čistých kovů. Nejvíce se uplatňuje v hydrometalurgii mědi, zinku, manganu, chromu, antimonu, kadmia, cínu a některých jiných kovů.

V poslední době se řada výzkumných pracovišť zabývá možností výroby kovů elektrickým proudem přímo z jejich koncentrátů. Způsob sleduje podstatné zjednodušení výrobního procesu vypuštěním řady dílčích pochodů jako pražení, vyluhování chemickými činidly, sedimentace a filtrace. Nejperspektivnější je v současné době elektrolýza sulfidických flotačních koncentrátů z fluidní vrstvy.

Elektrolytické srážení kovů z roztoků je charakterizováno nerozpustnými anodami, které přivádějí do elektrolytu proud za současného vybíjení aniontů. Protože jde o rozklad elektrolytů, je napětí, potřebné pro průběh procesu, značně vysoké.

Některé pochody vyžadují oddělit anodový a katodový prostor diafragmou, při čemž se udržuje i rozdílná výška elektrolytu v jednotlivých odděleních. Jako příklad lze uvést srážení niklu a manganu. Při srážení kovů z roztoků je důležité, aby se kyselý roztok z anodového prostoru nedostával ke katodám, kde by snižoval přepětí vodíku a zpětně rozpouštěl vyloučený kov. Při rozpouštění anod z kamínků a koncentrátů nebo při rafinaci některých kovů je nutno, aby se ušlechtilější kovy z anodového prostoru nedostávaly ke katodám, kde by se spolu s hlavním kovem vylučovaly. Někdy se používá diafragmy i při srážení poměrně ušlechtilé mědi z výlu-

luhů v přítomnosti solí železa. Ionty železa se totiž u anod oxidují na trojmocné a u katod dochází opět k jejich zpětné redukci na dvojmocné, takže se při určitém obsahu železa ve vyluhu většina vyloučené mědi zpětně rozpouští a přivedený elektrický proud se neproduktivně spotřebovává na oxidaci a redukci iontů železa.

Při volbě materiálu anod se dbá na jeho korozní odolnost v daném elektrolytu, na dobrou elektrickou vodivost, na mechanickou pevnost a na požadované elektrochemické vlastnosti. Například pro síranové elektrolyty se používá olovených desek s přísadou 1 % stříbra, pro roztoky chloridu desek grafitových a pro roztoky dusičnanů především magnetitu. Pro alkalické roztoky dobře vyhovují anody železné nebo niklové. Z materiálů vykazujících vysoké přepětí kyslíku to je oxid olovičitý, vyloučený na kovovém nosiči, nebo platina. Jedinou tekutou anodu tvoří rtuť.

Anody se zhotovují menší než plechy katodové, aby se snížila hustota proudu na hranách katodových plechů, a tím se zabránilo narůstání velkých bradavčitých výrůstků.

V některých případech je nutno během elektrolýzy elektrolyt chladit. Provádí se to buď ponořenými hady, jimiž proudí studená voda, průtokem chladícími věžemi, nebo odpařováním při sníženém tlaku.

Protože vlivem srážení kovu z elektrolytu dochází k jeho ochuzení, což má za následek stoupnutí potenciálu a možnost vzniku některé sekundární elektrochemické reakce za současného snížení proudového výtěžku, staráme se o odvod ochuzeného elektrolytu, který se po nasycení znovu vrací do procesu. K cirkulaci elektrolytu se dříve používalo výhradně čerpadel membránových, které se v současné době nahrazují čerpadly odstředivými. Elektrolyt teče do odlučovače, který je umístěn nad elektrolyzéry. V něm se oddělují bublinky vzduchu. Elektrolyt prostý bublin se vrací do elektrolyzérů, s nimiž je odlučovač propojen.

Ke srážení některých kovů se používá elektrolyzérů s otočnými katodami, které dovolují vést proces při vyšší hustotě proudu při zachování dobré jakosti vyloučeného kovu.

Při elektrolytickém srážení kovů chceme získat husté, houževnaté a hladké sraženiny. Proto je nutno ovládat pochody, které působí na krystalizaci kovů.

Krystalizační proces lze rozdělit na dvě fáze:

1. na hydrataci kationtu a na jeho adsorpci na povrchu katody,
2. na usazení kationtu v krystalové mřížce a na růstu krystalu.

Obě fáze nemusí probíhat stejnou rychlostí, což má vliv na tvorbu krystalů.

Jedním z nejdůležitějších faktorů, majících vliv na tvorbu krystalů, je druh elektrolytu. Krystalická struktura kovů, vyloučených z roztoků jejich jednoduchých solí, bude hrubě krystalinická, a struktura kovů, vyloučených z roztoků jejich komplexních solí, bude velmi jemná.

Na strukturu krystalizace lze působit přidávkem koloidních látek do elektrolytu. Některé koloidní látky jsou totiž povrchem rostoucích krystalů adsorbovány, při čemž počet adsorbovaných částic je největší na těch místech, kde je i největší hustota proudu (na hrotech, hranách apod.). Protože adsorbovaná vrstva brání ukládání dalších iontů kovu, vybíjejí své náboje na místech s menší proudovou hustotou, jako jsou místa vzdálenější nebo hlouběji v povrchu uložená. Tím se tvar povrchu vyrovnává a místo ostrých dendretických útvarů vznikají buď zaoblené bra-

давковité nárůstky, nebo se vytváří zcela hladký jemnozrnný povrch.

Při elektrolytickém vylučování kovů se významným podílem uplatňuje i koncentrace elektrolytu. Čím je elektrolyt koncentrovanější, tím vzniká hustší a jemnozrnnější sraženina. Ze zředěných elektrolytů se vylučuje sraženina kyprá, houbovitá nebo prachového charakteru, která lehce odpadáva z katody.

Zásadní vliv má i hustota proudu. Čím je hustota proudu při stejné koncentraci elektrolytu větší, tím je do určité míry struktura vyloučeného kovu hustší a jemnější. Při překročení hustoty proudu se však začne s kovem vylučovat vodík, jež působením vzniká sraženina kyprá, odpadávaající od katody.

Velký význam má i stupeň kyselosti elektrolytu. Jeho vliv se projevuje nejen na vodíkovém přepětí, nýbrž i na jakosti vylučovaného kovu. Při nízké kyselosti se může blízko katody vytvořit pásmo neutrálního až zásaditého roztoku, které je příčinou vzniku solí kovu. Tyto soli se usazují spolu s ionty kovu na katodě a dávají sraženině tmavý a zemitý vzhled.

Neobyčejně nepříznivý vliv na charakter vylučované sraženiny mají částice kalu, vznášející se v elektrolytu. Jejich přítomnost způsobuje usazování na katodách nebo diafragmách kromě zhoršení jakosti katod i provozní poruchy.

Také přítomnost iontů cizích kovů v elektrolytu se může v některých případech projevovat velice nepříznivě. V tomto případě jde o kovy ušlechtlejšího charakteru, než jaký má vylučovaný kov. Obzvláště výrazně se škodlivé působení těchto kovů projevuje při výrobě kovů z kyselých výluhů jako Zn, Mn a Cr, které mají velmi vysoké vylučovací potenciály. Vylučování těchto kovů z kyselých roztoků obsahujících stopy Cu, Cd, As, Sb, Co, Ni, Ge a některých jiných kovů se stává nemožným. Tyto kovy, které se vylučují zároveň s kovy hlavními, tvoří oddělené části katody, na nichž je přepětí vodíku značně nižší. Přítomnost takových míst způsobuje bouřlivé vylučování vodíku a rozpouštění kovu hlavního, dříve vyloučeného. Tím se značně snižuje účinnost procesu. K podobnému úkazu dochází i při nalepování částic anodového kalu na katody. Proto je nutné výluhy pečlivě před elektrolýzou zbavovat ušlechtlejších rozpuštěných kovů např. cementací.

2.2.2.6.5. Získávání kovů krystalizací.

V hydrometalurgii vyrábíme někdy místo čistých kovů jejich vykrystalizované soli. Krystalizace slouží také jako mezioperační proces při dělení sloučenin kovů.

Ke krystalizaci dochází při ochlazování nasyceného roztoku nebo při odpařování rozpouštědla. Proces lze rozdělit do dvou fází:

1. tvorba krystalizačních zárodků - center,
2. růst krystalů.

Na vznik krystalizačních zárodků má podstatný vliv např. přítomnost cizích tuhých částic. Tohoto úkazu se v praxi často využívá a nazýváme jej "očkováním". Přesycený roztok je možno naočkovat nejen drobnými krystalky vlastní látky, nýbrž i zcela cizími částicemi, jako prachem, koloidy apod.

Krystalizaci můžeme provádět dvěma způsoby: ochlazováním roztoku nebo odpařováním rozpouštědla.

Krystalizace využívající pouhého ochlazování roztoku je vhodná tehdy, jestliže rozpustnost soli v roztoku rychle klesá s klesající teplotou. Odpařování roz-

pouštědla je značně nákladnější. Provádíme je buď za teplot nižších, než je bod varu roztoku, nebo za jeho varu.

Při krystalizaci za pozvolného odpařování kapaliny rostou krystaly pomalu vzhledem k pomalé difúzi. Abychom zvětšili počet krystalizačních center, vkládáme do krystalizátorů cizí tělesa, např. stočené pásy s velkým povrchem.

V provozních podmínkách se tento způsob provádí v mělkých vanách s velkým povrchem umožňujícím rychlé odpařování.

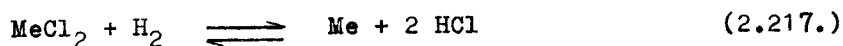
V jiných případech se urychluje odpařování roztoku přívodem vnějšího tepla, často i za sníženého tlaku. Obvykle se používá válcových nádob s kónickým dnem, do nichž se přivádí horký roztok. Jakmile roztok vteče do evakuované nádrže, začne prudce vřít. Varem se odpaří část roztoku a zbylý roztok se ochladí, takže dojde k jeho přesycení. Do roztoku přidáváme obvykle drobné krystalky, které v přesyceném roztoku rychle narůstají. Tyto vakuové krystalizátory jsou nejvhodnější a nejhospodárnější. Často se vyrábějí pro nepřetržitý provoz. Horký roztok se přivádí do spodní části nádrže a ochlazená suspenze krystalů se plynule odvádí čerpadlem.

Ačkoliv se krystalizace při výrobě neželezných kovů hydrometalurgii využívá poměrně zřídka, přesto našla u některých procesů opodstatnění.

2.2.2.6.6. Vylučování kovů z roztoků pod tlakem.

V poslední době se v hydrometalurgii stále více uplatňují autoklávové procesy. V současné době již několik desítek závodů využívá tlakového loužení nikl-kobaltových, měděných, zinko-měďnatých i zinkových koncentrátů za současné výroby některých kovů v podobě prášků tlakovou redukcí redukčními plyny.

Působí-li vodík, oxid siřičitý, oxid uhelnatý aj. za zvýšeného tlaku a teploty na oxidy kovů nebo sloučeniny kovů v roztoku, dochází k jejich redukcí. Jako příklad lze uvést redukcí kovu vodíkem



Jestliže je v roztoku několik kovů, lze je za vhodných podmínek odděleně srážet tzv. selektivní redukcí. Předpokladem pro zdárný průběh je dostatečný rozdíl jejich standardních vylučovacích potenciálů.

V průmyslových podmínkách se často před redukcí do roztoku přidávají drobné krystalky vylučovaného kovu jako očkovoadlo. Protože tyto krystalky působí jako krystalizační zárodky, probíhá redukce velice rychle.

V praxi se v současné době nejčastěji využívá tlakové redukce mědi, niklu a kobaltu.

Několik zemí se intenzivně zabývá vývojem nové technologie na zpracování manganových koncentrátů, těžených ze dna moří. Ekonomicky výhodné je tlakové loužení s následující kapalinovou extrakcí nebo tlakovou redukcí směsí sirovodíku s vodíkem. Získané sulfidy se po rozpuštění dělí na měď, nikl a kobalt.

2.3. Výroba vysoce čistých kovů.

Cílem rafinačních pochodů popsaných v kap. 2.1.7. bylo získání čistých kovů ze surových znečištěných kovů vyrobených různými pyrometalurgickými postupy. Pod pojmem čisté kovy zde rozumíme kovy o čistotě 99,6 až 99,99, které jsou určeny sice pro speciální ale běžné potřeby průmyslu. Objem jejich výroby vzhledem k celkové produkci je vysoký a jejich rafinace se uskutečňuje přímo v metalurgických závodech.

V této kapitole se budeme stručně zabývat výrobou vysoce čistých kovů, jejichž čistota je aspoň 99,995 % ale většinou 99,999 až 99,9999 a někdy i více. Pro přehlednost se pro udání čistoty v mnoha zemích používá označení s velkým písmenem N (anglické nine = 9) a jednoho nebo dvou čísel. Číslo před N znamená počet 9, z toho 2 jsou před desetinnou tečkou a číslo za N údaj čistoty za poslední devítkou. Tak např. 6 N = čistota 99,9999 %
4N7 = čistota 99,997 %

Vysoce čisté kovy se vyrábějí v omezeném množství a jsou určeny pro vysoce speciální účely, hlavně pro elektroniku a polovodičovou techniku.

Metod používaných pro přípravu velmi čistých kovů je celá řada. Většinou k dosažení požadované čistoty nestačí metoda jedna a je třeba volit kombinaci dvou či více metod. Vzhledem k tomu, že rafinační postupy pro získání vysoce čistých kovů jsou drahé, je výhodné jako výchozí kov použít kov co nejčistší a tím snížit na minimum počet nutných operací. K výrobě velmi čistých kovů se používají hlavně tyto metody:

- opakovaná elektrolytická rafinace
- opakovaná rafinace oxidačním tavením
- opakovaná destilace
- vakuová rafinace
- termický rozklad kovových sloučenin
- redukce vysoce čistých kovových sloučenin
- zónová rafinace

Společným rysem těchto metod je, že většinou probíhají v nějakém více či méně uzavřeném prostoru, většinou v inertní atmosféře nebo vakuu. Dále se musí dbát, aby při nich nedošlo ke znečištění produktů ať působením konstrukčního materiálu, ze kterého je zařízení zhotoveno, nebo přidávanou látkou či atmosférou.

Opakovaná elektrolytická rafinace se používá např. při výrobě vysoce čistých ušlechtilých kovů. Opakovaná rafinace oxidačním tavením se využívá např. při výrobě velmi čistého selenu pomocí NaNO_3 nebo KNO_3 , opakovaná destilace např. při výrobě vysoce čistého zinku.

Do metod vakuové rafinace patří jak prosté vakuové tavení, tak vakuová destilace či sublimace. Tyto pochody se využívají např. pro přípravu vysoce čistého Sn, Ga, In, Cu, Pb, Bi, Cd atd. Nové způsoby ohřevu (elektronový, plazmový) umožňují čištění kovů o vysokých bodech tání nebo varu, což bylo při použití klasických způsobů ohřevu (odporový, indukční) doposud nemožné.

Pro přípravu vysoce čistých kovů termickým rozkladem se používá těžkých sloučenin, které lze připravit velmi čisté a které se za vyšších teplot rozkládají na kov. Modifikací této metody je van Arkelova, resp. de Boerova metoda, kdy rozkladem halogenidů, hlavně jodidů (odtud také název jodidová) na rozžhaveném wolframo-

vém drátě se získávají velmi čisté kovy o vysokém bodu tání. Pochod probíhá při vysokém vakuu řádově 10^{-3} - 10^{-4} Pa. Páry kovového jodidu se při styku s tenkým wolframovým (nebo zirkonovým) drátem zahřátým na 1200 - 1400 °C rozkládají na jod a kov, který se sráží na wolframovém drátě. Vzniklý kov je kompaktní a homogenní. Této metody se používá pro výrobu vysoce čistého zirkonia a titanu, chromu apod.

Příkladem redukčních metod při přípravě vysoce čistých kovů je redukce těkavých kovových sloučenin, zejména halogenidů vysoce čistým vodíkem v plynné fázi. Výchozí těkavé sloučeniny se nejprve čistí převážně destilací nebo rektifikací. Vzhledem k tomu, že do reakce nevstupují další látky, je získaný produkt velmi čistý a obvykle se nepodrobuje dalšímu čištění. Metody se používá pro přípravu kovů o vysokém bodu tání jako je např. Si, Ta, Nb apod., ale také pro výrobu Sb.

Obdobně se dají získat poměrně čisté kovy přímou redukcí jejich oxidů vodíkem. Vyredukovaný kov se však v tomto případě musí dále čistit, vzhledem k tomu, že výchozí oxidy se nedají připravit dostatečně čisté.

Zónová rafinace je pochod, který umožňuje připravit látky o vůbec nejvyšší čistotě a proto se vždy zařazuje jako konečný pochod. Metoda je založena na rozdílné rozpustnosti příměsí v pevné a kapalně fázi. Kov ve tvaru dlouhé tyče je uložen obvykle v grafitové lodičce zatavené v křemenné trubici, kde je inertní atmosféra nebo vakuum. Kov pomalu, postupně v celé délce, prochází úzkou horkou zónou. Kovová tyč se na svém začátku roztaví a vzniklá kapalná zóna pomalu postupuje celou tyčí na opačný konec. Podle charakteru kovu je volen odporový nebo indukční ohřev. Výhodou indukčního ohřevu je současné promíchávání taveniny. Příměsy rozpustnější v kapalně fázi se hromadí v roztavené zóně a spolu s ní se přemísťují na opačný konec tyče. Naopak příměsí rozpustnější v pevné fázi segregují proti směru pohybu zóny. Průchod se několikrát opakuje až se nakonec příměsí zkoncentrují na koncích tyče. Po skončení rafinace se konce odstraní a zůstane jen čistá střední část, která obvykle tvoří polovinu až čtyři pětiny původní délky.

Velikost a směr segregace jsou dány rozdělovacím koeficientem příměsí a základního kovu. Jeho velikost za předpokladu dosažení rovnovážných podmínek lze odhadnout z fázového diagramu systému. Rozdělení nečistoty mezi kapalnou a pevnou fází dále závisí na difuzi příměsí do resp. z roztavené zóny. Vyčištění je tedy závislé na rychlosti difuze. Proto musí být rychlost pohybu tyče volena tak, aby dovolovala nečistotám difundovat skrze kapalnou fázi a aby se dosáhlo rovnováhy v přívodu a odvodu tepla, jak to odpovídá požadavkům tavení a tuhnutí.

Zónové rafinace se průmyslově využívá zejména pro přípravu polovodičového křemíku a germania.

2.3.1. Stupeň čistoty kovů při jednotlivých způsobech výroby, ceny.

V předchozích kapitolách jsme se zabývali obecným popisem kovhutnických výrobních postupů. Zde uvádíme pro názornou ilustraci na vybraných příkladech, jak čisté kovy získáme v závislosti na použité technologii, tab. 2.7.

Tab. 2.7. Přehled dosažené čistoty některých neželezných kovů
v závislosti na výrobním způsobu.

K o v - způsob výroby	Čistota %	K o v - způsob výroby	Čistota %
hliník hutní, elektrolytický elektrolyt.rafinace	99,5-99,7 až 99,998	olovo surové hutní žárově rafinované elektrolyt.rafinované	92 - 99 98,5-99,9 99,5-99,99
hořčík elektrolyt., rafinov. silikotermický, pře- tavovaný magnotermický karbotermický	99,8 99,8 99,94 99,96	zinek surový žárový rafinace vyrezo- váním rafinace destilací hydrometalurgický způsob-elektrolýza	97,5 98 -98,5 až 99,995 99,7-99,99
měď konvertorová, žárově rafinovaná konvertorová, elektro- lyt.rafinovaná elektrolytická	95 - 99 99-99,9 99,95	kadmium hutní, raf.destilací elektrolytické	99,5 99,95
nikl Mondův způsob pyrometalurgický, rafinovaný elektro- lýzou hydrometalurgický způsob	99,95 99,8-99,99 99,8	cín hutní, surový žárově rafinovaný rafinovaný elektro- lýzou kobalt hutní elektrolytický	99,5 99,5-99,98 až 99,99 97-98,5 98-99,98

2.4. Zpracování kovů.

Na konci výrobního procesu získáváme kovy převážně v kompaktním stavu (v kapalné fázi nebo v pevné fázi) a některé kovy, jedná se hlavně o vysokotající kovy, v nekompaktním stavu (ve formě heuby či prášku). Tyto nekompaktní kovy se dále zpracovávají v kompaktní různými pochody, které si popíšeme na konci této kap.

Lití kovů.

Vyrobený kapalný kov se odlévá do kokil. Používané kokily a způsoby lití závisí na odlévání kovu, jeho jakosti a dalším určení. Část vyrobených kovů se zpracovává na slitiny. Tyto kovy se odlévají do obdélníkových nebo válcových ingotů.

Některé neželezné kovy, jako např. měď, hliník, olovo, zinek, cín apod., ocel a litina se zpracovává přímo na průmyslové výrobky. Odlévají se do kokil takových tvarů, aby vzniklé ingoty byly vhodné pro další zpracování v kovárnách, válcovnách, tažárnách drátů, trubek atd. Často jsou ingoty podrobovány nejruznějším druhům tváření a tepelného zpracování.

Způsobů lití ingotů je mnoho. Pro přehlednost je lze rozdělit do několika skupin podle jejich charakteristiky, v zásadě však na lité naléváním a lité plynule (tzv. kentilití).

Nalévání je postup, při němž tvar a rozměr ingotu jsou určeny všemi rozměry kokily. Ingot v tomto případě vznikne úplným nebo částečným vyplněním kokily taveninou.

Při plynulém lití vtéká roztavený kov do kokily z jedné strany, obvykle se zhora a ztuhlý ingot vystupuje postupně stranou druhou, obvykle doleva.

Odlévání kovů do kokil je poměrně nákladná operace. Tuhnutí hmoty kovů, zejména u velkých ingotů vyžaduje velmi mnoho času. Kokily jsou drahé a povrch ingotů často není dobrý a musí se před dalšími operacemi opravovat.

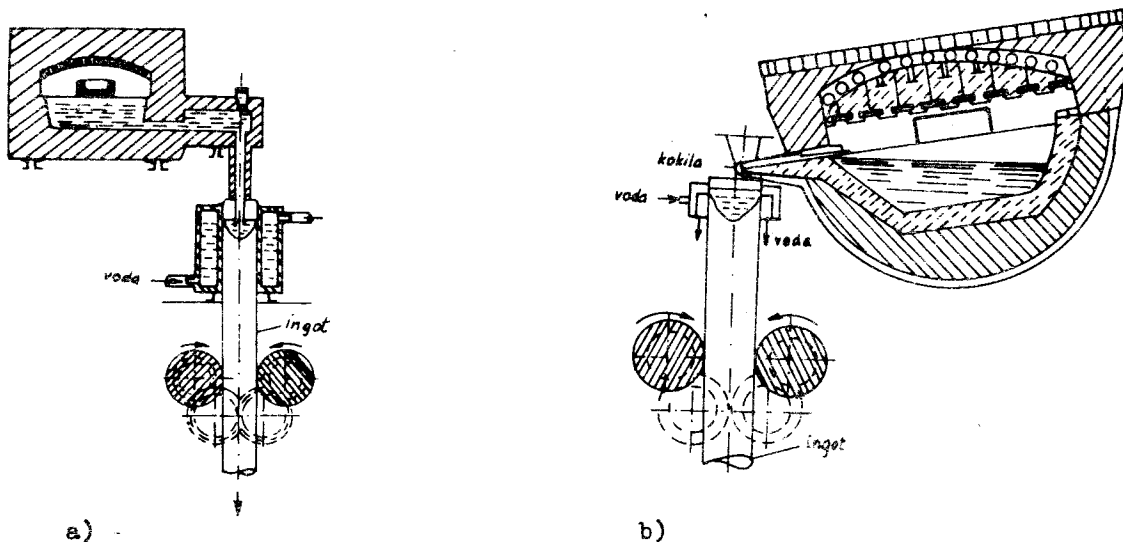
Plynulým odléváním do intenzivně chlazené kokily beze dna, která se nazývá krystalizátor, se celý pochod zjednodušuje. Při plynulém lití lze vyrobit ingot jakékoliv délky a může se lít libovolně dlouhou dobu. Kokila je buď nepohyblivá nebo vykonává kmitavý pohyb. Ingot z kokily vystupuje po celý čas lití stejnou rychlostí. Hladina tekutého kovu se udržuje v kokile na stále stejné úrovni. Z úplně ztuhlé části ingotu se postupně odřezávají kusy potřebné délky aniž by se přerušovalo lití.

U neželezných kovů nejsou však tavící jednotky tak velké, takže místo plynulého lití postačí lití poloplynulé. Poloplynulé lití probíhá plynule jen po dobu odebrání ingotu, většinou souběžně více ingotů, konečné délky, nejčastěji 4-5 m, obdélníkového nebo kruhového průřezu. Krystalizátor je tak dlouhý, aby se při průchodu kovu vytvořila dostatečně silná licí kůra. Odlévaný ingot je po výstupu z kokily dostatečně pevný, aby mohl být unášen. Ochlazování ingotu se nyní děje výhradně vodou a to nepřímo nebo přímo, kdy ingot se buď ihned po výstupu z kokily ponořuje do vody nebo na něho stříká proud vody. Poslední způsob je nejučinnější a nejperspektivnější.

Poloplynulé lití se používá zejména pro lití hliníku, mědi a jejich slitin. Tak se např. běžně využívá plynulé odlévání tyčí, trubek i profilů z mědi a jejich slitin nebo drátů z hliníku přímo spojené s dalším válcováním.

U oceli se vždy vzhledem k velkému množství kovu volí metoda plynulé lití. Ingot ve tvaru sochoru nebo rany je unášen výtažnými válečky. Mezi kokilou a válečky bývá sochor intenzivně ochlazován vodní sprchou v zóně tzv. sekundárního chlazení, kde se dokončuje jeho chladnutí. U některých zařízení je v této zóně tuhnoucí sochor veden ochlazovanými vodícími válečky.

Na obr. 2.42. jsou schematicky uvedeny jednotlivé způsoby ochlazování ingotů.



Obr. 2.42. Plynulé lití s posuvem ingotu pomocí válců:

- a - lití do vodou chlazené kokily,
- b - lití s přímým chlazením odlitku vodou

Rozdělení způsobů lití podle rychlosti ochlazování ingotů souvisí ve značné míře s rozdělením podle materiálu, z něhož jsou vyrobeny kokily, protože ochlazování ingotů je především dáno tepelnou vodivostí tohoto materiálu. V pořadí stoupající rychlosti ochlazování ingotu mohou být způsoby lití rozděleny takto:

1. lití do kokil a forem ze žáruvzdorného materiálu
2. lití do kokil zhotovených z materiálu s malou tepelnou vodivostí, např. z invaru, speciálních ocelí, litiny,
3. lití do měděných kokil
4. lití do kovových vodou chlazených kokil
5. plynulé lití s přímým chlazením ingotu vodou.

Dalším kritériem pro rozdělení druhů lití je atmosféra, ve které probíhá odlévání. Ingoty se většinou lijí za atmosferického tlaku v normální atmosféře. Kromě toho ve zvláštních případech se provádí lití v neutrální atmosféře, vakuové lití a tlakové lití.

Lití v neutrální atmosféře se používá pro kovy a slitiny, které velmi snadno reagují se složkami atmosféry v kokile a vyžadují proto atmosféru neutrální nebo zvláštní opatření pro ochranu slitiny před její prudkou reakcí s atmosférou. Do této skupiny patří zejména lití hořčíkových slitin.

Vakuové lití následuje po vakuové rafinaci nebo tavení, kdy kov nebo slitina tavená ve vakuu se v tomto prostředí odlévá do kokily.

Tlakové lití se používá pro lití tvarových odlitků. Přitom se někdy pod tlakem udržuje všechen roztavený kov, jindy jen jeho část určená k lití. Tlakem na kov může působit píst nebo atmosféra. Při tomto lití je třeba dbát, aby se kov s atmosférou stýkal co nejméně, protože reakce mezi kovem a atmosférou za vyššího tlaku probíhají intenzivněji. V odlitcích zhotovených pod tlakem bývají obyčejně bublinky plynu, které pocházejí ze vzduchu strženého proudem kovu vtékajícího do kokily velkou rychlostí. Tuto vadu lze odstranit tak, že se ve formě před litím vytvoří podtlak a nalití kovu do formy a tuhnutí odlitku probíhá pod zvýšeným tlakem.

Pro zhotovení tzv. hustých ingotů se používá technologie tuhnutí pod tlakem. Lití se provádí do kokil pod normálním tlakem, ale na tuhnoucí ingot se působí zvýšeným tlakem (buď pomocí stlačeného vzduchu, pístem či jádrem, nebo se do nálitkové části ingotu vloží patrona naplněná plynovou směsí, ze které se po ztuhnutí povrchové kůry uvolní plyn). Tyto ingoty se vyznačují zlepšenými mechanickými vlastnostmi a vyšší měrnou hmotností. Je to způsobeno hlavně tím, že při tuhnutí v oblasti mezi liquidem a solidem působením zvýšeného tlaku nevznikají, resp. se eliminují trhliny.

Příprava slitin.

Jak již bylo uvedeno, část vyrobených neželezných kovů, ocel a litina, se přímo zpracovávají na polotovary a hotové výrobky. Zbylá část neželezných kovů se používá k přípravě slitin. Slitiny nejčastěji vznikají smícháním svých roztavených složek nebo rozpouštěním pevné vysokotající složky v přebytku roztaveného kovu. Ve zvláštních případech se slitiny vyrábějí přímo, např. současnou redukcí kovů z jejich kysličníků, jak je tomu např. při výrobě ferroslitin, tvrdého olova, Monelova kovu, atd. nebo současným slinováním čistých kovových prášků.

K přípravě slitin se používá peci, jejichž druh a velikost závisí na teplotě připravované slitiny, jejím množství a kvalitě. Pece, které se používají k tavení slitin můžeme rozdělit podle způsobu vytápění na palivové a elektrické, podle konstrukce na kelímkové, nístějové a elektrické pece speciální konstrukce a podle mechanismu na pece stacionární a pece pohyblivé (přenosné, rotační, sklopné atd.).

Při přípravě slitin tavením musíme vždy dbát, aby během tohoto pochodu nedošlo ke znečištění výchozích kovů. Tavicí pec se proto volí také podle toho, jak čisté máme základní kovy a jaké vlastnosti a čistotu má mít zhotovená slitina. Pro tavení slitin jsou velmi výhodné pece elektrické.

Při tavení slitin je důležitou otázkou opal. Je to ztráta kovu na váze oxidací a souvisí se zhoršením jakosti slitiny rozpuštěnými oxidy a plyny. Roztavená slitina se na povrchu oxiduje a oxidy se ukládají na jejím povrchu. Přístupu vzduchu při tavení slitin se zamezuje vrstvou dřevěného uhlí nebo různými solnými taveninami (chloridy, fluoridy alkalických a žíravých zemin, borax, atd.). Strusky při tavení nemívají jen ochrannou funkci ale často působí i rafinačně. Reaktivní slitiny nebo slitiny se zvýšenými nároky na kvalitu a čistotu se odlévají ve vakuu nebo v inertní atmosféře.

Slitiny tavené v normální atmosféře se obvykle krátce před vylitím z pece dezoxidují kovy nebo slitinami, které mají velkou příbuznost ke kyslíku, jako je např. mangan, hořčík, hliník, fosfor, zirkon, křemík. Přesto, že dezoxidační prostředky vstupují do slitiny jen ve velmi malém množství a jejich hlavní podíl se

spotřebuje k redukci oxidu a zůstane ve slitině jen v obsahu několika desetin nebo setin procenta, nesou slitiny často ve svém názvu označení dezoxidovačů.

Slitiny se odlévají buď přímo do forem pískových nebo kovových na odlitky strojních součástí nebo do kokil na ingoty, z nichž se dále tvářením za tepla nebo za studena vyrábějí tyče, trubky, plechy, dráty apod.

Zpracování nekompaktních kovů

Z kovů vyrobených v nekompaktním stavu se kompaktní kovy nebo přímo slitiny získávají dnes v podstatě dvěma způsoby:

- slinováním
- obloukovým tavením ve vakuu.

Slinováním je možno zpracovávat čisté práškové kovy vysokého bodu tání v hotové výrobky, aniž by bylo třeba kov roztavit nebo lze ze směsi kovových prášků lisováním a slinováním přímo vyrábět výrobky ze slitiny. Takto lze připravovat kovové hmoty z kovů, které vzájemně netvoří slitiny nebo hmoty, které jsou směsí kovů s nekovy.

Kovové prášky nebo z nich připravené směsi se lisují pod velkým tlakem do forem buď tvaru hotových výrobků nebo jako polotovary. Vylisované výrobky se slinují za vysokých teplot za nepřístupu vzduchu (ve vakuu nebo v inertní atmosféře, obvykle vodíkové). Při slinování kovové částičky rekrystalizují a těsně k sobě přimykají, nebo v případě přítomnosti kovu, který taje při slinovací teplotě, se jím spojují v celek. Přitom mohou vznikat slitiny mezi tuhým a roztaveným kovem.

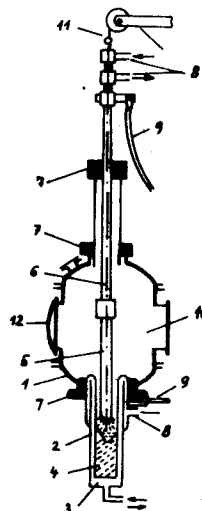
Druhým způsobem zpracování práškovitých a houbovitých kovů je obloukové tavení ve vakuu. Zde se rozlišuje tavení s trvalou elektrodou (wolframovou) a s elektrodou tavnou (utavující se). V prvním případě je trvalá elektroda po zapálení oblouku posunována na lázni, na níž se sype postupně a pomalu jemnozrná vsázka. Při tom wolfram přechází do taveniny v nepatrném množství. Ve druhém případě se připraví z práškového kovu nebo směsi slinováním dlouhá tyčová elektroda.

Kov tavený v oblouku trvalé elektrody nebo utavovaný z tavné elektrody buď tuhne v měděné vodou chlazené kokile anebo se ukládá v polokulovité kovové odklopné pánvičce, kde tuhne tak, aby ztuhla jen skořápka, zatímco větší část zůstává tekutá a odleje se do jedné nebo více forem.

Na obr. 2.43. je schema vakuové pece s tavnou elektrodou a vodou chlazenou měděnou kokilou.

Obr. 2.43. Vakuová pec s tavnou elektrodou a vodou chlazenou měděnou kokilou

- 1-komora, 2-kokila, 3-vodní plášť,
- 4-ztuhlý ingot, 5-tavná elektroda,
- 6-vodou chlazená přívodní tyč,
- 7-vakuové těsnění, 8-přívod a odvod
- chladičí vody, 9-přívody proudu,
- 10-k vývěvě, 11-závěr elektrody,
- izolační kroužek, 12-dvířka pro ob-
- sluhu a zrušení vakua



Pro průmyslové účely má větší význam poched s tavnou elektrodou. Metody s tavnou elektrodou se dnes používá při výrobě ingotů z různých kovů jako např. Ti, Fe, Zn, Mo, Hf, W, Ta, V a slitin Zr, Ni, Co, Ti.

I když dnes je obloukové vakuové tavení zcela technicky vyřešeno a velmi používáno, zůstává stále pro zpracování vysokotajících kovů a berylia (špatná kvalita odlitků) jako hlavní zpracovatelská metoda prášková metalurgie.

3. Technologie výroby jednotlivých neželezných kovů.

Většina neželezných kovů se vyrábí podle osvědčených, převážně dlouhodobě propracovaných technologických schémat. Výrobní technologie i výrobní zařízení se soustavně modernizují, intenzifikují a z hospodárněji. Poněvadž se však surovinové, palivo-energetické i jiné podmínky ve výrobě kovů mění, dochází často k podstatným změnám, s nimiž je třeba již nyní a zvláště v budoucnu počítat ve stále větším rozsahu.

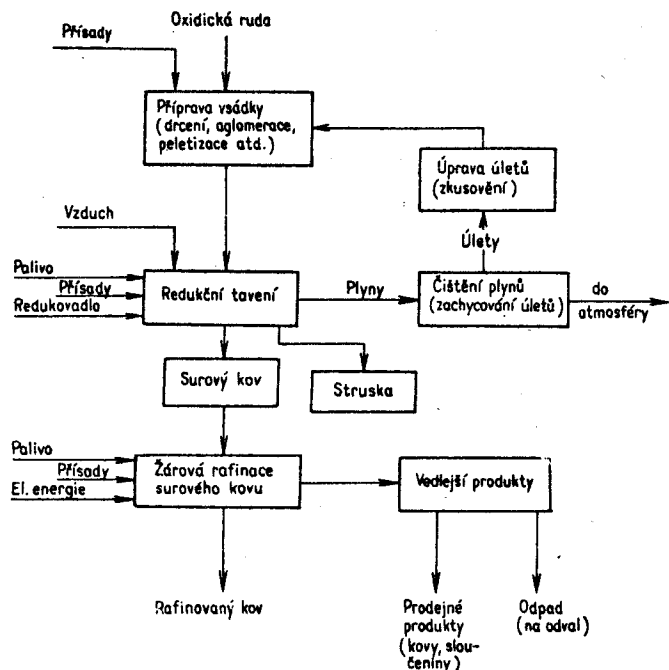
Hlavními rysy výroby neželezných kovů, které se projevují již v současné době, jsou tyto směry:

- vyšší podíly odpadů v celkovém objemu zpracovávaných surovin,
- stále více se budou zpracovávat suroviny takových druhů, jejichž zpracování je nyní obtížné nebo které se dosud nezpracovávají, u nichž se počítá se zaváděním zcela nových technologických pochodů,
- zpracovávají se všechny vzniklé meziprodukty a využívají se odpady skladované na haldách,
- výroba kovů se řeší tak, aby celý výrobní pochod tvořil plynulý chod od suroviny až po hotové kovy,
- volí se takové technologické postupy, které mají nižší palivo-energetickou náročnost,
- plně se bude využívat chemického tepla, obsaženého v surovinách a dokonce se bude využívat všeho odpadního tepla,
- všechny nově vyvíjené technologie se zaměřují i na účinnou ochranu životního prostředí (omezování a likvidace prachu a škodlivých plyných exhalací, dokonalé čištění odpadních vod a jejich recirkulace atd.),
- zavádění tzv. bezodpadových technologií, kde se vznikajících odpadů bude využívat ve vlastní hutní nebo jiné výrobě,
- zavádění plné mechanizace všech pochodů, odstraňování namáhavých a nebezpečných prací a uplatňování automatizace pochodů a celých výrob.

Z technologického hlediska je výroba neželezných kovů složitější oproti výrobě surového železa v tom, že ani pro výrobu jednoho neželezného kovu nelze většinou stanovit jednotný technologický postup. Je to způsobeno velkým počtem mineralogických forem jednoho kovu, kolísající kovností rudy a velkým počtem doprovodných prvků. Tím je opodstatněn větší počet technologií, kterých se používá při výrobě jednoho kovu s použitím metod pyrometalurgických, hydrometalurgických, případně kombinovaných.

Pyrometalurgické pochody výroby neželezných kovů mají dosud rozhodující význam a vykazují velmi dobré technicko-hospodářské ukazatele zejména při výrobě ve velkých hutních závodech. Mezi výhody žárových pochodů lze počítat vysoké reakční rychlosti, vysoké teploty výhodné z hlediska termodynamiky, umožňující tzv. autogenní pochody. Odpadá používání drahých reagentů, do produktů tavení se dají dobře koncentrovat drahé kovy, u řady pochodů jsou příznivé nízké spotřeby paliv, odpadní strusky se snáze skládají na haldách než kaly na odkalištích, u nových pochodů se dá získávat síra s vysokou výtěžností atd.

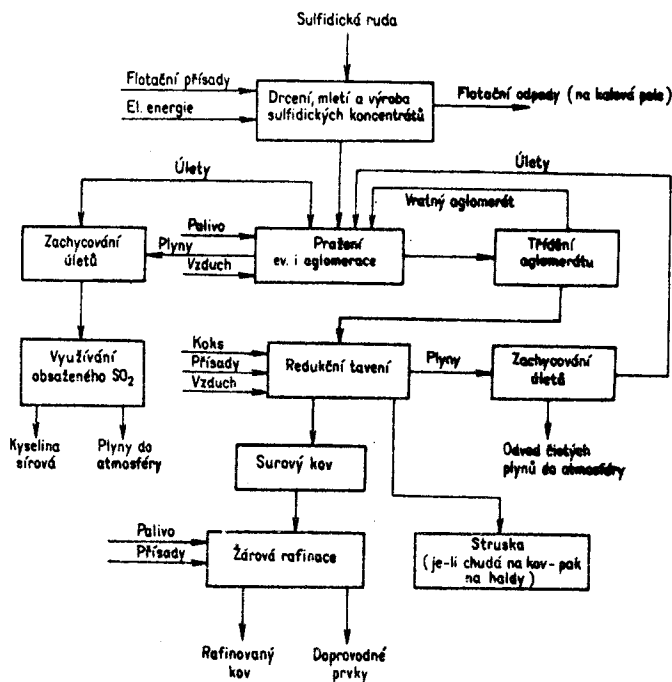
Předpokládáme-li, že běžně zpracovávané rudné suroviny obsahují ponejvíce užitečné kovy ve formě oxidů, sulfidů, uhličitánů a křemičitanů, pak lze zhruba



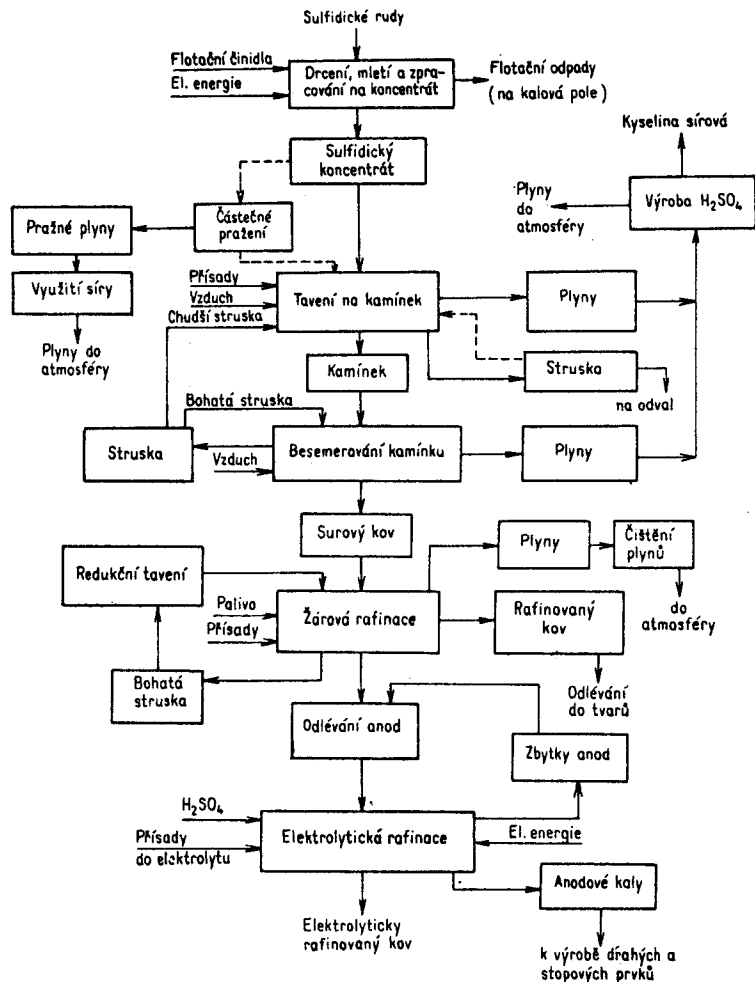
Obr. 3.1. Schéma výroby kovu redukčním tavením s následující rafinací.

rozdělit technologická schémata žárové výroby kovů na tyto skupiny:

- Výroba kovů redukčním tavením oxidické vsázky podle obr. 3.1. Do této skupiny patří např. výroba cínu, výroba feroniklu ze silikátových rud apod.
- Výroba kovů ze sulfidických rud prahně redukčním pochodem (obr. 3.2.), např. olova, zinku.



Obr. 3.2. Schéma výroby kovů prahně redukčním pochodem.



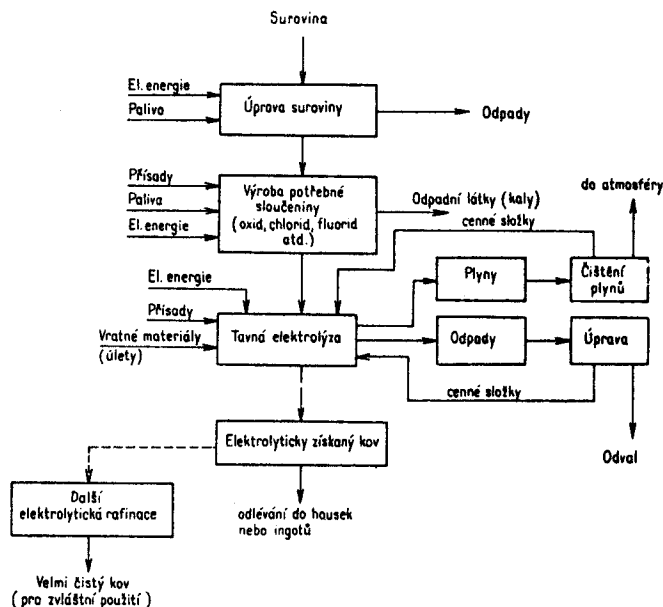
Obr. 3.3. Schéma výroby kovů ze sulfidických rud tavením na kamínek a jeho zpracováním na kov.

- Výroba kovů zpracováním sulfidických rud, koncentrátů a tavením na kamínek, který se dále zpracovává oxidačním tavením na surový kov, např. měď nebo nikl. (obr. 3.3.).

- Výroba kovů tavnou elektrolýzou, t.j. rozkladem sloučenin obsahujících získávaný kov, nacházejících se v roztaveném elektrolytu vhodných vlastností (vhodný rozsah pracovní teploty, vhodná hustota, vyhovující elektrické vlastnosti, stálost při pracovní teplotě atd.) - obr. 3.4. Sem patří výroba hliníku, hořčíku, vápníku apod.

- Výroba některých reaktivních kovů zpracováním suroviny na halové soli s jejich následující metalotermickou redukcí, např. titan, zirkonia apod.

- Výroba feroslitin, především feromanganu, ferrochromu, feroniklu apod. Intenzifikací žárových pochodů např. použitím kyslíku lze dále podstatně měnit základní technologická schémata do té míry, že lze upustit od některých dílčích operací a také od použití některých výrobních zařízení. Například již byla zavedena výroba mědi ze sulfidických koncentrátů autogenním tavením s kyslíkem přímo na surovou měď ve dvou fázích, probíhajících v téže výrobní jednotce.



Obr. 3.4. Technologické schéma získávání kovu tavnou elektrolýzou.

Výrobní technologie, využívající hydrometalurgické pochody lze podle jejich podílu na celkovém výrobním postupu rozdělit do několika skupin:

1. Získávání kovů jedině hydrometalurgickými pochody, tedy bez použití jakýchkoli jiných, např. žárových pochodů, jako je pražení, oxidační tavení atd. Jde o hydrometalurgické zpracování oxidických rud mědi a hydrometalurgické pochody výroby niklu, antimonu, manganu, získávání ušlechtilých kovů kyanidováním, výrobu uranu atd.

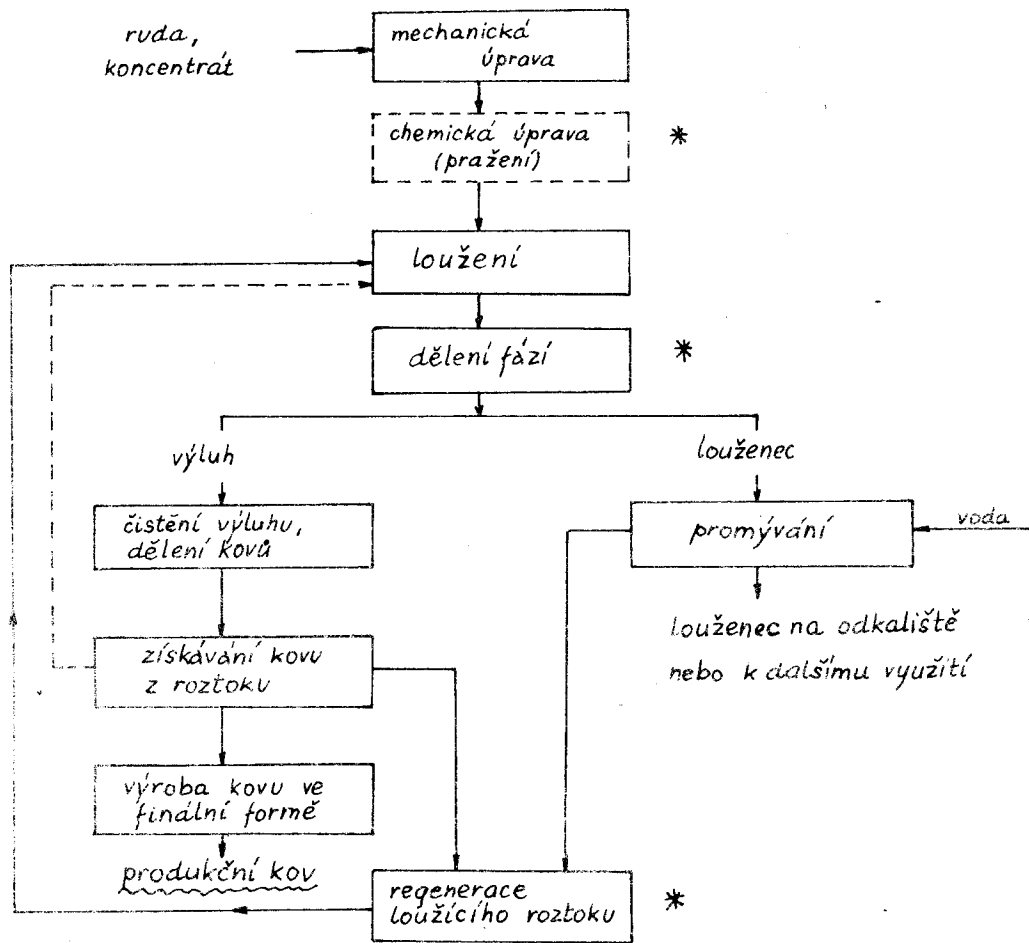
2. Získávání kovů takovými způsoby, kde hydrometalurgické pochody představují převážnou část celého výrobního pochodu a kde se žárových pochodů používá buď na počátku výrobního pochodu (např. pražení koncentrátů), nebo na konci pochodu (např. tavná elektrolýza hydrometalurgicky vyrobených meziproduktů). Do této skupiny lze zahrnout např. hydrometalurgickou výrobu zinku, výrobu mědi ze sulfidických koncentrátů po předchozím pražení, výrobu niklu amoniakálním vyluhováním po předchozím redukčním pražení lateritových rud, výrobu chromu, wolframu, vanadu a výrobu hliníku z oxidu hlinitého.

3. Získávání kovů takovými způsoby, kde pochody hydrometalurgické jsou jen menší částí celkového technologického postupu, např. v etapě rafinace, při vzájemném dělení jednotlivých sloučenin kovů. Do této skupiny lze zařadit elektrolytickou rafinaci mědi, niklu, olova, cínu, antimonu, chromu atd., dále dělení jednotlivých kovů krystalizací solí, kapalinovou extrakcí, jako je dělení selenu a teluru, niklu a kobaltu, zirkonia a hafnia, niobu a tantalu atd.

4. Získávání neželezných kovů z hutních meziproduktů, zejména takových, které obsahují větší počet kovů, hydrometalurgickými pochody, které jsou účinnější a výhodnější než pochody žárové, neboť ty jsou mnohdy těžce proveditelné, nákladné a vyvolávají vznik velkého počtu dalších meziproduktů. Do této skupiny patří i některé pochody získávání užitkových kovů z odpadů a zůstatků.

Mezi tyto výrobní postupy lze zařadit i hydrometalurgické zpracování míšní, získávání neželezných kovů z kyzových výpalků (Cu, Ni, Co, Zn), získávání zinku ze stěrů z tavíren, získávání cínu z odpadů pocínovaných plechů, získávání mědi z odpadů loužením kyselinami nebo amoniakem.

Vlastní hydrometalurgický postup je převážně kombinací několika základních pochodů, jichž se užívá i v jiných výrobcích např. při úpravě rudných a nerudných surovin nebo v chemických výrobcích. Základní schéma, které se opakuje v různých variantách je patrné z následujícího obrázku č. 3.5 .

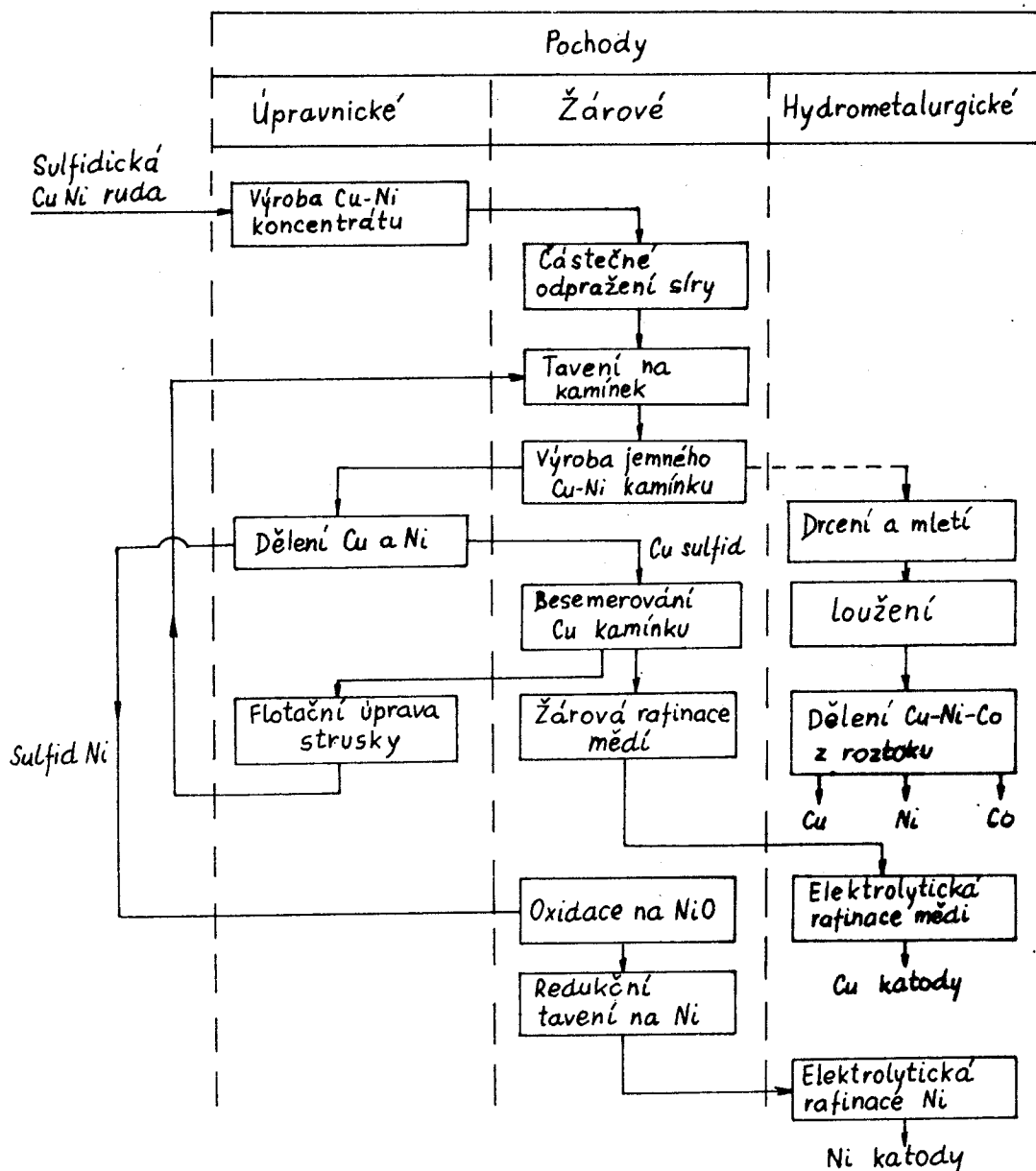


Obr.3.5. Základní schéma hydrometalurgických postupů -
- * označený pochod není vždy zařazen.

Mnohdy je účelné kombinovat žárové pochody s pochody hydrometalurgickými a zařazovat do celkových schémat i pochody úpravnické, jak tomu je při odměšování měďařských strusek, při dělení mědi a niklu při zpracovávání sulfidických rud Cu-Ni atd. Příklad rozsáhlé kombinace jednotlivých hutnických pochodů je případ zpracování sulfidických rud Cu-Ni, což je znázorněno přehledně na obr. 3.6 .

Některé výrobní technologie se zásadně mění podle výzkumu nových a výhodnějších metod. Příkladem jsou již v současné době změny ve výrobě některých kovů, např. mědi a niklu. Ve výrobě mědi již začínají převládat autogenní pochody tavení koncentrátů za použití kyslíku a uplatňují se i pochody výroby surové mědi přímo z kon-

centrátů v jediném pochodu a v některých případech i v jediném zařízení. Takové technologické pochody přinášejí s sebou úspory paliv a energií, snížení ztrát kovů a značné zvýšení výrobnosti provozů, a tím i produktivity práce.



Obr.3.6. Příklad kombinace úpravnických žárových a hydrometalurgických pochodů při výrobě niklu.

Významným příkladem, ovlivněným kromě uvedených faktorů vyšší čistotou konečného produktu, je výroba zinku, kde v období posledních dvaceti let nahradila hydrometalurgická výroba ostatní, především metodu destilační. Změny ve výrobě zinku uvádí tabulka č. 3.1.

Tabulka č. . Vývoj výroby zinku ve světě od roku 1960 do roku 1980 podle výrobních technologií.

Výrobní technologie	Podíl jednotlivých technologií (%) z celkové výroby v r o c e				
	1960	1968	1974	1977	1980
Výroba destilací v horizontálních retortách	37	20	9	5	4
Výroba destilací ve vertikálních retortách	7	8	8	7	7
Výroba pochodem ISP	2	11	12	10	11
Výroba elektrotermická	3	4	4	4	3
Výroba hydrometalurgická (elektrolytický zinek)	51	57	67	74	75

Vedle menších energetických nároků hydrometalurgického postupu a vyšší produktivity práce, je rozhodujícím činitelem možnost přímé výroby zinku čistoty 99,99%.

I když každý kov je svým způsobem důležitý pro průmyslové účely, podle významu a rozsahu výroby rozdělujeme neželezné kovy do dvou skupin:

- Základní neželezné kovy, jejichž světové objemy výroby po železe a oceli jsou největší. Jsou to hliník, měď, zinek, olovo, nikl, cín. Tyto kovy i v rámci RVHP tvoří hlavní skupinu, u které se společně řeší zajištění zdrojů, výroby, zpracování i používání a u nichž se sestavují krátkodobé i dlouhodobé bilanční plány.

- Ostatní neželezné kovy, mezi něž patří všechny další neželezné kovy, které jednotlivé státy vyrábějí podle svých zdrojů, případně potřeb. Jelikož se dnes většina neželezných kovů vyrábí z polymetalických rud, umožňuje často jejich komplexní využití společné získání těchto kovů při výrobě kovů základních.

I když se ostatní neželezné kovy vyrábějí v podstatně menších objemech než kovy základní, pro některá odvětví průmyslu a moderní techniku jsou významově důležitější a v řadě speciálních použití nenahraditelné.

3.1. Neželezné kovy vyráběné v ČSSR.

Z hlavních neželezných kovů se v Československu vyrábí z tuzemských a dovážených rud, koncentrátů a odpadů pouze hliník, měď, olovo, nikl. Do roku 1990 se uvažuje se zahájením výroby zinku, po roce 1990 s výrobou cínu z domácích koncentrátů. Menší množství cínu se dnes získává z odpadu bílého plechu.

Z ostatních neželezných kovů je v ČSSR zavedena výroba antimonu, manganu, kobaltu, rtuti, galia, vanadu (ferovanadu) a ušlechtilých kovů.

Tato kapitola je věnována výrobě neželezných kovů v ČSSR, následující kapitola dalším významným kovům u nás v současné době nevyráběným, ale významným pro různá průmyslová odvětví. U základních kovů jsou vedle postupu užívaného v ČSSR uvedeny i další metody rozšířené ve světě, u ostatních kovů pouze charakteristická technologie přípravy i když existuje řada dalších více či méně rozšířených výrobních postupů.

3.1.1. Výroba mědi.

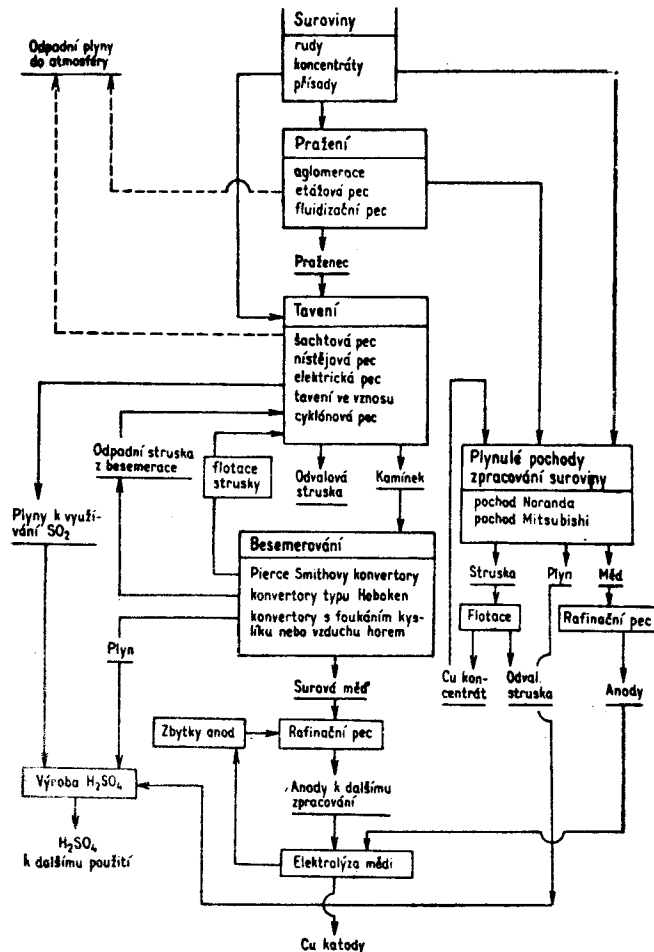
Výrobní suroviny.

Měď se vyrábí z měděných rud a z odpadu mědi a jejich slitin. Nejdůležitější měděné rudy obsahují měď v podobě sulfidů. Jsou to minerály chalkosin Cu_2S , chalkopyrit $CuFeS_2$ a bornit Cu_5FeS_4 . Z rud obsahujících tyto minerály se ve světě vyrábí přibližně 85 % mědi. Obvyklou složkou měděných rud bývá pyrit FeS_2 nebo pyrhotit FeS . Mezi oxidické rudy patří kuprit Cu_2O a tenorit CuO , z uhličitánů mají význam malachit a azurit. Přestože jednotlivé minerály obsahují velmi mnoho mědi, těžební ruda má zpravidla jen 0,5 až 2,5 % Cu a není proto v těžebním stavu vhodná pro zpracování na měď. Ruda se proto upravuje, nejčastěji flotací a do hutí přichází jako koncentrát s obsahem mědi 20 až 30 %. Měděné koncentráty obsahují také jiné prvky, jejichž získání výrobu mědi zshospodární. Jsou to síra, zlato, stříbro, někdy selen, telur, kobalt, molybden, popř. indium, germanium aj. Nežádoucími doprovodnými kovy jsou arsen, antimon a zejména bismut.

3.1.1.2. Žárová výroba mědi.

Ve výrobě mědi převládají žárové postupy. Podstatou žárové výroby mědi je tavení měděných rud a koncentrátů na kamínek.

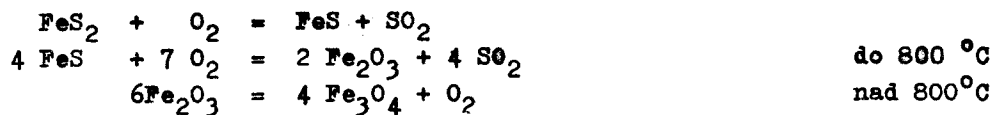
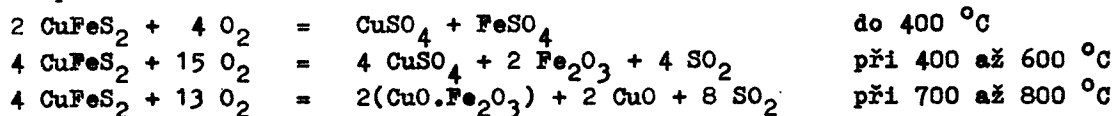
Z kamínku se besemerováním získá surová měď, která se nejdříve rafinuje žárově, a pak elektrolyticky. Konečným produktem je katodová elektrolytická měď čistoty minim. 99,95 %. Technologické schéma výroby mědi žárovou cestou je na obr.3.7.



Obr.3.7. Technologické schéma výroby mědi.

1. Pražení.

Pražením se má oxidovat část sulfidů v koncentrátu a upravit poměr síry k mědi, aby při tavení vznikl dostatečně bohatý kamínek. V závislosti na teplotě probíhá buď pražení sulfatační nebo oxidační. Ve vsázce probíhají tyto oxidační reakce:



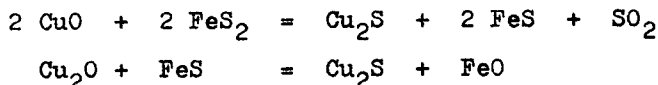
Vznikajícího SO_2 se využívá k výrobě kyseliny sírové, kapalného SO_2 nebo elementární síry. Při pražení se oxidují především sulfidy železa. Hlavní reakce pražení jsou exotermické a uvolněné teplo stačí zpravidla tepelně zajistit vlastní pochod.

Koncentráty se praží v poschodových a fluidizačních pecích. Teplota pražení měděných koncentrátů bývá kolem $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Pece zpracují podle způsobu pražení (úplné, částečné nebo sulfatační) 50 až 1 200 t koncentrátu za 24 hodin. Pražné plyny z etážových pecí obsahují zpravidla více než 5 % SO_2 , z fluidizačních pecí až 12 % SO_2 .

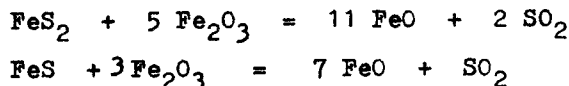
2. Tavení koncentrátu na kamínek

se provádí v nístějové, šachtové, elektrické peci nebo v pecích pro tavení ve vznosu. Nístějové pece jsou vhodné pro přímé zpracování flotačních koncentrátů nebo koncentrátů předpražených. V Kovo hutích Krompachy je nístějová pec typu Maerz s denní výkonností 200 t koncentrátu základním agregátem výroby mědi. Přibližně 60 % světové výroby mědi se vyrábí tavením v nístějových pecích, vytápěných nyní převážně topným olejem nebo zemním plynem. Kromě koncentrátu nebo pražence se do pece vsazují struskotvorné přísady, zpravidla křemen, vápenec a vratné konvertorové strusky. Spotřeba paliva je 7 až 12 % hmotnosti vsázky, zpracovává-li se horký praženec. Při zpracování surového koncentrátu je spotřeba paliva o 40 až 50 % vyšší.

Sulfid železnatý, obsažený ve vsázce, zabráňuje přechodu mědi do strusky. Reakcí mezi oxidy mědi a sulfidem železnatým



se převádějí oxidy mědi zpět na sulfid, který přechází do kamínku; oxid železnatý přechází do strusky. Část sulfidů železa redukuje zároveň vyšší oxidy železa. Uvolněný FeO se váže na SiO_2 přítomný se vsázce:



Ze síry obsažené ve vsázce přechází 20 až 40 % do plynů. S tím se musí počítat, je-li třeba stanovit stupeň odsíření při pražení.

Kromě koncentrování mědi do kamínku probíhá při tavení v nístějové peci vel-

mi důležité převedení železa do strusky. Kromě části železa obsaženého v koncentrátu je nutno zredukovat a převést do strusky magnetit z vratné konvertorové strusky. Rozpouštění magnetitu podporují použití kyselých strusek (s nízkou aktivitou FeO) a vysoká teplota. Neproběhne-li sestrukování magnetitu dokonale, vytvářejí se na dně a stěnách pece těžko tavitelné nárůstky. Krystaly magnetitu ve strusce kromě toho zhoršují usazování kapiček měděného kamínku a tak nepřímo zvyšují obsah mědi ve strusce. Obsah mědi je ve struskách z nístějové pece od 0,3 do 0,6 %, přičemž roste s bohatostí měděného kamínku.

V šachtových pecích, dnes už méně používaných, se zpracovávají buď koncentráty, upravené aglomerací nebo briketováním, nebo mimořádně bohaté kusové rudy. Jsou vhodné pro zpracování menších množství suroviny. Vsázka do šachtové pece musí být kusová se zrnitostí 30 až 100 mm, aby se zajistil rovnoměrný průchod plynů pecí. V šachtových pecích se uvolňuje teplo spalováním koksu a při exotermických reakcích spalováním sulfidů. Kamínek a struska ze šachtové pece se podstatně neliší od strusky a kamínku z nístějové pece.

Podle způsobu tavby rozeznáváme tři druhy tavení v šachtové peci: pyritové, polopyritové a redukční.

Pyritové tavení je oxidační tavení, jehož se používá ke zpracování jen kusových rud, obsahujících nejméně 25 % pyritu a určité množství křemene. Zdrojem tepla je spalování pyritu na FeO a SO₂. Dosahuje se odsíření nad 80 %. Do vsázky se přidávají 2 až 4 % koksu.

Polopyritové tavení se používá ke zpracování kusové rudy nebo briket s přidáním 4 až 12 % koksu. Pracuje se až se stoprocentním přebytkem vzduchu. Dosahuje se 40 až 80 % odsíření.

Redukční tavení se používá ke zpracování aglomerátu. Zdrojem tepla je hoření koksu, kterého se přidává 12 až 15 %. Při tomto pochodu nastává poměrně nízké odsíření (30 až 40 %). Protože se však část síry odstraní již při pražení a aglomeraci, získají se bohatší kamínky s 35 až 45 % mědi.

Tavení v elektrické peci. Tento způsob má mnoho výhod. V peci je možno rychle dosáhnout vysokých teplot a volba strusky není tak omezena teplotou jako u pecí nístějových i šachtových, což umožňuje pracovat s menším množstvím strusky. Vzniká jen malé množství plynů, takže jsou tepelné ztráty i ztráty kovů úletem malé a není třeba tak objemných a drahých zařízení na čištění plynů. Pece mají obdélníkový nebo kruhový průřez a pracují s grafitovými nebo se samospékavými elektrodami. Pece pracují s ponořeným obloukem, tj. elektrody zasahují do strusky. Pece mají velkou výkonnost, struska obsahuje zpravidla více než 0,4 % Cu.

Tavení ve vznosu. Pro lepší využití jemnosti koncentrátů a jejich kalorické hodnoty se používá tavení ve vznosu. Dosahuje se vysokého stupně odsíření (80 až 85%) a kamínek obsahuje 55 až 60 % mědi. Ve strusce je však 1,5 až 1,7 % mědi, a proto se dodatečně zpracovává v elektrické elektrodové peci nebo flotací regulovaně a pomalu chlazené strusky. Flotačně se upravují i strusky z besemerace.

3. Besemerování měděného kamínku.

Kamínek se zpracovává na surovou měď téměř výhradně v měďařském konvertoru. Novinkou v konstrukci konvertorů je tzv. sifonový konvertor. Je uzavřený, bez odsávacího hrdla, neboť plyny se odsávají čelní stěnou konvertoru přes sifonovou přepážku. Sázecí a odlévací otvor je uzavíratelný. Tato konstrukce umožňuje do-

sáhnout vyšší a vyrovnanější koncentrace SO_2 v plynech, což se příznivě projeví v jejich dalším využití. Pochod je řízen pomocí plynulé analýzy plynů.

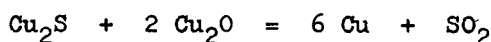
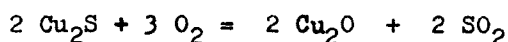
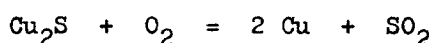
V konvertoru, podobně jako při zkujňování surového železa, se do roztaveného kamínku dmýchá vzduch. Sulfidy železa a mědi se oxidují za vzniku konvertorové mědi, strusky a plynů. Pochod probíhá bez přívodu tepla zvenčí. Dělí se na dvě údobí:

Nejdříve se oxiduje sulfid železnatý na oxid



který se převádí do strusky přísadou oxidu křemičitého. Sklopený konvertor se naplní roztaveným kamínkem až téměř k hrdlu a za současného dmýchání se nastaví do pracovní polohy, takže trysky se dostanou pod hladinu. Do konvertoru se přidává křemen a vzniklá struska se slévá sklopením konvertoru. Po sestruskování železa zůstane v konvertoru koncentrovaný kamínek, což je vlastně Cu_2S . Tak končí první údobí besemerování, při němž vzniká přebytek tepla. Teplo se akumuluje v tavenině (teplota taveniny stoupá na 1200 až 1300 °C) a ve vyzdívce a v druhém údobí hradí spotřebu tepla na uvolňování mědi. Struska z prvního údobí, zvaná konvertorová, obsahuje 3 % mědi a vrací se do pece na tavení koncentrátu. Množství strusky závisí na obsahu mědi v kamínku. Čím chudší je kamínek na měď, tím více obsahuje železa, tím více vzniká strusky a tím dražší je jeho zpracování. Bohatost kamínku má vliv též na dobu besemerování, na spotřebu elektrické energie a na výtěžnost mědi.

V druhém údobí se oxiduje sulfid mědný a nastává reakce mezi oxidem a zbylým sulfidem za vzniku kovové mědi:



Konec besemerování se posuzuje podle barvy plamene, který se barví do hněda, nebo podle lžičkové zkoušky.

Získaná konvertorová měď, nazývaná též surová nebo blistr, se odlévá do bloků nebo se zpracovává dále žárovou rafinací. Obsahuje 97 až 99 % mědi. Je značně zoxidovaná a znečištěna jinými kovy. Z kamínku přecházejí do mědi zlato, stříbro, selen, telur, bismut, antimon a částečně též nikl. Strusky vzniká v druhém údobí málo. Obsahuje asi 30 % mědi a vrací se zpět do konvertoru. Dnes se většinou strusky nechají pomalu tuhnout a pak se drtí a melou a zpracují flotací s velmi dobrou výtěžností na Cu koncentrát s obsahem asi 20 % Cu. Obsah SO_2 v konvertorových plynech se během besemerování mění a dosahuje až 17 %. Konvertorové plyny se odvádějí k výrobě kyseliny sírové. Výkonost konvertoru závisí na bohatosti kamínku a množství vzduchu dmýchaného za jednotku času. Jeden cyklus u středních konvertorů trvá 6 až 12 hodin. Použitím vzduchu, obohaceného kyslíkem, je možno pochod zkrátit až o 30 %, přebytečné teplo se však musí odvádět studenými přísadami.

4. Žárová rafinace mědi.

Konvertorová měď je značně znečištěna. Nedá se tvářet, má špatné mechanické vlastnosti a nízkou elektrickou vodivost. Nečistoty se odstraňují rafinací, zpravidla ve dvou fázích - žárově a elektrolyticky. Pouze výjimečně se čistá měď, která neobsahuje ušlechtilé kovy, rafinuje jen žárově. Protože elektrolytická rafi-

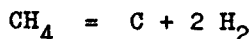
nace je dražší, odstraňuje se větší část nečistot žárově. Některé kovy, jako zlato, stříbro, selen, telur a bismut se mohou z mědi odstranit jen elektrolytickou rafinací.

Žárovou rafinací se z roztavené mědi odstraňují prvky, které mají větší afinitu ke kyslíku než měď. Během rafinace se dmýchá na lázeň nebo do lázně vzduch, přičemž se nečistoty, obsažené v mědi, oxidují.

Rafinace se provádí v nístějových plamenných pecích o obsahu 20 až 400 tun nebo ve sklopných pecích bubnových. Teplota lázně je 1 150 až 1 170 °C. Vyzdívka pece je buď kyselá z dinasu, nebo zásaditá z magnezitu a chrommagnezitu. Kyselá vyzdívka se nadměrně opotřebovává na struskování. Ve stěně pece jsou otvory k sázení a ke stahování strusky. Část klenby je někdy snímatelná, aby se mohly sázet velké kusy.

Po nasazení pece se vsázka taví oxidačním plamenem a na lázeň nebo do lázně se dmýchá vzduch. Podle charakteru nečistot lze přidávat přísady pro tvorbu strusky. Na konci oxidace se z lázně struska stahuje a odebírá se lžičková zkouška. Po odstranění nečistot zůstává měď nasycená kyslíkem (má nafialovělý lom). Přebytečný kyslík a rozpuštěné plyny (zejména SO_2) se z lázně odstraňovaly dříve březovými kmeny, které se ponořovaly do lázně, tzv. pólováním, a to nejdříve čerstvými (pólování na hustotu), a pak suchými (pólování na kujnost). Redukce oxidu mědného nastala zplodinami suché destilace dřeva. Pólování dřevem se stále více nahrazuje pólováním různými uhlovodíky, např. methanem, propanem-butanem, rozprášeným olejem atd.

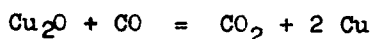
Provozně se nejvíce rozšířilo používání zemního plynu samého a perspektivní je použití směsi zemního plynu se vzduchem nebo vodní párou. Při pólování zemním plynem dochází především ohřátím methanu k jeho disociaci podle rovnice



Vodík reaguje s Cu_2O podle rovnice



Uhlík dezoxiduje též částečně měď a zbytek odchází ve formě sazí. Ve směsi s vodní párou dochází k těmto reakcím:



Vypolovaná měď má na lomu sametově růžový vzhled. Rafinovaná hutní měď obsahuje 99 až 99,8 % mědi. V mědi určené k elektrolytické rafinaci se ponechává asi 0,1 % kyslíku a u mědi určené k tváření má být kyslík odstraněn na 0,03 až 0,05%. Hutní měď určená k tváření se odlévá do tvaru desek nebo čepů a z mědi určené k elektrolytické rafinaci se odlévají anody do litinových nebo měděných kokil.

Strusky z rafinační pece obsahují 35 až 55 % mědi a zpracovávají se většinou tavením v šachtové peci. Absolutní ztráty při rafinaci nepřevyšují asi 0,3 % hmotnosti vsazené mědi.

5. Elektrolytická rafinace mědi.

Měď se dnes běžně rafinuje elektrolyticky, zejména pak tehdy, obsahuje-li žárově rafinovaná měď ušlechtilé kovy, popř. stopové prvky (selen, telur), nebo

takové prvky, které nelze žárovou rafinací odstranit (bismut). Anody ze žárově rafinované mědi jsou lité desky o tloušťce 25 až 40 mm a hmotnosti 200 až 300 kg. Matečné plechy, na nichž se měď při elektrolýze vylučuje, se vyrábějí v několika vanách vylučováním mědi na materiál z mědi nebo nerezavějící oceli. Na matečný plech tloušťky 0,5 až 0,6 mm jsou nanýtovány závěsy z plechu rovněž elektrolyticky vyrobeného. Závěsem je provlečena měděná tyč nebo trubka, která pak nese katodu a zároveň přenáší proud. V lázni bývá 20 až 40 anod, které jsou od sebe vzdáleny 90 až 130 mm. Katod je vždy o jednu více než anod. Vany elektrolyzérů jsou ze dřeva nebo ze železobetonu. Vykládají se olověným plechem nebo plasty. Řadí se do větších celků o deseti až dvaceti vanách. Délka vany bývá 3,5 až 5 m, šířka 0,8 až 1,1 m a hloubka 1,2 m. Spodní hrana katody je ve výši 250 až 300 mm ode dna vany.

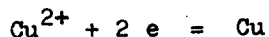
Jako elektrolytu se používá okyseleného roztoku síranu měďnatého. Teplota elektrolytu se udržuje na 50 až 60 °C. Elektrolyt ve vanách nuceně cirkuluje ve směru kolmém k elektrodám tak, že se obsah vany vymění za 2 až 4 hodiny. Cirkulací se vyrovnává koncentrace iontů u anody a katody a současně se ohřívá elektrolyt. Proudová hustota je v rozmezí 120 až 285 Am⁻² (běžně 220 Am⁻²) a napětí ve vaně bývá 0,2 až 0,4 V.

Určitými úpravami elektrolytického pochodu (zintenzivnění cirkulace elektrolytu a reverzace proudu) lze podstatně zvýšit proudové hustoty.

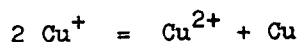
Působením stejnosměrného proudu přechází měď z anody do roztoku



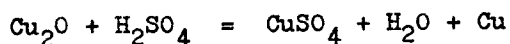
a opět se vyloučí na katodě



V malém množství přechází měď do roztoku jako jednomocná, avšak pro nepatrnou rozpustnost síranu měďného nastává reakce



za vzniku práškové mědi, která přechází do anodových kalů v množství 0,1 až 0,2 % hmotnosti vsazené mědi. Oxid měďný, který je v anodách, se v elektrolytu rozpouští bez účinku proudu a obohacuje elektrolyt mědí



Aby se udržela správná koncentrace mědi, vysráží se přebytečná měď elektrolyticky pomocí nerozpustných olověných anod nebo se částí elektrolytu použije k výrobě síranu měďnatého (modré skalice).

Chování nečistot obsažených v anodové mědi při elektrolýze závisí na jejich postavení v řadě napětí a na rozpustnosti jejich síranů. Kovy ušlechtilější než měď (zlato, stříbro, platina) se v elektrolytu nerozpouštějí a přecházejí do anodového kalu. Kovy méně ušlechtilé než měď (železo, zinek, nikl, kobalt, mangan, arsen) tvoří buď rozpustné sírany a vlivem vyššího vylučovacího potenciálu, než má měď, se hromadí v elektrolytu, nebo tvoří nesnadno rozpustné sírany (PbSO₄), popř. oxidy, které přecházejí rovněž do anodového kalu. Sulfidy, selenidy a teluridy mědi jsou při daných podmínkách nerozpustné a přecházejí též do anodového kalu.

Obsahují-li anody větší množství prvků nebo sloučenin, které přecházejí do kalu, popř. prvky tvořící nerozpustné sírany, vytváří se na anodách nevodivá

vrstva, což vede k tzv. pasivaci anod. Následkem toho stoupá ve vanách napětí, je vyšší spotřeba elektrické energie, popřípadě je nutno elektrolyzu zastavit. Pro jakost katod jsou nebezpečné zejména antimon, bismut a arsen, které jsou svým vylučovacím potenciálem mědi nejbližší. Na jakost elektrolytu a spotřebu elektrického proudu mají nepříznivý vliv železo a zinek.

Nejobvyklejším zapojením van je tzv. multiplový systém. V tomto případě jsou vany zapojeny v sérii, anody a katody paralelně. Všemi vanami protéká stejný proud. Součet napětí všech van proudového okruhu dává celkové napětí. Proud se z jedné vany do druhé převádí tím, že anody následující vany leží na stejném vodiči jako katody vany předcházející, což je tzv. dvoukontaktní systém. Někdy se katody ukládají tak, že konec katodového držáku zapadá do drážky v závěsném uchu anody následující vany (tzv. jednokontaktní systém). Tento systém má sice menší spotřebu elektrické energie, ale manipulace s katodami při odstraňování krátkých spojení je obtížnější, potřebné anody se nesnadno odlévají a vzniká větší anodový odpad. Sériového zapojení se dnes již téměř nepoužívá, i když je velmi jednoduché, protože vyžaduje velmi čisté anody. Elektroda pracuje zároveň jako anoda i jako katoda. Elektrody nemají kromě první a poslední žádné přírady elektrického proudu a pochod probíhá tak dlouho, až je původní měď nahrazena novou, elektrolytickou.

Skutečné množství vyloučeného kovu je vždy menší než množství teoretické. Je to způsobeno proudovými ztrátami, které vznikají krátkými spoji mezi elektrodami, přítomností železa v elektrolytu a úniky proudu. Dobře pracující elektrolyzy mají proudovou účinnost větší než 90 %.

Novinkou v elektrolytické rafinaci mědi je tzv. reverzační způsob. Elektrody jsou při tomto pochodu krátkodobě přepólovány, což umožňuje pracovat s vysokými hustotami proudu (kolem 500 A m^{-2}), aniž by neúměrně vzrůstala spotřeba elektrické energie.

Doba rozpouštění anod bývá 25 až 30 dní. Zbytky anod jsou 10 až 15 % původní hmotnosti a znovu se přetavují na anody. Katody se vybírají z van po sedmi až deseti dnech a po vyjmutí se důkladně oplachují ve vodě, popř. se čistí vodní parou. Váží 50 až 80 kg. Anodový kal se odstraňuje z van po jedné až třech výměnách anod. Protože během elektrolyzy se v elektrolytu zvětšuje koncentrace mědi a hromadí se nečistoty, musí se část elektrolytu odčerpávat, regenerovat a nahradit elektrolytem novým.

Katodová měď obsahuje 99,92 až 99,99 % Cu; je naplyněna a pro svou strukturu není schopna tváření. Je třeba ji přetavovat. Přetavuje se v pecích nístějových, obloukových, kelímkových a v poslední době převážně v pecích indukčních nebo speciálních pecích šachtových. Ve spojení s dalšími moderními technologiemi, jako je tavení a lití v ochranné atmosféře oxidu uhelnatého a plynulé odlévání, se získávají nejjakostnější druhy měděných ingotů.

Zpracování anodových kalů. Podle čistoty anod vzniká z jejich hmotnosti 0,4 až 1,2 % anodového kalu. Jak již bylo uvedeno, hromadí se v kalu ušlechtilé a řídce se vyskytující kovy, prášková měď, dále nerozpustné sloučeniny, zbytky strusky, nátěru kokil apod. Složení kalu kolísá v širokém rozmezí: 10 až 50 % Ag, 0,04 až 0,3 % Au, 9 až 40 % Cu, 4 až 40 % Sb, 1 až 10 % As, 0,1 až 1 % Bi, 2 až 5 % Ni, 1 až 8 % Sn, 1 až 10 % SiO_2 a až 3 % Al_2O_3 .

Kal se nejprve vybírá z van, pak se promývá a prosévá, aby se odstranily zbytky elektrolytu a hrubší kousky mědi. Po vysušení se kal praží a vyluhuje zředěnou

kyselinou sírovou při normální teplotě nebo koncentrovanou kyselinou sírovou při 150 až 200 °C, aby se odstranila měď. Do úletu přechází při pražení část selenu a telluru. Odměděný kal se taví s přidávkem uhličitanu sodného a písku. Do takto vzniklé strusky přejdou hlavně antimon a arsen. Po odstranění strusky se přidá další uhličitan sodný a do taveniny se dmýchá vzduch, přičemž do strusky přechází zbytek selenu a telluru. Zbytek, obsahující ušlechtilé kovy, se odlévá do anod, z nichž se získávají zlato a stříbro.

3.1.1.3. Výroba mědi mokrou cestou.

Hydrometalurgická výroba mědi má význam především pro zpracování chudých a těžce upravitelných surovin, jako jsou flotační odpady, pro využití ložisek s obsahem mědi pod 0,5 % a dále oxidických a některých komplexních rud.

Hydrometalurgická výroba mědi záleží v převedení nerozpustných sloučenin mědi na sloučeniny rozpustné a ve vysrážení mědi ze získaných mědných roztoků.

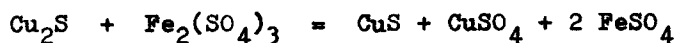
1. Vyluhování

se provádí nejčastěji ve zředěné kyselině sírové, v roztoku železitých solí nebo v amoniaku. V kyselině sírové jsou snadno rozpustné uhličitan, chloridy a sírany mědi. Pro vyluhování oxidu mědného (kupritu) je nutno použít kombinovaného loužidla:



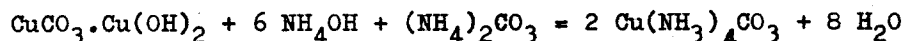
Výhodou kyselého vyluhování je, že řada kovů tvoří málo rozpustné sírany, které se oddělí již při vyluhování.

K vyluhování sulfidů mědi, které se v kyselině sírové rozpouštějí pomalu, se používá síranu železitého:



Ve všech případech se měď převede do roztoku v podobě síranu mědnatého. Chudé měděné rudy s obsahem ušlechtilých kovů s kyselými hlušinami se vyluhují nejčastěji zředěnými kyselinami nebo kyselými vyluhovacími roztoky po předchozím chloridačním pražení. Ve výluhu se rozpustí až 95 % mědi.

Méně časté je amoniakální vyluhování. Je vhodné u oxidických rud s větším obsahem železa a vápníku. Příkladem reakce při amoniakálním vyluhování je



2. Srážení mědi z výluhů

se provádí cementací nebo elektrolyticky. Ze zředěných a železem znečištěných roztoků se měď sráží cementací. Vyloučená měď je prášková a obsahuje nejvýše 80 % mědi. Briketuje se s mletým dřevěným uhlím a přetavuje na surovou měď.

Nejčastěji se měď získává ze síranových roztoků elektrolýzou. Podobá se normální elektrolytické rafinaci, používá se však nerozpustných olověných anod. Z roztoků je nutno neutralizací jemně mletou rudou odstranit železo, které se vyloučí

jako málo rozpustný zásaditý síran. Získaná měď je tak čistá, že se nemusí rafinovat. Roztok z elektrolýzy se vrací zpět k vyluhování.

Z amoniakálních výluhů se získává měď vyvařováním amoniaku v uzavřených nádobách vodní parou. Při poklesu amoniaku se vyloučí oxidy mědi. Amoniak se kondenzuje a znovu se ho pak používá. Výhodou tohoto postupu je snadná regenerace loužícího roztoku a malé korozní účinky loužících roztoků, které umožňují pracovat v železných nádržích. Nevýhodou je získání roztoků mědi, nevhodných pro přímou elektrolýzu kovové mědi. Při zpracování rud s obsahem 0,5 až 1 % mědi se tímto způsobem dosahuje výtěžnosti 85 až 90 % Cu.

3.1.1.4. Zpracování odpadů mědi a jejich slitin.

Odpad, z něhož se vyrábí měď úplným hutním cyklem, dělíme na zůstatkový a rafinační. K zůstatkovému materiálu se počítají stěry, rozstřiky, popel a strusky, vznikající ve slévárnách a dále průmyslový odpad jako piliny, kaly z mořicích lázní apod. Převážně jde o materiál oxidický, z něhož se získává vyredukováním mědi s dalšími kovy v podobě tzv. černé mědi, která se musí besemerovat. K rafinačnímu materiálu se počítá kusový netříděný odpad, opotřebené součástky, staré armatury, staré chladiče, pomíchané třísky z obrábění různých slitin mědi apod. Rafinační odpad se může přímo zpracovat besemerováním.

1. Zpracování zůstatků mědi.

Zůstatkový materiál má podle svého vzniku různou zrnitost i různé chemické složení. Protože je většinou jemnozrný a zpracovává se v šachtové peci, musí se aglomerovat nebo briketovat. Aglomeruje se na běžných aglomeračních zařízeních. Vsázka pro aglomeraci, která kromě zůstatkového materiálu obsahuje vratný aglomerát a uhelný nebo koksový mour, se vlhčí na 8 až 12 %. Jako tavidlo se přidávají v různém poměru vápenec, jemný železný odpad nebo okuje a výjimečně křemen. Výtěžnost kusového aglomerátu bývá 70 %. Brikety se vyrábějí s přísadou pojiva, jako je cement, vodní sklo, sulfitové louhy, dehet, vápno apod.

Aglomerát nebo brikety se zpracovávají v šachtových pecích. Používají se buď pece kruhového průřezu o průměru asi 1 m (mají menší výkonnost), nebo pece obdélníkového průřezu o větší výkonnosti. Malé pece mají vyměnitelnou nístěj, která umožňuje rychlou změnu ve vyráběném materiálu (např. při zpracování tříděných zůstatků podle slitin - bronz, mosaz aj.).

Při tavení zůstatkového materiálu v šachtové peci se vyredukuje měď, nikl a cín v podobě tzv. černé mědi. Zinek a olovo se zachytí částečně jako oxidy v úletech a zbývající část vsázky přejde do strusky. Měď přechází z 95 až 96 % do černé mědi, zbytek přechází do strusky a do úletů. Je-li ve vsázce více mosazných zůstatků, je třeba pracovat s horkou sazebnou, aby se zinek co nejvíce odpařil a převedl do úletů. Jinak se totiž rychle tvoří usazeniny v peci a vznikají poruchy v chodu pece.

2. Zpracování černé mědi a rafinačního odpadu.

Černou měď, určenou k výrobě hutní mědi nebo anod, není zpravidla výhodné zpracovávat přímo v rafinační peci pro velký obsah nečistot. Tím by se totiž rafinační pochod prodlužoval, vzniklo by velké množství vratných strusek a zmenšovala by se výkonnost rafinace. Černá měď se proto rafinuje nejdříve v konvertorech, ob-

vykle s kusovým rafinačním odpadem. Černá měď se sází do konvertoru většinou ve stavu tekutém přímo od šachtové pece. Pochod probíhá podobně jako při zpracování kamínku. K vyrovnání tepelné bilance se zpravidla přidává 15 až 30 % kusového rafinačního odpadu nebo třísek. Pro vsázku platí zásada, že černá měď i rafinační odpad mají mít podobné chemické složení. Výtěžnost mědi do konvertorové mědi je průměrně 93 %. Struska se vrací do šachtové pece.

Konvertorová měď se rafinuje v nístějových rafinačních pecích, a pak se odlévá do anod, které se dále rafinují elektrolyticky. Rafinace je podobná jako při zpracování konvertorové mědi, vyrobené z rud, avšak bývá obtížnější pro větší obsah těžko odstranitelných příměsí, např. niklu, cínu, antimonu. Rafinovaná měď obsahuje průměrně 99 až 99,5 % Cu. Rafinační struska obsahuje 40 až 60 % mědi a vrací se ke zpracování do šachtové pece. Výtěžnost mědi do anod je 90 až 94 % z hmotnosti mědi obsažené ve vsázce. Ztráty mědi při rafinaci jsou průměrně 0,3%.

3.1.2. Výroba olova.

Olovo se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách. Nejdůležitějším a nejrozšířenějším olovnatým minerálem je galenit, leštěnec olovnatý PbS, který obsahuje teoreticky 86,6 % Pb. Jeho naleziště jsou roztroušena po celém světě: SSSR, USA, Kanada, Latinská Amerika, Afrika, Austrálie, Indie, ČLR aj. U nás se vyskytuje v oblasti Příbrami, Jeseníků, Banské Štiavnice aj. Podřadný význam má uhličitanová ruda - cerusit $PbCO_3$ s teoretickým obsahem 77,7 % Pb, který se vyskytuje v SSSR, PLR, severní Africe a v USA. Rudy olova však obsahují i další kovy, hlavně měď, zinek, antimon, železo, arsen, cín, stříbro a bismut a kromě toho i velká množství jaloviny, takže obsah hlavních kovů (Pb, Cu, Zn) se pohybuje řádově v procentech. Proto se tyto rudniny obohacují a do olovářských závodů pak přicházejí buď jako selektivní koncentrát s obsahem 40 až 75 % olova, nebo jako kolektivní koncentráty Pb-Zn. Asi 45 % potřeby olova se kryje využíváním různých odpadů, především z vyřazených akumulátorů, kabelů a kusového olověného odpadu.

3.1.2.1. Výrobní způsoby a zařízení k výrobě surového olova.

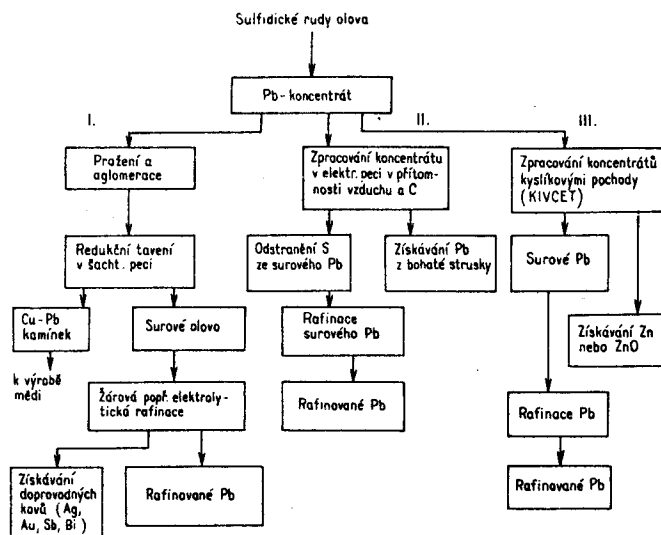
Olovo se vyrábí výhradně pyrometalurgicky. Přehled žárových pochodů je na obr.3.8. Výroba mokrou cestou je obtížná a proto se jí dosud nepoužívá. Většina rud obsahuje olovo jako sulfid. Proto i převážná část pyrometalurgických pochodů je zaměřena na zpracování sulfidických rud.

Nejrozšířenější je způsob pražně redukční, jehož podstatou je pražení sulfidických olovnatých koncentrátů se současnou aglomerací s následujícím redukčním tavením. Získané olovo se pak rafinuje. Pražně redukčním pochodem se ve světě vyrábí asi 90 % olova, pochodem ISP (viz 3.2.1.2.) 5 % a zbytek jinými pochody.

1. Pražení olovnatých koncentrátů.

Mletá ruda nebo koncentrát se nejdříve praží. Pražení olovnatých koncentrátů se dnes spojuje s aglomerací na kusovou vsázku pro následující redukci v šachtové peci. Pražení i aglomerace probíhají v jednom aglomeračním zařízení, kterým je převážně aglomerační pás.

Aby se zajistilo snížení obsahu síry v aglomerátu pod 2 %, vsázka se pro aglomeraci připravuje mícháním surového koncentráta s vratným podílem aglomerátu (až 80%



Obr. 3.8. Schema technologických postupů výroby olova.

vyrobeného aglomerátu) tak, aby vstupní obsah síry po přidavku struskotvorných přísad byl asi 8 %. Protože kvalita aglomerátu je rozhodující pro průběh tavení v šachtové peci, klade se důraz na jeho dostatečnou pevnost, pórovitost, stejnorodost a vhodnou kusovost.

Moderní závody používají tzv. tlakovou aglomeraci, při níž se vzduch vsázkou neprosává, ale protlačuje zdola nahoru. Tímto způsobem je možno zpracovávat aglomerát s vyšším obsahem olova bez nebezpečí zalévání roštů, dále se zvýší měrná výkonnost zařízení a získají se pražné plyny, bohatší na oxid siřičitý, kterých se využívá pro výrobu kyseliny sírové.

2. Redukční tavení aglomerátu.

Aglomerát se redukčně taví v šachtových pecích a koksem s přísadou vápence. Z aglomerátu se vyredukuje olovo, od něhož se oddělí téměř všechna měď v podobě kamínku, je-li ve vsázce dostatek síry, což se provádí při větším množství mědi ve vsázce. Jinak se provádí tzv. bezkamínkové tavení, při němž se všechna měď převádí do surového olova.

Olovo je v aglomerátu přítomno jako oxid, sulfid, křemičitan, železitan a síran a částečně i v kovové formě. Všechny tyto sloučeniny reagují při vyšších teplotách s přísadami, popř. se rozkládají, takže při dostatečném obsahu oxidu uhelnatého probíhá základní reakce:



Z dalších kovů, které jsou ve vsázce obsaženy, zinek přechází jako oxid ZnO do strusky, arsen spolu s antimonem odchází jako částečně s pecními plyny v podobě těkavých trojmocných oxidů, větší část arsenu a antimonu přechází spolu s cínem a ušlechtilými kovy do surového olova.

Hlavním produktem tavení je surové olovo, které obsahuje 90 až 96 % Pb, dále měď, arsen, antimon, cín a stříbro, malé množství železa a většinou i bismut, a proto se musí dále rafinovat. Dalším produktem tavení je struska. Při volbě složení strusky se snažíme, aby se jí vyrobilo co nejméně, aby však její množství stačilo rozpustit a z pece odstranit všechny těžkotavitelné složky jaloviny (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO apod.) a všechny oxid zinečnatý. Struska má být dobře tavitelná, aby k roztavení nepotřebovala velké množství tepla, nesmí však vytékat z pece před dokončením redukce křemičitanů olova. Kromě toho má mít co nejmenší hustotu a malou viskozitu, aby se snadno a dokonale oddělovala od kamínku a olova. Volí se proto takové složení strusky, aby byla dobře tekutá při 1 100 °C a aby její hustota nepřesáhla 3,6 g cm⁻³. Běžné složení olovářských strusek je v tomto rozmezí: 25 až 32 % SiO_2 , 34 až 40 % FeO , 10 až 16 % CaO , 5 až 15 % ZnO , 5 až 8 % Al_2O_3 + MgO a do 3 % Pb. Vzhledem k vysokému obsahu zinku a olova se olovářská struska dále zpracovává, hlavně odkuřováním, aby se z ní tyto kovy získaly. Za přítomnosti mědi a síry ve vsázce vzniká jako vedlejší produkt kamínek, jehož složení je 10 až 30 % Pb, 8 až 20 % Cu, 30 až 40 % Fe a zbytek síra.

Při tavení vznikají též pecní plyny, které kromě zplodin hoření obsahují různé množství prachu (3 až 50 g m⁻³). V prachu je 40 až 80 % olova a proto jeho zachycení je důležité z hlediska hospodářského i z hlediska zdravotního. Vzhledem k velikosti částic prachu (0,1 až 100 μm) je nutno volit dostatečně účinné odlučovací zařízení. Běžně se používá účinných rukávových filtrů nebo mokrých odlučovačů, protože manipulace se suchým prachem je obtížná a zdravotně závadná.

Zachycený úlet je výhodné před dalším zpracováním v šachtové peci zkusovat briketací nebo peletizací.

3.1.2.2. Rafinace surového olova.

Surové olovo, vyrobené v šachtové peci, obsahuje kromě ušlechtilých kovů ještě jiné kovové i nekovové nečistoty, které se musí odstranit rafinací. Nejprve se provádí odstěrování stahováním mechanických nečistot, které vyplouvají na povrch olova vlivem nižší hustoty. Olovo se vymíchává při teplotě kolem 500 °C a stahuje se tzv. stírka. Vlastní rafinace se provádí postupně v těchto samostatných pochodech:

1. Odstraňování mědi.

Při odměďování se využívá omezené rozpustnosti mědi v olovu při nižších teplotách a větší sloučitosti mědi se sírou ve srovnání s olovem. Proto se odměďuje ve dvou operacích. Hrubé odměďování, založené na snižující se rozpustnosti mědi v olovu s klesající teplotou, probíhá buď v nístějové peci - tzv. vycezováním, nebo v kotli - tzv. likvací.

Jemné odměďování probíhá v kotli tak, že se vmíchává elementární síra nebo čistý sulfidický koncentrát do roztaveného olova při teplotách do 350 °C. Čím nižší je pracovní teplota, tím rychlejší a dokonalejší je odměďování a tím menší je spotřeba síry. Síra reaguje s mědí za vzniku Cu_2S , který vyplouvá na hladinu olověné lázně. Tímto způsobem se sníží obsah mědi v olovu až na 0,002 %. Stěry z odměďování obsahují 8 až 15 % mědi a 50 až 70 % olova a proto se vrací zpět do výroby surového olova. Hrubé odměďování je průmyslově zavedeno v několika závodech jako plynulý pochod. Jemné odměďování je stále přerušovanou operací, pokud se zbytkový obsah

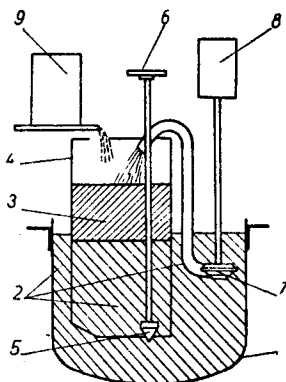
mědi neodstraní současně s ušlechtilými kovy zinkem.

2. Odstraňování cínu, arsenu a antimonu.

K odstranění těchto prvků se využívá jejich větší sloučitelnosti s kyslíkem ve srovnání s olovem. Používá se dvou způsobů: oxidace vzduchem a oxidace dusičnanem sodným. Oxidace vzduchem probíhá v nístějové peci při teplotě 500°C k odstranění Sn a 700-800°C k odstranění As a Sb. Oxidy odstraňovaných kovů, tzv. klejty, obsahují značné množství olova a ušlechtilých kovů. Zpracovávají se redukčním tavením na příslušné slitiny olova. Ty však nejsou nikdy dostatečně čisté a musí se dále rafinovat. V moderních závodech se tento stupeň rafinace provádí ve velkoobjemových pecích o obsahu až 400 t při velmi dobrých ukazatelích. Proto tato rafinační metoda stále více převládá.

Oxidace dusičnanem sodným v tavenině hydroxidu sodného, tzv. Harrisova rafinace, je založena na kyselé povaze oxidů arsenu, antimonu a cínu, které vytvářejí za tepla s oxidy alkalických kovů příslušné sloučeniny (arseničnany, antimoničnany a ciničitany). Výhoda této rafinace je v tom, že se jednotlivé nečistoty získávají odděleně v podobě čistých solí, které neobsahují olovo. Tím se dosahuje velké výtěžnosti olova.

Rafinuje se v kotli přístrojem (obr.3.9), který se skládá z reakčního válce a čerpadla. Reakční válec je dole uzavřen a opatřen vypouštěcím regulačním ventilem, kterým lze seříditi odtok olova z válce zpět do kotle. Při zavřeném ventilu se



Obr.3.9. Schéma Harrisova rafinačního zařízení.

- 1 - rafinační kotel; 2 - tavenina olova;
- 3 - tavenina hydroxidu sodného;
- 4 - reakční válec; 5 - kuželový uzávěr výpusti;
- 6 - ovládací kolo uzávěru;
- 7 - čerpadlo olova; 8 - el. motor čerpadla;
- 9 - zásobník dusičnanu sodného s podavačem.

naplní válec určitým množstvím roztaveného hydroxidu a spustí se čerpadlo. Jakmile stoupne hladina taveniny k určité hranici, otevře se regulační ventil tak, aby se navzájem vyrovnalo množství přitékajícího a odtékajícího olova. Zároveň se začne přidávat dusičnan sodný. Podle množství nečistot je třeba k jejich odstranění hydroxidovou náplň několikrát vyměnit, protože nasycená tavenina je schopna pojmout jen 17,9 % arsenu, 25 % cínu nebo 29,5 % antimonu. Rozdělení vyloučených nečistot do čistých solí je založeno na jejich různé rozpustnosti ve vodě a ve vodném roztoku NaOH.

3. Získávání ušlechtilých kovů.

Stříbro a zlato se odstraňují z olova Parkešovým způsobem, který je založen na schopnosti těchto kovů vytvářet s kovovým zinkem intermetalické sloučeniny s vyšší teplotou tavení a menší hustotou, než má olovo. Zinek se rozpouští v olovu při teplotách kolem 500 °C, dobře se rozmíchá a lázeň se potom ochlazuje až téměř do

ztuhnutí. Při ochlazování vystupuje na povrch lázně hustá pěna, která obsahuje většinu zinku, stříbra a zlata a malou část olova. Pěna se sbírá děrovanými sběračkami. Tento postup se opakuje ještě jednou, přičemž se získá tzv. druhá pěna s menším obsahem stříbra a zlata, která se zpracovává s první bohatší pěnou. Pěna se zbavuje olova a zinku vycezováním nebo lisováním a zpracovává se dále k získání ušlechtilých kovů. Olovo obsahuje po odstříbření již jen 2 až 5 g Ag na tunu, zůstává v něm však rozpuštěno určité množství zinku (asi 0,6 %). Ten se odstraňuje z olova oxidační rafinací žárovou nebo Harrisovou. V poslední době se používá vakuového odzinkování, kdy je možno získat až 95 % zinku do slitiny Pb - Zn, které se znovu využívá při odstříbřování. Jak odstříbření, tak i vakuové odzinkování probíhá již v řadě závodů plynule.

4. Odstraňování bismutu.

Při obsahu do 1 % se bismut z olova odstraňuje přísadou vápníku a hořčíku, které se s bismutem slučují a vystupují v podobě snadno odstranitelných stěrů intermetalických sloučenin na povrch olova. Vyvinuly se i technologie plynulého více-
stupňového odbismutování, kde se dosahuje obsahu Bi až 0,001 %. Při větším obsahu bismutu se používá elektrolytická rafinace olova. Elektrolytem je roztok fluorokřemičitanu olovnatého v kyselině fluorokřemičité s přísadou želatiny nebo klihu. Katody tvoří tenké plechy z elektrolytického olova. Při předběžné rafinaci je třeba co nejdokonaleji odstranit železo, zinek, měď a cín. Výhodné je ponechat v anodovém olovu určité množství antimonu, který tvoří dosti pevnou kostru pro anodové zbytky. Při elektrolýze přechází bismut, popř. ušlechtilé kovy do anodových kalů, které se dále zpracovávají.

Rafinované olovo dosahuje čistoty min. 99,95 %.

3.1.2.3. Zpracování kolektivních koncentrátů Zn - Pb.

Tyto koncentráty lze zpracovávat pochodem ISP, kde se v jednom výrobním zařízení získává jak kovový zinek, tak i olovo. Tento pochod bude podrobněji popsán ve stati o zinku, (kapitola 3.2.1.2.).

3.1.2.4. Zpracování olověných odpadů a meziproductů.

Na ekonomii zajišťování potřeb olova i jiných kovů má výrazný vliv efektivní využívání všech vznikajících odpadů, zůstatků a meziproductů, jako jsou strusky, stěry atd., jež obsahují jak základní, tak i doprovodné prvky.

Podle výskytu je možno olověný odpad rozdělit do čtyř skupin: akumulátorový odpad, kusový odpad, zůstatky a strusky a konečně odpady ložiskových kovů. Obsahy kovů v akumulátorovém odpadu jsou od 70 do 75 % Pb a od 2 do 5 % Sb. Kusovost odpadu je velmi rozdílná. Do kusového odpadu se zahrnuje kusový odpad měkkého a tvrdého olova, staré plechy, trubky a jiné armatury z chemických provozů, pláště kabelů apod. Zůstatky a strusky vznikají při tavení olova a jeho slitin a obsahují 10 až 80 % Pb. Rovněž obsah dalších kovů, např. antimonu, mědi, železa, značně kolísá. Odpady ložiskových kovů jsou buď z olověných, nebo cínevých ložiskových kovů.

V minulosti se zpracování olověných odpadů nevěnovala patřičná pozornost. Odpad se zpracovával s rudnou vsázkou, což mělo za následek ztráty olova a doprovod-

ných prvků a zvýšení nákladů na rafinaci surového olova.

Dnes jsou nejdůležitějšími odpady olova vyřazené olověné akumulátorové baterie, neboť jejich návratnost vlivem jejich celkem krátké životnosti (2,5 až 3 roky) je proti jiným kovům vysoká. Pro jejich zpracování se vyvinulo a zavedlo mnoho výrobních technologií a výrobních zařízení, jejichž účelem je levné získávání všech kovů obsažených v akumulátorovém olovu při vysokých výtěžnostech a při minimálním ohrožení zdraví a bezpečnosti obsluhujícího personálu a bez ohrožení životního prostředí. Technologický postup nyní začíná většinou úpravou baterií a pokračuje přetavováním, rafinací taveniny a končí odléváním slitin do housek pro jejich další použití ve výrobě nových baterií.

V mnoha závodech se vyřazené baterie zpracovávají bez demontáže, jediné po vyprázdnění elektrolytu. Odpad se přetavuje v různých typech pecí, hlavně v pecích šachtových nebo bubnových. Nevýhodou takového postupu je spalování i všech nekovových částí baterie, jako jsou zbytky krabic a separátory, takže dochází k vzniku toxických látek, obsahujících chlor jako HCl , $PbCl_2$, jež se dostávají do ovzduší.

Poněvadž se stále ještě používá ve výrobě baterií tvrdého olova, obsahujícího 5 až 7 % Sb, přidávají se do vsázek i jiné odpady, obsahující kromě olova i antimon a dále i antimoničnan sodný, který vzniká při rafinaci surového olova. K snížení ztrát olova přechodem do kamínku se do vsázky přidává i ocelový odpad v množství např. do 8 %. Získané olovo se odměďuje v Harrisově přístroji se zbavuje cínu. Pak se provede konečné legování na požadované obsahy antimonu. Touto technologií se dosahuje výtěžnosti až 95 % při obsahu Pb ve strusce do 2 %.

V poslední době se stále více přechází na výhodnější technologické pochody, nebo se aspoň za tavicí agregáty zabudovávají komory, kde se dodatečně spalují spalitelné látky, obsažené v odpadních plynech, a dále pak účinná zařízení pro čištění plynů. Dopalovací komoru a tkaninový filtr má i šachtová pec v KO Příbram.

Nyní je již v provozu ve světě několik velkých závodů, které zpracovávají vyřazené akumulátorové baterie tak, že se po vylití elektrolytu baterie ve dvou stupních drtí a z drceného materiálu se již částečně odstraňují nekovové podíly. Po dalším drcení ve válcových drtičích se provádí separace nekovových podílů v těžkokapalinových prádlech. Získají se tak velmi čisté kovové podíly: kusový a drobný. Drobný materiál se peletizuje a zpevněné pelety se pak přetavují společně s kusovým materiálem ve vhodných tavicích pecích, které jsou vybaveny jak dodatečným spalováním spalitelných látek, tak i účinnými filtry. Takové závody pracují s vysokou produktivitou práce, s vysokými výtěžnostmi při velmi dobrých pracovníhygienických podmínkách. Pracovníci nepřicházejí do přímého styku s kovem a tím, že všechna pracoviště jsou vybavena dokonalým odsáváním a účinnými filtry, není nepříznivě ovlivňováno ani okolí závodů. Zkušenosti ukazují, že i v těsné blízkosti závodu obsahy olova ve vдуchu nepřekračují limity stanovené příslušnými normami.

Rovněž kusový odpad se zpracovává odděleně v šachtové peci. Tavení probíhá velmi rychle, při malé spotřebě koksu (3 % z hmotnosti vsázky). Získané surové olovo se zhomogenizuje v rafinačním kotli a používá se pedle složení na výrobu ložiskových kovů, pájek nebo tvrdého olova. Výtěžnost olova do předslitin je 98 %.

Při zpracování strusek se dají mechanicky stržené kapky kovu získat odstředováním. Při ověřování tohoto postupu se dosáhlo snížení obsahu kovů ve struskách u olova z 1,45 na 0,40 %, u zinku ze 14,0 na 6,5 %. Stále většího významu nabývá odkuřování strusek.

Olověné odpady jsou velmi cennou surovinou pro výrobu olova nebo dalších doprovodných kovů. V současné době se v ČSSR jejich zpracováním kryje asi 32 % celostátní spotřeby olova a jsou u nás zatím jedinou surovinou pro výrobu Pb.

3.1.3. Výroba niklu.

Výrobní suroviny.

Z celkových zásob Ni rud připadá asi 85 % niklu na rudy oxidické a 15 % na rudy sulfidické. Sulfidické rudy obsahují minerály niklu pentlandit - $(Ni,Fe)_9S_8$ a milerit - NiS, pravidelně doprovázené minerály mědi, např. chalkopyritem a pyritem. Selektivní flotací lze oddělit bohatý měděný koncentrát od niklového s malým obsahem mědi. Největší naleziště sulfidických rud jsou v Kanadě v oblasti Sudbury a v Severní Manitobě a v SSSR - Pečenga, Mončegorsk a Norilsk. V těchto místech je soustředěna i největší těžba a zpracování sulfidických rud.

V křemičitanových rudách je nikl vázán společně s hořčíkem v hydratovaných silikátech typu garnieritu s obsahem až 3,5 % niklu. Tyto rudy tvoří velká ložiska v Nové Kaledonii, v SSSR na Urale, menší ložiska jsou v Řecku, SFRJ a malá naleziště v ČSSR.

Větráním těchto rud, tzv. laterizací, vznikla ložiska rud oxidických, v nichž je nikl obsažen jako oxid nikelnatý, adsorbovaný na oxid železa. Největší naleziště těchto rud, které obsahují do 1,5 % niklu a až 52 % železa, jsou na Kubě, Filipínách, v zemích Latinské Ameriky, na Nové Kaledonii a v Evropě v Albánii a SFRJ.

Přestože v současné době se více niklu získává ze sulfidických rud, význam oxidických rud se neustále zvyšuje. V roce 1950 se kryla potřeba niklu zpracováním oxidických rud jen asi z 9 %, kdežto v nejbližších letech dosáhne tento podíl 50%. Zvyšující se podíl těžby oxidických rud vede k růstu výroby feroniklu, kterého se používá ve výrobě ocelí místo čistého niklu. Energetická náročnost zpracování oxidických rud je vyšší než při zpracování sulfidických koncentrátů.

3.1.3.1. Pyrometalurgická výroba niklu.

Dnes se zpracovávají žárovými způsoby rudy sulfidické a křemičitanové, přičemž tavením sulfidických mědiniklových koncentrátů se vyrábí asi 60 % světové produkce niklu.

1. Zpracování sulfidických rud.

Flotační úpravou mědiniklových rud se kromě měděného koncentrátu získává niklový koncentrát, obsahující menší množství mědi. Rudy s obsahem niklu nad 3 % a s malým obsahem mědi se zpracovávají přímo. Základními pochody při zpracování těchto rud jsou tavení na surový kamínek, příprava jemného kamínku odstraněním železa v konvertoru, zpracování jemného kamínku oddělením mědi a niklu a konečně zpracování sulfidického niklového podílu pražením na oxid a jeho redukcí na kovový nikl. Surový nikl se odlévá do tvaru anod a elektrolyticky rafinuje. Přehled žárových pochodů výroby niklu ze sulfidických rud je znázorněn na obr. 3.10.

Tavení na surový kamínek.

Na surový kamínek se surovina taví v pecích šachtových, nístějových, elektrických nebo tavením ve vzosu. Před tavením se materiál někdy upravuje částečným

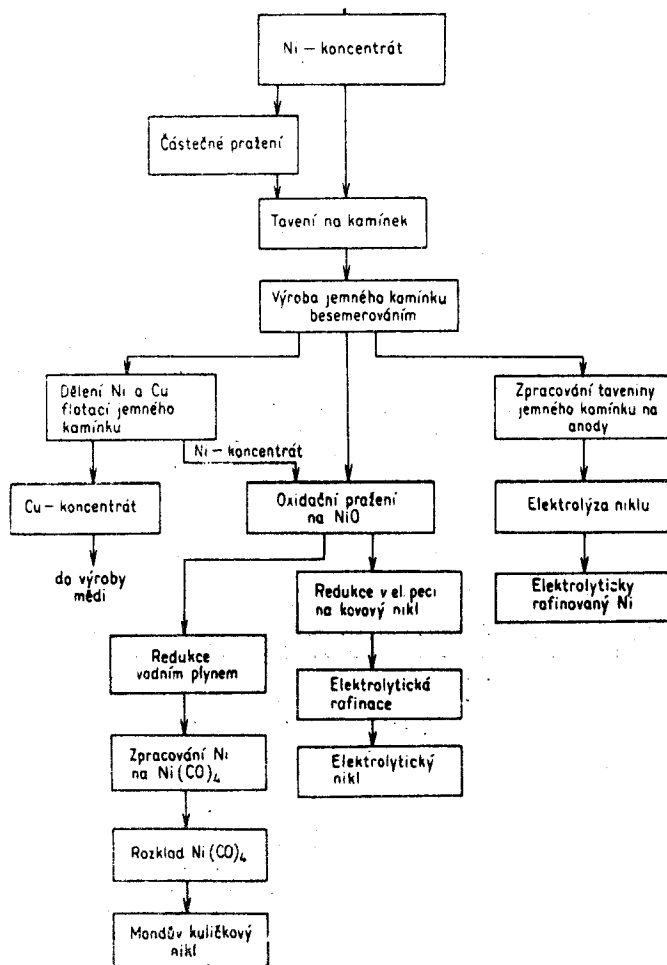
odpražením síry a část železa, vypraženého na oxid, se převede při tavení do strusky.

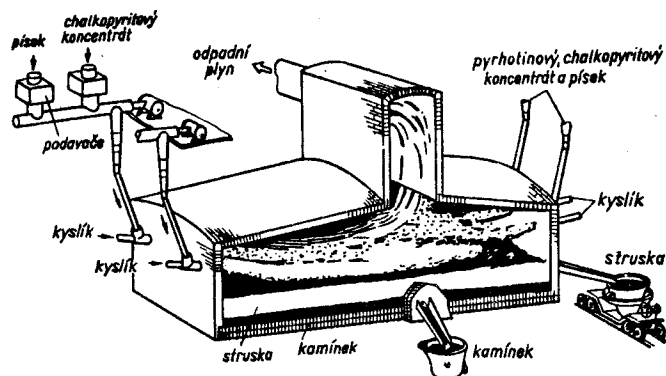
K tavení v šachtové peci se ruda aglomeruje, přičemž se zmenší obsah síry o 35 až 50 %. Při tavení aglomerátu v šachtové peci se vsázka dále odsiřuje, takže do kamínku přejde jen asi 25 % z původního obsahu síry. Kamínek ze šachtových pecí obsahuje 6 až 15 % niklu a 3 až 5 % mědi. Struska s obsahem 0,2 % niklu a 0,1% mědi je odvalová. Šachtové pece na tavení nikl.rud jsou menší než pece měďařské. Používání šachtových pecí upadá ve prospěch jiných technologických zařízení, zejména pecí elektrických nebo autogenních pochodů tavením ve vzosu.

Nístějových pecí se používá pro tavení koncentrátů a drobných rud s poměrně snadno tavitelnou hlušinou. Protože při tavení dochází k menšímu odsiření (průměrně 20%), odpražuje se síra v poschoďových nebo fluidizačních pecích na nižší obsah, aby při tavbě nevzniklo velké množství kamínku chodého na nikl a měď. K tavení se používá nístějových pecí pracujících nepřetržitě, které mají značné rozměry: délku až 40 m, šířku až 10 m. Pece se vytápějí práškovým uhlím, topným olejem nebo zemním plynem. V nístějových pecích se dnes často obohacuje vzduch kyslíkem, čímž se zvýší intenzita tavení a tím i výrobnost pece.

Postupným vývojem obohacování vzduchu kyslíkem bylo v Kanadě vyvinuto tavení v letu kyslíkem bez přídavného paliva, přičemž se jako zdroje tepla využívá spalování síry a oxidace železa obsaženého v rudě. Je to velmi intenzivní způsob tavení. Při obohacení vzduchu na 40 % kyslíku probíhá pochod autogenně bez přídavku paliva (obr.3.11.).

Obr.3.10. Schéma žárových pochodů výroby niklu ze sulfidických rud





Obr.3.11. Schéma pece pro tavení sulfidického koncentrátu ve vznosu pochodem spol.INCO
 1 - koncentrát; 2 - přísady; 3 - přívod kyslíku;
 4 - struska; 5 - kamínek; 6 - odpadní plyny; 7 - podavače.

Tavení v elektrických pecích se používá tam, kde je třeba vysoké teploty tavení. Hodí se především pro rudy s vysokým obsahem oxidu hořečnatého, který tvoří husté a těžkotavitelné strusky. V elektrických pecích lze zpracovávat kusové i drobné rudy. Vsázka se v peci odsiřuje jen z 15 až 20 %, takže materiál se předem praží a do elektrické pece se vsazují horké výpražky. Pracuje se s malým množstvím strusky, čímž se dosahuje velké výtěžnosti niklu a mědi. Také plynů je méně, takže obsahují více oxidu siřičitého než u ostatních pecí a lze jich lépe využít k výrobě kyseliny sírové. Pece pro tavení niklového kamínku jsou buď obdélníkové se šesti elektrodami, nebo kulaté se třemi elektrodami. Elektrody zasahují do strusky, kde vytvářejí oblouk. Kamínek z elektrických pecí bývá obvykle chudý a obsahuje 10 až 20 % mědi a niklu. Struska má přibližně stejný obsah niklu a mědi jako struska z ostatních pecí, ale vzhledem k jejímu malému množství se dosahuje výtěžnosti niklu 90 až 94 %.

U všech typů pecí se dnes pracuje většinou s nepřetržitým odpichem strusky. Kamínek se vypouští přerušovaně a v kapalném stavu se dopravuje k dalšímu zpracování. Hlavními složkami surového kamínku jsou nikl, měď, železo a síra.

Příprava jemného kamínku.

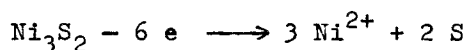
Surový kamínek se zpracovává na jemný kamínek v konvertoru stejného typu jako při výrobě mědi. Železo obsažené v surovém kamínku jako Fe_3O_4 a jako FeS se převádí do strusky přidávkou křemičitého písku. Vytvořená struska obsahuje 1 až 2% niklu a mědi a přidává se v kapalném stavu zpět do rudné tavby. Nikl a měď se až do úplného odstranění železa neoxidují, nepřecházejí ve větší míře do strusky a koncentrují se v jemném kamínku, který obsahuje 40 až 58 % niklu, 24 až 32 % mědi, 16 až 20 % S a do 0,6 % železa.

Dělení mědi a niklu z kamínku

se nyní provádí jen flotačním způsobem (obr.3.12.). Při teplotě konvertování asi 1200 °C tvoří nikl, měď a síra homogenní taveninu. Ochlazováním jemného kamínku začne při teplotě 920 °C krystalizovat sulfid měďný Cu_2S . Při dalším poklesu teploty na 700 °C se začne z taveniny, obohacené niklem, vylučovat slitina Cu-Ni

a při teplotě 575 °C sulfid Ni_3S_2 . Tuto teplotu si tavenina udržuje až do úplného vyloučení všech složek. V provozu trvá pozvolné ochlazení asi tři dny. Pak se zchladlé bloky drtí, rozemelou a magnetickou separací se oddělí v kamínku obsažená slitina Cu - Ni, obsahující ušlechtilé kovy. Potom se sulfidy dělí flotací na měděný a niklový koncentrát, které se zpracovávají samostatně na oba kovy.

Ve většině závodů se niklový sulfidický koncentrát, obsahující asi 73 % niku a 0,6 % mědi, praží v poschoďové nebo fluidizační peci až do úplného odstranění síry na oxid nikelnatý. Vypražený oxid (obsah síry pod 0,05 %) se může použít přímo pro legování ocelí. Většinou se však oxid redukuje na surový nikl. V závodě kanadské společnosti INCO v Thompsonu se besemerováním získaný jemný kamínek s obsahem 70 % Ni, 4 % Cu a 21 až 23 % S odlévá z udržovacích pecí do tvaru anod. Anody se po pomalém chlazení elektrolyzují v síranochloridovém elektrolytu jako při normální rafinaci, popsané dále. Při elektrolyze probíhá tento pochod:



Nikl se vylučuje na katodě jako kov, kdežto v anodových kalech se hromadí elementární síra, která se po zpracování dále využívá. Z kalů se získává i selen.

Výroba surového niklu.

Oxid nikelnatý, získaný pražením sulfidů, je možno redukovat na kov pod teplotou tavení nebo v roztaveném stavu. Při prvním způsobu se oxid smísí s pojivem, redukčním prostředkem a trochou vody na těsto, z něhož se lisují malé kostky nebo válečky o průměru asi 10 mm. Ty se zasypávají v šamotových retortách dřevěným uhlím a redukuje se při teplotě 1 260 °C asi tři hodiny. Vyredukovaný nikl se při této teplotě slinuje. Rozšířenější je redukce oxidu v tavenině, která probíhá v nístějové nebo elektrické peci. Redukuje se dřevěným uhlím nebo antracitem, přičemž se přidává malé množství hořčíku jako dezoxidační činidlo. Vyredukovaný kov se odlévá do anod, které se rafinují elektrolyzou.

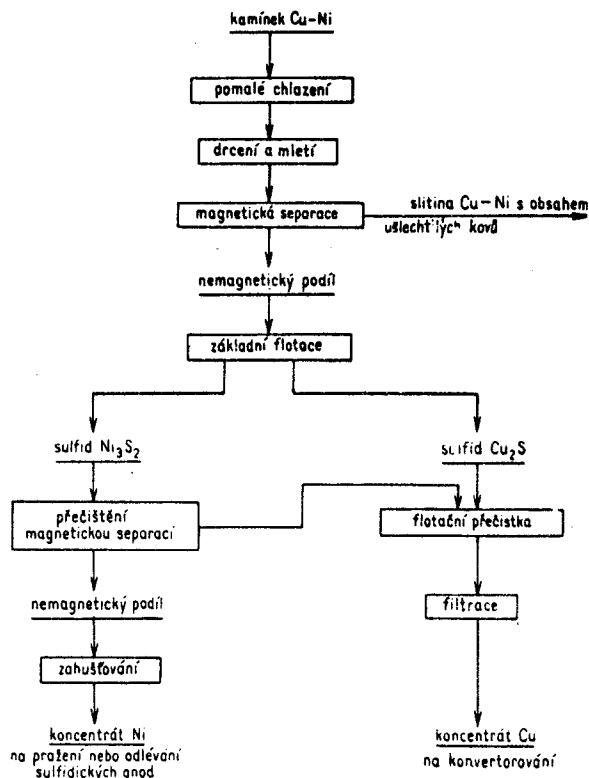
Zvláštním způsobem zpracování oxidu nikelnatého na kovový nikl je Mondův karbonylový pochod, při němž se využívá tvorby plynné sloučeniny niklu - tetrakarbonylniklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Granulovaný oxid se v redukčních věžích redukuje při teplotě 350 až 430 °C vodním plynem na práškový kov obsahující až 1 % mědi. Redukovaný kov se dopravuje do zplyňovacích věží, kde se při teplotě 60 °C přeměňuje nikl ve styku s oxidem uhelnatým na plynný tetrakarbonylnikl:



Měď podobnou sloučeninu netvoří. Plynná směs se vede do rozkladné věže, kde nastává při teplotě 180 až 200 °C její rozklad na oxid uhelnatý a kovový nikl. V rozkladné věži cirkulují niklové broky, které narůstají vylučovaným niklem na žádanou velikost. Plyn se po rozkladu vrací zpět do výroby. Konečným produktem je nikl ve tvaru kuliček o průměru asi 8 mm a o čistotě nad 99,95 %.

Elektrolytická rafinace surového niklu.

Surový nikl, vyrobený redukcí oxidu, nebývá obvykle dostatečně čistý, a proto se po odlití do anod elektrolyticky rafinuje. Anody o hmotnosti asi 230 kg a rozměrech asi 900 x 700 mm se zavěšují do elektrolyzéry po deseti až třiceti kusech. Při rafinační elektrolyze se používá elektrolyt chloridosíranový, v němž se anody

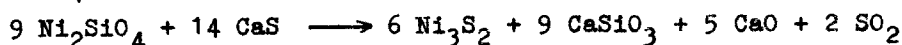


Obr.3.12.Schéma flotačního dělení mědi a niklu z kamínku.

dobře rozpouštějí. Pracuje se při teplotě 60 až 70 °C a o proudové hustotě 120 až 230 A m⁻². Katody, na nichž se vylučuje čistý nikl, jsou zavěšeny v rámech potažených tkaninovými diafragmami. Do katodových prostorů se nepřetržitě přivádí čistý elektrolyt (katolyt), který prochází diafragmou do anodového prostoru. Elektrolytickým rozpouštěním niklových anod přecházejí do roztoku nečistoty jako železo, měď, kobalt, zinek, od nichž se anolyt postupně rafinuje, čímž se získá čistý katolyt, šerpaný zpět do katodových prostorů. V anodových prostorech se hromadí též nerozpustné kaly obsahující uhlík, křemík a ušlechtilé kovy. Rafinovaný nikl se vylučuje na matečné plechy tloušťky 0,6 až 0,8 mm do tloušťky 8 až 10 mm. Po vyjmutí se katody oplachují vodou a po vysušení se stříhají na vhodné rozměry. Podle čistoty elektrolytu lze dosáhnout čistoty katodového niklu 99,8 až 99,99 %.

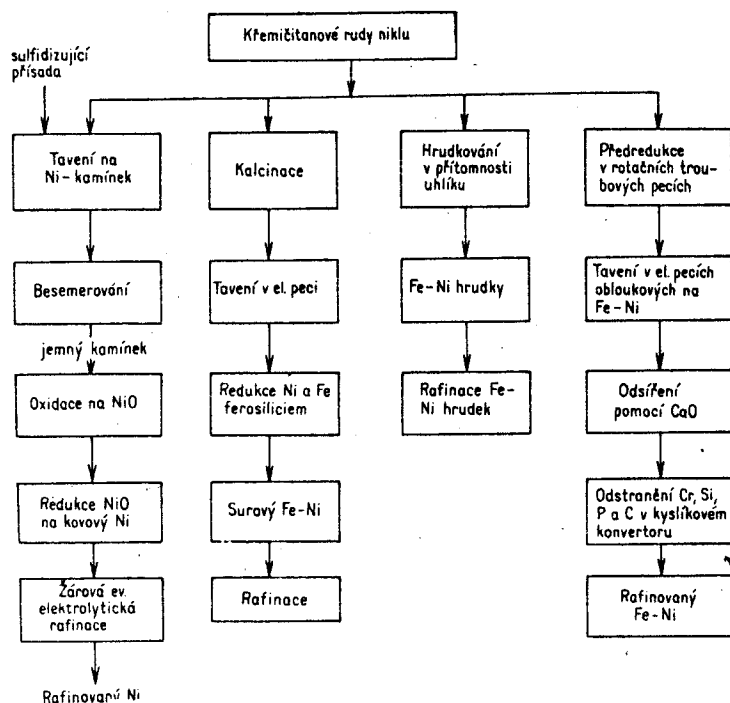
2. Zpracování křemičitanových rud.

Bohaté křemičitanové rudy s 2 až 5 % Ni se zpracovávají pochodem, při němž se využívá větší afinity niklu k síře, než má železo. Křemičitanová ruda, v surovém stavu briketovaná nebo aglomerovaná, se taví na kamínek v šachtových, výjimečně v elektrických pecích s přísadou obsahující síru (např. sádrovec). Spotřeba koksu je velká - 30 až 40 % hmotnosti rudy. Při tavení se dosahuje v oblasti výfúčen teplot až 1 500 °C. Průběh sulfidizace niklu lze znázornit těmito reakcemi:



Tavením vznikne kamínek, který se zpracovává stejným způsobem jako u sulfidických rud. Protože kamínek není znečištěn mědí, odpadá oddělování mědi a niklu. Postup se zjednoduší a skládá se pouze z konvertorování na jemný kamínek, pražení na oxid nikelnatý, redukce na kov, popřípadě rafinace surového kovu.

Křemičitanové rudy zejména s obsahy 0,8 až 2 % niklu a s 10 až 30 % železa se přímo redukuje na slitinu niklu se železem - feronikl, kterého se po rafinaci používá k legování ocelí. Z metod redukce má největší význam elektrotermické tavení v elektrických pecích. Ostatních postupů, jako hrudkování nebo redukce ferossiliciem, se používá ojediněle. Přehled zpracování křemičitanových rud je uveden na obr. 3.13.



Obr.3.13. Schema žárových pochodů výroby niklu a feroniklu z křemičitanových rud.

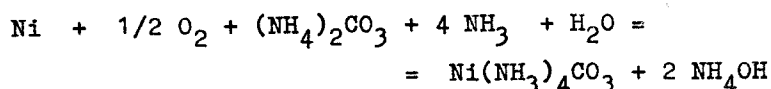
Pro elektrotermickou redukcí se ruda s vlhkostí až 35 % nejdříve kalcinuje v rotačních pecích a pak se ještě horká vsazuje společně s koksovou krupicí do elektrické pece, kde se redukuje na feronikl. Ze surového feroniklu se v roztavném stavu odstraňuje v rotační peci síra granulovaným páleným vápnem. Pak se odstraňuje chrom, křemík, uhlík a část fosforu besemerování v konvertoru. K redukcí se používají elektrické pece o příkonech až 50 MVA při spotřebě elektrické energie 450 až 500 kWh na 1 t vsázky.

3.1.3.2. Hydrometalurgická výroba niklu

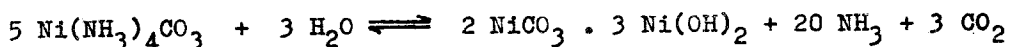
se používá pro zpracování oxidických rud (lateritů), v nichž se nikl i kobalt nachází ve formě oxidu adsorbovaného na kysličitých železa. Na rozdíl od pyrometalurgie lze u mokrých postupů docílit selektivní přechod niklu a kobaltu do vyluhu a oddělit ho tak od železa.

1. Amoniakální vyluhování.

Při vyluhování se používá rozpustnosti kovového niklu a kobaltu v amoniakálních roztocích, v nichž vytváří amoniak s niklem a kobaltem komplexní soli. Vysušená a jemně rozemletá ruda se redukčně praží v etážových pecích při teplotě 700 až 750 °C. Nikl a kobalt, vázané v rudě jako oxidy, se převedou na kov, kdežto železo se redukuje pouze na Fe_3O_4 . Při následujícím vyluhování se kovový nikl a kobalt rozpouštějí v amoniakálním roztoku uhličitanu amonného, kdežto Fe_3O_4 je nerozpustný. Malá část železa, přeredukovaná na FeO a Fe se též rozpouští.



Celý pochod probíhá nepřetržitě protiproudým způsobem v několika loužicích stupních. Každý stupeň se skládá z míchací nádrže s přívodem vzduchu a ze zahušťovače, v němž se odděluje vyluh od rudy. Vzduch je nutno přivádět pro rozpouštění niklu a pro oxidaci železa, které se ve formě FeO a kovového Fe částec rozpouští jako komplexní sůl dvojmocného železa. Vyluhováním vzniká amoniakální roztok, obsahující 8 až 12 g.l^{-1} niklu. Roztok se po odstranění železa zpracovává ve vyvářecích kolonách přímým působením vodní páry. Při odstranění amoniaku z vyluhu se rozloží komplexní sloučenina niklu a vyloučí se ve vodě nerozpustný zásaditý uhličitán nikelnatý podle rovnice



Amoniak se vrací do pochodu. Suspenze uhličitanu nikelnatého, odtékající z vyvářovacích kolon, se zahušťuje v usazovacích nádržích a filtruje na rotačních vakuových filtrech. Zfiltrovaný uhličitán nikelnatý se kalcinuje v rotační peci při teplotě až 1200 °C na práškový oxid nikelnatý, který se dále spéká na aglomeračním pásu s redukční přísadou, např. s antracitem. Při aglomeraci probíhá částecná redukce a získává se tzv. niklový sintr s 90 % niklu, kterého se používá přímo k legování oceli. Vyloužený kal se zbavuje amoniaku vyvářováním párou v kolonách a odvádí se na odkaliště.

Amoniak se absorbuje ve vodě a doplněním ztrát a absorpcí oxidu uhličitého ze spalin se regeneruje na loužící roztok s obsahem 60 až 80 g l^{-1} NH_3 a 40 až 60 g l^{-1} CO_2 .

Amoniakální vyluhování se používá při zpracování oxidické železnoniklové rudy v Niklové huti v Sereďi na Slovensku (obr.3.14.). V tomto závodě se ruda redukuje v etážových pecích, vyhříváných zemním plynem. Pro vytvoření redukční atmosféry se používá redukční plyn, vyráběný štěpením zemního plynu na oxid uhelnatý a vodík.

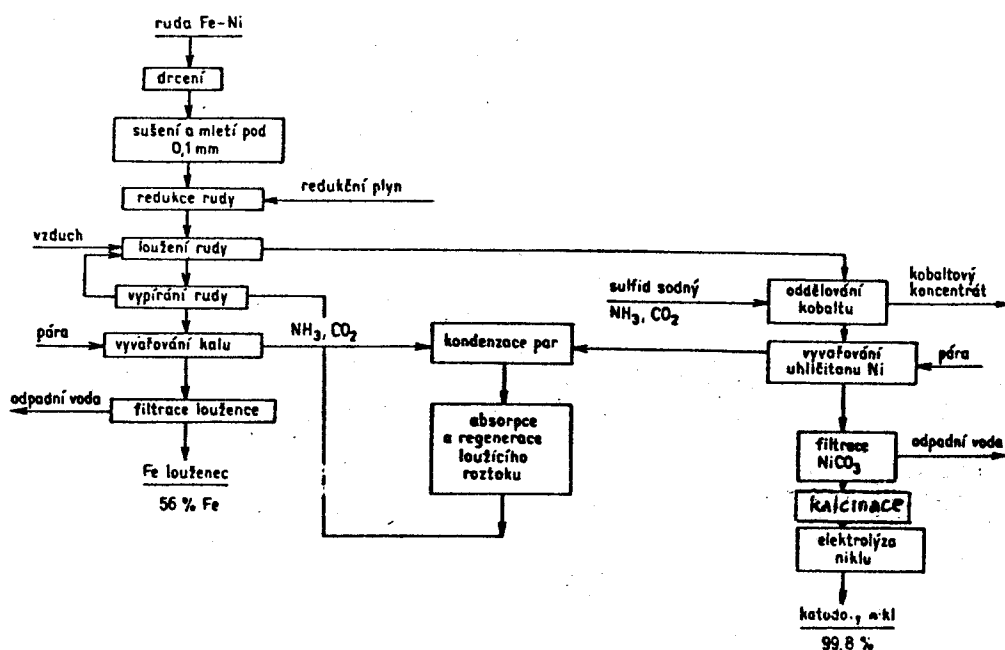
Z redukované rudy se spolu s niklem vyluhuje i kobalt, jehož je v rudě asi 20krát méně než niklu. Konečné vyluh obsahují průměrně 7 až 8 g niklu a 0,2 až

0,3 g kobaltu v 1 l vyluhu. Po odstranění železa areací se nejdříve selektivním srážením sulfidem sodným odděluje kobalt v podobě sulfidu kobaltnatého. Kobaltová sraženina se zpracovává dále na elektrolytický kobalt.

Z vyluhu, z něhož byl odstraněn kobalt, se získává vyvářením zásaditý uhličitán nikelnatý, který se kalcinuje na rozpustný oxid při teplotě cca 380 °C a zpracovává dále elektrolyticky. Elektrolyza probíhá nepřetržitě ze síranového elektrolytu s obsahem 50 až 60 g niklu na 1 l elektrolytu, 100 až 150 g síranu sodného na 1 l elektrolytu při použití nerozpustných olověných anod. Nikl se vylučuje na matečných niklových katodách při hustotě proudu 250 až 300 A m⁻² a napětí asi 4,5V.

Katody jsou umístěny v katodových prostorech, oddělených látkovými diafragmami, do nichž se přivádí čerstvý elektrolyt. Z anodových prostorů se odvádí vyčerpaný elektrolyt, v němž klesl obsah niklu průměrně o 15 až 20 g l⁻¹. Vyloučením niklu ze síranového elektrolytu se uvolní ekvivalentní množství kyseliny sírové, která se při cirkulaci neutralizuje dalšími podíly oxidu nikelnatého a tak se roztok opět obohacuje niklem. Při rozpouštění oxidu se dostávají do elektrolytu průvodní kovy, které je nutno odstraňovat pod přípustnou mez. Elektrolyt se zbavuje železa, zbytků kobaltu, mědi, olova a zinku. Vyčištěný elektrolyt se ohřívá na teplotu 90 °C a přečerpává se do izolovaných zásobníků, odkud se odvádí do jednotlivých elektrolyzérů.

Vyloužené kaly, obsahující průměrně 56 % železa, se po vyváření amoniaku v kolonách čerpají na odkaliště. Pro vysoký obsah železa se uvažuje jejich využití ve výrobě železa, což však značně komplikuje vysoký obsah chromu v rudě. Popisovaný výrobní postup vyžaduje jako hlavní pomocnou surovinu amoniak. Vzhledem k jeho snadné regeneraci se doplňují při výrobě pouze jeho ztráty. Amoniakální loužení se používá v pěti závodech (Kuba, Austrálie, Filipíny, Albanie, ČSSR) a další dva závody jsou ve výstavbě na Kubě.



Obr.3.14. Zpracování Fe-Ni rudy amoniakálním vyluhováním se zakončením výrobou elektrolýzou niklu.

2. Vyluhování kyselinou sírovou.

V závodě v M o a na Kubě se používá pro zpracování lateritových rud tlakového vyluhování kyselinou sírovou v autoklávech při tlaku 3,6 MPa a teplotě 230 až 240 °C. Metoda je náročná na pomocné suroviny a na konstrukční materiály technologického zařízení. Pracuje s vysokou výtěžností niklu i kobaltu do vyluhu (přes 90 %), ze kterého se po částečné neutralizaci sráží směsné sulfidy Ni a Co.

3.1.4. Výroba hliníku

Výrobní suroviny.

Hliník je v přírodě nejrozšířenějším kovem. Tvoří 8,8 % zemské kůry. Vyskytuje se pouze vázaný ve sloučeninách, vesměs jako Al_2O_3 . Hliníkové suroviny je možno zhruba rozdělit do skupin:

1. bauxity
 - hydrargilit + gipsit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
 - boehmit a diaspor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2. nebauxitické rudy
 - a) nefeliny
 - nefelin $(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$
 - a živec $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$
 - b) bezvodé aluminosilikáty
 - kyanit, silimanit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
 - c) hydroaluminosilikáty
 - kaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 - d) sírany
 - alunit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{Al}(\text{OH})_3$

Nejdůležitější surovinou k výrobě hliníku je bauxit, protože umožňuje vyrábět oxid hlinitý s poměrně nízkými náklady. Al_2O_3 je v bauxitu obsažen jako hydrát, je však doprovázen oxidy železa, křemíku a jiných prvků. Světové zásoby bauxitu se odhadují na 25 až 30 miliard t, lze však předpokládat, že se zásoby dále zvýší novými objevy. V roce 1979 se vytěžilo 85 mil.t bauxitu, z toho v socialistických státech přes 10 mil.t. Dvě třetiny celkové světové těžby bauxitu připadají v současné době na šest zemí: Austrálii, Jamajku, Suriman, Guayanu, Guineu a SFRJ.

Jakostním znakem bauxitu je jeho modul M, tj. hmotnostní poměr obsahů Al_2O_3 k SiO_2 . Podle tohoto modulu rozdělujeme bauxity na prvořadě s $M > 10$ a druhořadě s $M < 10$.

3.1.4.1. Výrobní způsoby a zařízení k výrobě.

Jedinou metodou, které se dnes k výrobě hliníku používá, je elektrolytický rozklad Al_2O_3 , rozpuštěného v roztaveném kryolitu. Výroba hliníku se dá rozdělit na dvě postupné operace: výroba čistého Al_2O_3 a výroba hliníku tavnou elektrolýzou.

3.1.4.2. Výroba čistého oxidu hlinitého.

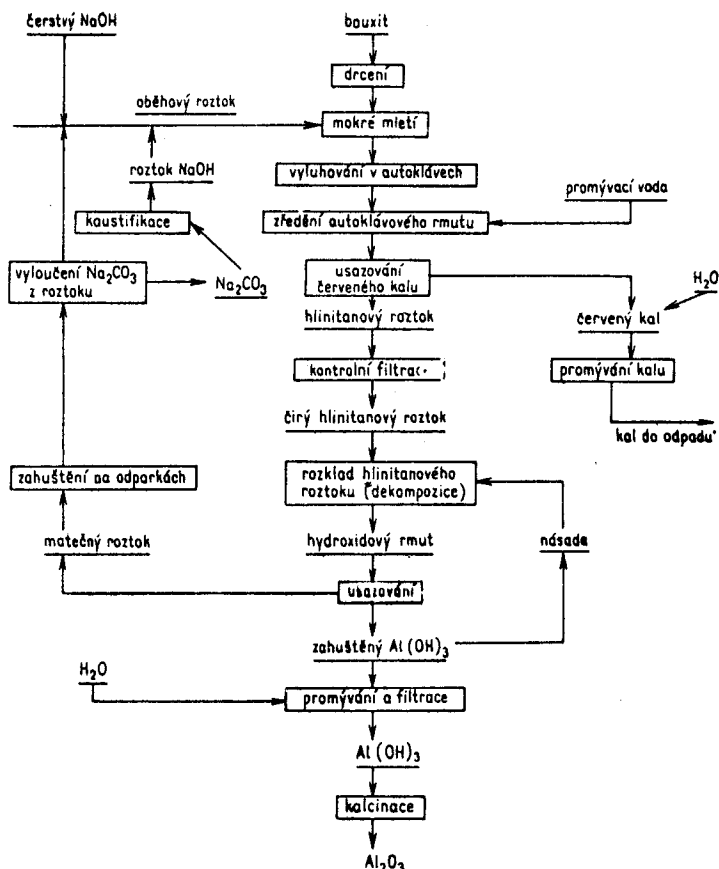
Al_2O_3 je výchozí surovinou pro elektrolýzu. Zvolený výrobní postup musí zaručovat dostatečnou čistotu a co nejmenší výrobní náklady. Při zpracování bauxitů jsou nejběžnější zásadité výrobní způsoby, jimiž se vyrábí více než 90 % světové

produkce Al_2O_3 . Mezi ně patří Bayerova metoda, spékací metoda a dnes již méně používané kombinované způsoby.

1. Bayerova metoda (obr. 3.15.)

je založena na vratné reakci: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaAlO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}(\text{OH})_3$, obsažený v bauxitu, se rozpouští v hydroxidu sodném a tvoří hlinitan sodný. Rozpouštění $\text{Al}(\text{OH})_3$ v hydroxidu probíhá až do rovnovážného stavu, který se s teplotou mění.



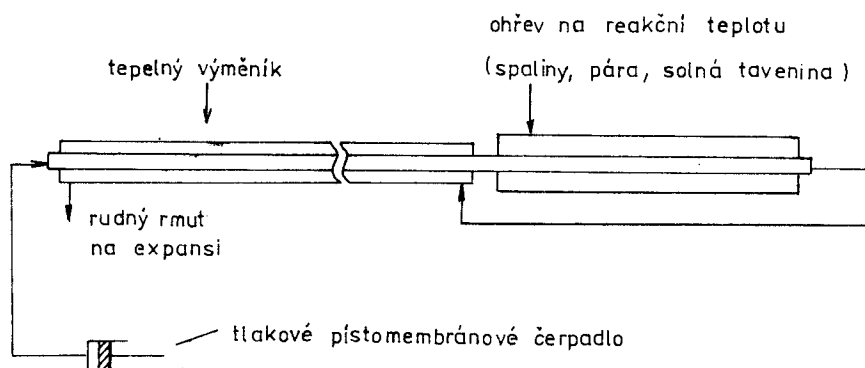
Obr. 3.15 Schéma Bayerovy metody výroby Al_2O_3 .

Oxidy železa do roztoku nepřecházejí a zůstávají v nerozpustném zbytku, v tzv. červeném kalu. Oxid křemičitý se v hydroxidu rozpouští na křemičitan, který reaguje částečně s hlinitanem na nerozpustný alumosilikát. Tím se sice roztok zbavuje nežádoucího SiO_2 , ale ztrácí se současně hydroxid sodný a Al_2O_3 . Právě proto je obsah SiO_2 v bauxitu limitujícím činitelem vhodnosti bauxitu pro zpracování Bayerovou metodou.

Oxid hlinitý se vyluhuje za vyššího tlaku a teploty v autoklávech. Autoklávy se vyhřívají buď nepřímou, a pak jsou opatřeny topným hadem s míchadlem, nebo přímo, kdy se topná pára vede přímo do rmutu. U autoklávů s nepřímým ohřevem jsou míchání a přestup tepla stěnou trubek nedokonalé. U autoklávů s přímým ohřevem promíchává přiváděná ostrá pára rmut velmi dobře. Obsah autoklávů je 25 až 50 m^3 . Autoklávy se většinou spojují do baterií pro nepřetržitou práci. Podmínky rozkladu se řídí mineralogickým charakterem zpracovaného bauxitu.

V poslední době se investičně nákladné mnohastupňové autoklávé baterie mo-

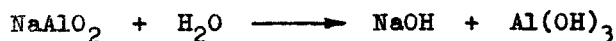
hou vhodně nahradit trubkovými reaktory (obr.3.16). Zařízení sestává z trubkového výměníku tepla, sestávajícího ze dvou soustředných trubek a části potrubí, které je ohříváno na konečnou reakční teplotu 250 - 300 °C přehřátou parou, solnou taveninou nebo spaliny. Bauxitová suspenze v roztoku louhu se čerpá vysokotlakým převážně písto-membránovým čerpadlem o výtlaku až 20 MPa do vnitřní trubky, postupně se přehřívá protiproudě postupujícím rmutem, který se vrací vnější trubkou (mezikružím) k ohřívací části. Vysoká reakční teplota a turbulentní proudění rmutu zajišťují vysokou reakční rychlost - doba rozkladu se podle druhu bauxitu snižuje z 1 - 2 hodin v autoklávové baterii na 10 - 30 minut v trubkovém reaktoru při vyšší stupni rozkladu. Systém protiproudé výměny tepla snižuje energetickou náročnost rozkladu o 40 - 50 %. Technologie vysokotlakého rozkladu, vyvinuté v ČSSR se v současné době realizuje v závodě ZSNP v Žiari nad Hronom.



Obr.3.16. Schema trubkového reaktoru pro tlakové loužení.

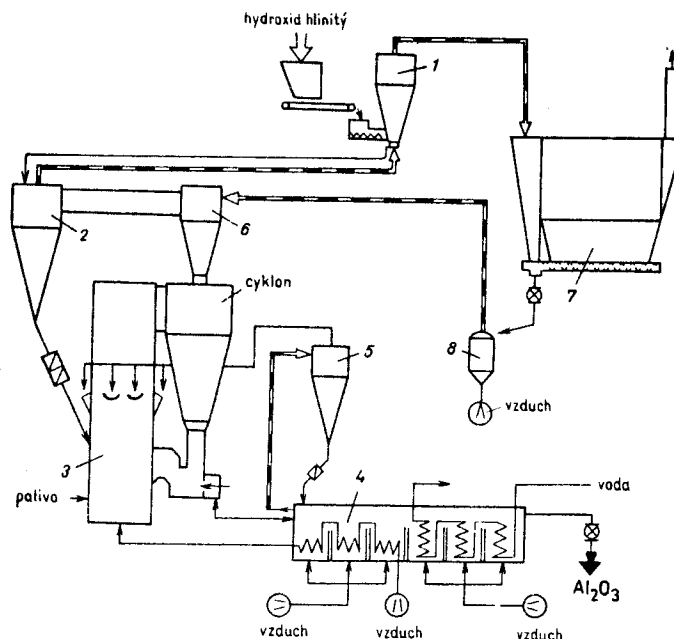
Zbytek po rozkladu tzv. červený kal se po zředění promývací vodou odděluje v zahušťovačích při teplotě 90 až 100°C. Zahuštěný kal se promývá vodou a filtruje. Červený kal se ve formě rmutu čerpá na kalové pole.

Čistý roztok hlinitanu se podrobí hydrolyze, takže reakce proběhne opačným směrem:



Rozklad hlinitanu probíhá poměrně pomalu a proto je nutno roztok náležitě zředit, dostatečně ochladit a očkovat vhodnou přísadou (jemný hydroxid hlinitý, získaný v předcházejícím cyklu). Rozklad probíhá v dekompozérech. Jsou to velké válcové nádoby o obsahu 1 000 až 3 000 m³. Obsah dekompozérů se promíchává tlakovým vzduchem nebo mechanickým míchadlem. Po ukončení rozkladu, který trvá 80 až 100 hodin, se hydrátový rmut zahušťuje a oddělený Al(OH)₃ se promývá vodou. Matečný hydroxid sodný se po odpaření v několikačlenných odpařovacích bateriích a po přidání čerstvého NaOH vrací do procesu.

Hydroxid hlinitý se kalcinuje při teplotě 1 200 až 1 300°C na oxid hlinitý. Kalcinace se provádí v rotačních pecích nebo se nyní zavádí ekonomicky výhodnější kalcinace ve fluidní vrstvě (obr.3.17.), kde se dosahuje až o 20 % nižší spotřeby paliva při celkové tepelné účinnosti 75 %. Tato zařízení mají výkonnost až 200 tis.t za rok. Moderní provozy se budují na výrobnost až 300 tis.t Al₂O₃ za rok.



Obr.3.17.Schéma zařízení firmy Lurgi Chemie (NSR) pro kalcinaci hydrátu hlinitého ve fluidizačním reaktoru 1-sušič Venturi, 2-cyklon, 3-fluidizační reaktor, 4-fluidní chladič, 5-cyklon, 6-sušič Venturi, 7-elektrostatický filtr, 8-pneumatický dopravník pro dávkování prachu do pece

2. Spékací metoda

Zpracování bauxitů s vyšším obsahem SiO_2 Bayerovou metodou je neekonomické. Proto se pro zpracování bauxitů o nižších modulech vyvinula tzv. metoda spékací. Princip této metody spočívá v tom, že Al_2O_3 , obsažený v bauxitu, se přidávkou uhličitanu sodného za vysokých teplot převede na rozpustný hlinitan a SiO_2 při těchto teplotách reaguje s přidávaným vápencem na nerozpustný křemičitan vápenatý.

Drcený bauxit a vápeneček se melou za mokra v kulovém mlyně s vratným roztokem po vyloužení $\text{Al}(\text{OH})_3$. Upravený bauxitový rmut se kalovým čerpadlem nastříkuje do spékací pece. Při teplotách až 1250°C probíhá řada reakcí, jejichž konečným produktem je slínek, obsahující hlavně $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2 \text{CaO} - \text{SiO}_2$ a Fe_2O_3 .

Spékání se provádí v rotačních pecích délky 50 až 150 m, průměru 2 až 5 m, pracujících protiproudě. Slínek, který vypadává od chladiče, se drtí a třídí na velikost max. 10 mm a pak se vyluhuje.

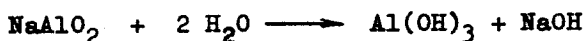
Účelem vyluhování, které se provádí obvykle horkou vodou, je převést co největší množství Al_2O_3 a Na_2O do roztoku. Vyluhování probíhá v difuzérech, což jsou ocelové válce, objemu 8m^3 , které pracují protiproudě v bateriích o deseti až čtrnácti členech. Z difuzérů se přečerpává roztok do baterie autoklávů, kde probíhá desilikace buď dlouhodobým ohřevem ostrou párou při teplotě asi 170°C , kdy se SiO_2 převede na nerozpustný křemičitan sodnohlinitý, tzv. bílý kal $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nebo ohřevem a současným přidáním CaO , kdy vzniká nerozpustná sloučenina $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Čistý hlinitanový roztok se u spékací metody rozkládá karbonizací působením

CO₂ z kouřových plynů, kdy se současně s Al(OH)₃ získá i roztok uhličitanu sodného. V první fázi reaguje CO₂ s volným hydroxidem

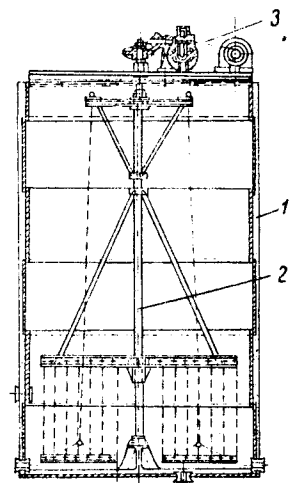


Ve druhé fázi probíhá hydrolyza hlinitanového roztoku (po snížení obsahu volného louhu):



Vznikající hydroxid sodný reaguje dále s CO₂. Ke konci karbonizace se vylučuje rovněž SiO₂. Podle potřeby se používá buď karbonizace částečné, kdy je možno získat Al(OH)₃ s velmi malým obsahem SiO₂, nebo úplné, kdy vznikne produkt horší kvality. Karbonizace probíhá ve válcových, tepelně izolovaných nádobách s mechanickými míchadly (obr.3.18.) o objemu 200 až 300 m³.

Obr.3.18. Schéma karbonizátoru
1-plášť, 2-míchadlo, 3-pohon
míchadla



Vyloučený hydrát se oddělí od matečného roztoku v zahušťovačích. Promývá se, filtruje a kalcinuje podobně jako u Bayerovy metody. Matečný roztok se odpařením zahustí a vrací se jako oběhový do přípravy vsázky. Spékací metody se používá pro výrobu oxidu hlinitého v SSSR a v Závodě SNP v Žiaru nad Hronom.

3. Zpracování nebauxitových surovin

Přestože světové zásoby bauxitu ještě na dlouhou dobu zajistí výroby Al₂O₃ Bayerovou metodou, snaží se stále více států, zabývajících se výrobou hliníku, využívat domácích nebauxitových surovin, jako jsou jíly, kaoliny, nefeliny, alunity atd. Velké zásoby těchto surovin jsou i u nás. Byla navržena řada metod. Jde obvykle o kombinované metody, spojené s výrobou jiných produktů, např.cementu.

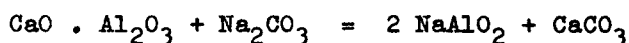
V průmyslovém měřítku se vyrábí Al₂O₃ z nebauxitových surovin pouze v SSSR při komplexním zpracování nefelinů a alunitů. Alkalickým pochode - spékáním suroviny s vápencem - se z nefelinů vyrábí kromě Al₂O₃ ještě potaš, hydroxid sodný a cement. Z alunitů se kombinovaným redukčně alkalickým postupem vyrábí oxid hlinitý a kys.sírová. Vývoj řady dalších metod, používajících k rozkladu kyseliny, hlavně solnou, sírovou a dusičnou nebo hydroxid sodný s přísadkou CaO, dále spékání s vápencem za vzniku samorozpadového slinku apod. nepřekročily dosud polo-provozní měřítko.

Podle způsobu rozkladu surovin je možno metody výroby Al₂O₃ z nebauxitových surovin rozdělit do těchto skupin:

- alkalické - spékací,
- hydrometalurgické - metoda desilikační
- kyselá - tlakové loužení v trubkovém autoklávu

Spékací metody

Je možno rozdělit dále do dvou skupin a to spékání surovin s vápencem za přítomnosti alkálií buď již obsažených v surovině (nefeliny), nebo přidávaných nejčastěji ve formě uhličitanu sodného, anebo spékání surovin s vápencem za vzniku samorozpadavého slínku (postup Sésilles - Dyckerhoff). Suroviny (jíly, lupky, popely) se spékají s vápencem v rotační peci při teplotě okolo 1 350 °C. Vzniká slínek tvořený v podstatě sloučeninami $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, který se ochlazením rozpadá vlivem přechodu β - dikalciumsilikátu na γ - modifikaci. Přechod je provázen změnou hustoty, což je spojeno se samorozpadem slínku v chladicím zařízení. Rozpadlý slínek se louží roztokem uhličitanu sodného. Vzniká tak hlinitan sodný, který přechází do roztoku:



Po odfiltrování nerozpustného zbytku se výluh podrobí desilikaci za přídavku vápeného mléka a čistý roztok se karbonizuje. Vyloučí se hydroxid hlinitý, který se kalcinuje na Al_2O_3 . Nerozpustný zbytek po loužení slínku se využije při výrobě rychlovazných cementů. Na 1 t Al_2O_3 se vyrobí asi 10 t cementu. Tato metoda se intenzivněji vyvíjí v PLR.

Metody hydrometalurgické.

Metoda desilikační. Ze suroviny, kalcinované při teplotě 1 000 °C, se působením roztoku NaOH odstraní část SiO_2 a zbytek se zpracuje metodou kombinovanou postupnou nebo spékací na Al_2O_3 . Výluh z desilikace se reakcí s CaO zbaví SiO_2 . Vznikne křemičitan vápenatý, který se oddělí a výluh se vrací na desilikaci.

Tlakové loužení v trubkovém autoklávu. Alternativa Bayerova postupu, vypracovaná v ČSSR, odstraňuje technologické obtíže procesu, vznikající manipulací s roztoky o vysoké koncentraci NaOH. Rozklad surovin za přídavku CaO roztokem NaOH o koncentraci 200 až 300 g l⁻¹ Na_2O se provede v průtokovém trubkovém autoklávu při teplotě cca 300 °C. Hlinitanový výluh se po oddělení nerozpustného zbytku sráží vápeným mlékem. Vzniká nerozpustný hlinitan vápenatý a matečný roztok se vrací na loužení suroviny. Hlinitan vápenatý se dále louží roztokem uhličitanu sodného. Vzniká tak hlinitan sodný, který přechází do roztoku, z něhož se po odfiltrování tuhé fáze karbonizací získá hydroxid hlinitý.

Kyselá metody.

Vyluhování suroviny, kalcinované při teplotě 700 až 800 °C se může provádět HNO_3 , HCl, H_2SO_4 nebo H_2SO_3 . Existuje řada různých technologických variant, jejichž základní technologický postup je následující:

1. sušení, mletí a kalcinace suroviny
2. vyluhování suroviny kyselinou
3. oddělení tuhé a kapalné fáze
4. rafinace kapalné fáze nejčastěji kapalinovou extrakcí
5. odpaření rafinovaného výluhu
6. krystalizace soli

7. tepelný rozklad soli za vzniku Al_2O_3
8. regenerace kyseliny z odpadních plynů při rozkladu soli
9. regenerace extrakčního činidla.

Z nečistot, které se v rudách vyskytují, se vždy rozpouští část železa a titanu, jejichž odstranění z roztoku je velmi obtížné. Proto musí být obsah těchto prvků ve výchozí surovině co nejnižší.

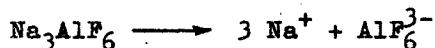
Geny bauxitu na světových trzích se rychle zvyšují, což vede k intenzivnímu vývoji výroby Al_2O_3 z nebauxitových surovin.

3.1.4.3. Výroba hliníku elektrolýzou

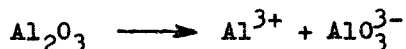
Vyloučit kov s negativním elektrochemickým potenciálem z vodných roztoků je velmi nesnadné a možnosti vytvořit podmínky pro tento pochod změnami koncentrace a vodíkového přepětí jsou omezené. U kovů s velmi negativním potenciálem je tento pochod vůbec nemožný a proto se v takových případech používá elektrolýzy roztavených solí. Při elektrolýze taveniny není v elektrolytu přítomen vodík a lázeň se skládá jen z roztavené směsi sloučeniny a tavidla. Čistý Al_2O_3 se taví při teplotě $2\ 050^\circ\text{C}$ a teplota varu čistého hliníku je kolem $2\ 000^\circ\text{C}$, takže při elektrolýze roztaveného Al_2O_3 by se vylučoval hliník v plynném stavu. Proto se teplota tavení elektrolytu snižuje vhodným tavidlem, kterým se kryolit Na_3AlF_6 . Elektrolýzu hliníku umožňuje rozpustnost Al_2O_3 v roztaveném kryolitu, takže elektrolyt tvoří v podstatě soustava Al_2O_3 - kryolit. Během pochodu se oxid hlinitý spotřebovává a vzniká tekutý hliník, který se z elektrolýzérů periodicky odčerpává. Jak ukazuje diagram na obr. 3.19. je teplota tavení této soustavy nejnižší při 15 % Al_2O_3 , v praxi se však obsah Al_2O_3 udržuje maximálně okolo 10 %. Charakteristickým rysem průmyslových elektrolýzérů na hliník je, že stejnosměrného proudu se používá nejen na elektrolýtický rozklad Al_2O_3 , ale i na ohřev a udržení celé soustavy na potřebné teplotě. Dnes jsou zásobovány elektrolýsy stejnosměrným elektrickým proudem výlučně z měnících vybavených Si usměrňovači, které pracují s vysokou účinností.

Obr.3.19. Rovnovážný diagram soustavy Na_3AlF_6 - Al_2O_3

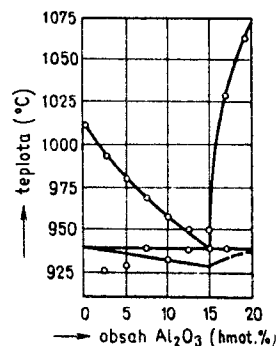
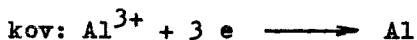
Proti vodným roztokům má elektrolýza roztavených solí určité zvláštnosti. Předpokládá se, že roztavený kryolit disociuje na ionty:



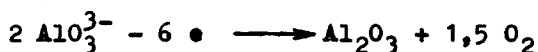
Oxid hlinitý disociuje nejpravděpodobněji na ionty:



Proud na katodu přenáší ionty Al^{3+} a Na^+ , ale vzhledem k méně zápornému vylučovacímu potenciálu hliníku se nejprve vybíjejí ionty hliníku, přičemž se vylučuje



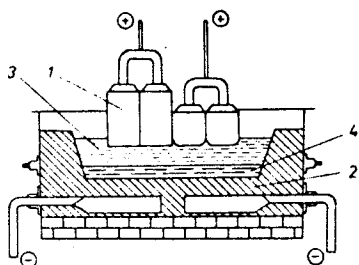
K anodě se pohybují anionty, ale vybíjejí se jen negativnější ionty AlO_3^{3-} :



Kyslík, který se vylučuje, reaguje s uhlíkem anody a tvoří směs plynů CO a CO_2 .

Během elektrolýzy se obsah Al_2O_3 v elektrolytu snižuje. Klesne-li asi na 1%, nastává tzv. anodový efekt. Je to jiskrový výboj, při němž se na anodě objeví svítící kruh malých jiskrových výbojů. Napětí ve vaně stoupne ze 4,5 na 30 až 40 V. Při normálním obsahu Al_2O_3 smáčí tavenina povrch anody dobře a pomáhá bublinkám vznikajících plynů, aby se rychle odtrhly a unikly. Se snižováním obsahu Al_2O_3 smáčivost elektrolytu klesá a při překročení určité hodnoty přestane tavenina smáčet anodu úplně. Proto bublinky plynu zůstanou na povrchu anody, vzroste odpor na rozhraní anoda - elektrolyt, překročí se tzv. kritická hodnota proudu a nastane vlastní efekt. Při elektrolýtické výrobě má anodový efekt velký význam, protože usnadňuje kontrolu pochodu a kromě toho je ukazatelem normálního chodu. Naproti tomu však zvyšuje spotřebu elektrické energie a fluoridů. Proto je nutno snížit počet efektů na minimum.

Vlastní elektrolyzátor (obr. 3.20.) tvoří ocelový plášť, který se vyzdívá dvěma nebo třemi vrstvami izolačních a šamotových cihel, na něž se pak kladou předem



Obr. 3.20. Schéma elektrolyzátoru s předem vypálenými anodami pro výrobu hliníku
1 - anody, 2 - katoda,
3 - elektrolyt, 4 - vyredukovaný hliník

lisované a vypálené katodové bloky. Proud z katody se odvádí ocelovými tyčemi, zalitými do bloků. Konce jsou vyvedeny z pláště a vedeny ke sběrnicím. Boční stěny jsou vyzděny uhlíkovými deskami, které jsou od pláště elektricky izolovány. Elektrolyzátor se řadí za sebou do série, přičemž jejich počet v sérii je určen napětím zdroje stejnosměrného proudu. V každé sérii je několik rezervních jednotek pro případ poruchy. Elektrolyzátor pracují se dvěma typy anod: samospékavými (Soederberg) a předem vypálenými. U samospékavých anod je ve vnořené části hliníkové pláště anodová hmota v těstovitém stavu. Při klesání se mění v tvrdý uhelný blok, který se spéká teplem lázně. Proud se k anodě přivádí ocelovými trny.

Dnes se v nově budovaných závodech zásadně používá předem vypálených anod, připravených vypálením anodové hmoty mimo vlastní elektrolyzátor. I v našem závodě ZSNP se dnes užívané samospékavé anody nahradí předem vypálenými. V zahraničí se také používají elektrolyzátor s předem vypálenými plynulými anodami, kde se bloky na sebe lepí při teplotě styčné plochy $220^{\circ}C$. Spoj se koksuje při teplotě nad $400^{\circ}C$. Dosahuje se tím nižší měrné spotřeby elektrické energie a nižší spotřeby anodových bloků. Použití předem vypálených anod je výhodnější i z hlediska hygienického. Vzhledem k problému s fluorovými exhaláty se dnes přechází na uzavřené typy elektrolyzátorů. Čištění odpadních plynů se provádí suchým způsobem. Fluor se zachycuje na oxidu hlinitém, vířícím ve fluidní vrstvě a vznikající fluorid hliní-

tý se vrací do elektrolýzy. Suchý způsob zneškodňování exhalátů zaručuje účinnost zachycování fluorových sloučenin až 99 % a prachu až 98 %.

Moderní elektrolýzy dnes pracují s proudy 100 až 175 kA a vyvíjejí se elektrolýzy pro hodnoty proudu až 250 kA. Nové hliníkárný se budují na výrobnost 100 000 až 25 000 t za rok, v některých případech (např. v SSSR a v Kanadě) až na 500 000 t hliníku za rok.

Kysličnickárny je výhodné budovat poblíž zdrojů surovin a hliníkárný u zdrojů elektrické energie a pokud možno poblíž největších spotřebitelů hliníku.

Roztavený hliník se vylučuje na dne vany elektrolýzéro.

Tekutý hliník se odsává ze dna elektrolýzéro vakuovou pánví a přelévá se do udržovacích pecí. Dosahuje čistoty 99,5 až 99,7 %, při použití obzvláště čistého Al_2O_3 i čistot vyšších.

Úroveň výroby hliníku charakterizuje minimální spotřeba jednotlivých surovin a energie. Jde hlavně o spotřebu Al_2O_3 , anodové hmoty, fluoridů a elektrické energie (tab.18). Nejdražší je především Al_2O_3 a proto pro snížení ceny hliníku je nutno snížit především náklady na jeho výrobu. V zahraničí se zavádí řízení pochodu pomocí samočinných počítačů, čímž se dosáhne optimálního a ustáleného chodu elektrolýzéro a tím úspor elektrické energie a surovin.

Velmi čistý hliník. Pro některé účely nestačí čistota hliníku, běžně vyráběného elektrolýtický, kde se dosahuje čistot až do 99,9 %. Je tedy nutno vyrábět hliník podstatně vyšší čistoty. Známé jsou druhy hliníku o čistotě nad 99,99 %. Tento druh hliníku se vyrábí tzv. třívrstvou elektrolýzou. Elektrolýzéro je vyložen magnezitovou vyzdívkou. Anodu tvoří slitina hliníku s 25 až 35 % Cu a dalšími prvky (tzv. matečná slitina), která je na dně vany. Nad ní je tavenina elektrolýtu, který se skládá hlavně z fluoridů, popř. chloridů baria, hliníku a sodíku. Hliník přechází do roztoku a vylučuje se jako horní vrstva nad elektrolýtem ve formě plovcoucí katody. Do taveniny hliníku zasahuje grafitová elektroda. Teplota elektrolýtu je v rozmezí 750 až 800 °C. Obsahy nečistot jsou v takto vyráběném hliníku desetitisíciny procenta.

Často se takto vyráběný hliník leguje hořčíkem. Hliník čistoty min. 99,99 % se vyznačuje výbornými vlastnostmi fyzikálními, technologickými a chemickými. Dá se v čisté formě nebo ve formě slitin Al-Mg velmi dobře anodický oxidovat a barvit.

Tabulka 3.2. Normované a zahraniční ukazatele spotřeby na 1 t hliníku:

Surovina nebo energie	Jednotky	Norma spotřeby v ČSSR	Spotřeba v zahraničí
Al_2O_3	kg	1 930	1 930
Čerstvý kryolit	kg	10	10 až 30
Regenerovaný kryolit	kg	18	-
AlF_3	kg	37	30 až 40
CaF_2	kg	2	-
Anodová hmota	kg	595	500 až 540
Stejnoseměrný elektrický proud	kWh	17 750	14 500 až 17 000

3.1.4.4. Zpracování odpadů hliníku a hliníkových slitin

Ve světovém měřítku je celková spotřeba hliníku kryta více než z 20 % tzv. druhotným hliníkem, resp. slitinami hliníku, to je materiálem získaným přepracováním odpadů. Rovněž v ČSSR se tyto odpady zpracovávají především ve vybudovaném speciálním závodě Kovohtě Mníšek. Zde se zpracovává kusový odpad, třísky a stěry.

Do závodu přichází částečně vytríděný a upravený odpad. Pro přetavení se vsázkový materiál dále upravuje těmito způsoby:

1. lehký tvářený odpad se lisuje na paketovacím lise,
2. část netříděného odpadu se ručně třídí na třídícím pásu,
3. třísky se drtí, suší se současným odstraňováním zbytků olejů spalováním v řízené atmosféře a ocelové části se odstraňují magnetickou separací.

Odpady se podle jednotlivých druhů přetavují buď v rotačních, vanových, nebo odtavovacích pecích. Aby se zamezila oxidace kovu při tavení, přidávají se rafinační a krycí soli (v podstatě směs KCl a NaCl, popř. Na_3AlF_6). Přetavováním se úpravou složení, popř. rafinací získávají slévárenské slitiny, někdy nesprávně označované jako "slitiny hliníku druhého tavení". Tavenina slitin se odlévá buď do bloků, nebo do housek, popř. se přímo používá pro výrobu odlitků.

Velkorozměrový odpad, který obsahuje zároveň větší množství železa, se zpracovává v odtavovacích pecích. Jsou to v podstatě nístějové pece se skloněnou nístějí, odkud tavenina Al stéká do jedné ze dvou jímek. Do komory se šikmou nístějí se vsazuje odpad. Hliník, resp. slitiny hliníku se odtavují a stékají do sběrné jímy. Železo a ocel zůstávají na dně šikmé nístěje a vyhrabují se z pece po odtavení hliníku.

Ve speciálním provozu se zpracovávají tzv. hliníkové stěry, které vznikají při tavení hliníku a hliníkových slitin. Jsou velmi nesourodým materiálem. Kromě základní hmoty - oxidu hlinitého, tmeleného solnou taveninou, obsahují nepravidelné částice kovového hliníku různých velikostí. Obsah těchto hlavních složek má široké rozmezí; množství kovového hliníku od 10 do 40 % a Al_2O_3 od 45 do 65%. Podstatou zpracování tohoto materiálu je autogenní mletí za sucha. Mechanickým a vzdušným tříděním se získají čtyři frakce, odlišující se od sebe obsahem kovu a velikostí zrna:

1. hrubozrnný kov (20 až 300 mm), obsahující 90 % kovového Al,
2. jemnozrnný kov (1,25 až 20 mm), obsahující 68 až 75 % kovového Al,
3. hrubozrnná struska (1,25 až 1,5 mm), obsahující 20 až 25 % kovového Al,
4. jemnozrnná struska (0,1 až 1,25 mm), obsahující 4 až 6 % kovového Al.

Hrubozrnný a jemnozrnný kov se vracejí přímo do přetavování a hrubozrnná struska se používá jako aktivní složka ve výrobě exotermických zásypů. Pro jemnozrnnou strusku se hledá zatím vhodné uplatnění. Touto technologií se získává až 93 % kovu obsaženého v původních stěrech.

3.1.5. Antimon

Výrobní suroviny

Hlavní mineralogickou formou antimonu v rudách je antimonit, sulfid antimonitý Sb_2S_3 . Menší význam má oxid antimonitý Sb_2O_3 , vzniklý větráním sulfidu. Největší naleziště antimonových rud jsou v ČLR, SSSR, SFRJ, JAR, Thajsku, Turecku, Bolívií,

Mexiku a Venezuele. Také u nás se těží antimon na Slovensku v Pezinku a Dúbravě a vyrábí se antimonový koncentrát s obsahem 20 až 45 % Sb. Sb rudy se vyskytují i ve Středočeském kraji. V oblasti Rudňan, Rožňavy a Španej Doliny se těží tzv. tetraedrity, což jsou komplexní měděné minerály obsahující rtuť, antimon, bismut a arsen.

3.1.5.1. Výrobní způsoby a zařízení k výrobě

Ze sulfidických koncentrátů se kovový antimon vyrábí převážně oxidačním pražením sulfidů na oxidy antimonu a jejich redukcí. Tento postup se používá též pro výrobu antimonu v závodě ZSNP ve Vajskové.

Surový antimon se rafinuje tavením s hydroxidem sodným na kov, který obsahuje 99 až 99,6 % Sb a odlévá se do tvaru bochníků. Elektrolytickou rafinací se získá antimon čistoty 99,98 %.

1. Výroba antimonu ze sulfidických rud pražením a redukcí

Při oxidačním pražení antimonu vznikají oxidy podle rovnice:



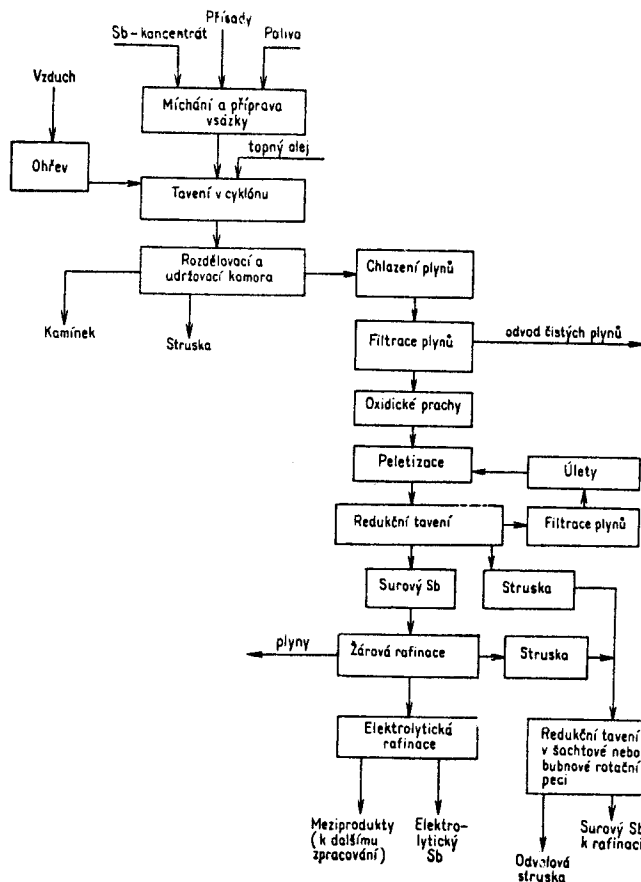
Podle podmínek pražení vzniká buď těkavý oxid antimonitý Sb_2O_3 , nebo netěkavý oxid Sb_2O_5 . Těkavý oxid Sb_2O_3 se tvoří při menším množství vzduchu a netěkavý oxid Sb_2O_5 pak při přebytku vzduchu. Při těkavém pražení uniká Sb_2O_3 ze vsázky a lze jej zachytit v rukávových filtrech. Obě reakce jsou exotermické, takže spotřeba paliva při pražení je nepatrná.

Chudé rudy a koncentráty s méně než 25 % Sb a koncentráty s obsahem ušlechtilých kovů se praží v rotačních troubových pecích, koncentráty s vyšším obsahem antimonu pak na modernějším pražicím zařízení v letu.

V ČSSR se v závodě ZSNP Vajskové používá cyklonové tavení. Touto technologií se získá 98,5 % antimonu ve formě těkavého Sb_2O_3 , při obsahu antimonu ve strusce jen 2 %. Schema výroby antimonu cyklonovým tavením je na obr. 3.21. Technologie představuje značně výkonnější a výhodnější výrobu antimonu než dosavadní výrobní pochod.

Při výskytu antimonových koncentrátů, obsahujících stříbro a zlato, je výhodné zpracovávat je v cyklonové peci odděleně, aby se ušlechtilé kovy převedly do kamínku. Takto produkovaný kamínek se pak zpracovává na slitinu s vyšším obsahem ušlechtilých kovů, z níž se rafinací drahé kovy získávají.

K redukčnímu tavení se používají hlavně nístějové a krátké bubnové pece. Ověřuje se i používání pecí elektrických. Do vsázky se přidává 8 až 12 % prachového dřevěného uhlí, mletého antracitu nebo prachového koksu a 3 až 5 % uhlíčitanu sodného, který vytvoří na povrchu lázně lehkotavitelnou strusku, chránící vyredukovaný kov před oxidací. Pro redukcí v krátké bubnové peci, používané též u nás v ZSNP v závodě ve Vajskové, je třeba vsázku paletizovat. Potřebná teplota v peci je asi 900 °C; vyšší teplota sice urychluje redukcí, ale zvětšuje i ztráty kovu. Odpich tavby musí být proveden tak, aby z pece vytékala zároveň s kovem i struska. Tím se zabrání styku kovu se vzduchem a nežádoucí oxidací. Kov chladne pod struskou i v odlévací formě. Získaný surový antimon má čistotu podle složení redukovaného oxidu 90 až 99 % Sb. Zbytek tvoří olovo, arsen, železo, měď. Přímý výtěžek je 75 % antimonu, do strusky přejde asi 5 %, spalinami se strhává a ve filtrech za-

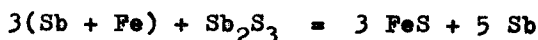


Obr.3.21. Technologické schéma výroby antimonu ze sulfidických koncentrátů za použití tavení v cyklonové peci

chycuje asi 17 % Sb. Struska, která obsahuje 15 až 25 % antimonu, se vrací do cyklonové pece. Úlety se vrací zpět do redukce.

2. Rafinace surového antimonu

Surový antimon obsahuje síru, železo, arsen, měď, olovo, nikl, stříbro a zlato. Olovo se většinou z antimonu neodstraňuje. Železo a část mědi lze odstranit přidávkou sulfidu antimonitého podle rovnice

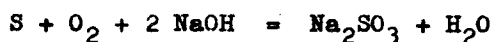


nebo při nedostatku jakostního sulfidu antimonitého síranem sodným a uhlíkem podle rovnice:



Arsen se odstraňuje oxidační rafinací tavením s hydroxidem, popř. s uhličitánem sodným.

Síra se odstraní alkáliemi při rafinaci arsenu podle rovnice



Elektropozitivnější nečistoty - měď, nikl, zlato a stříbro se dají odstranit jen elektrolytickou rafinací. Elektrolytem je fluorid antimonitý v roztoku kyseliny sírové a fluorovodíkové. Při hustotě proudu 100 A m^{-2} vzniká krystalická sra-

ženina s hladkým povrchem.

Nečistoty z anodové slitiny (zejména Pb, Ag, Au, část Cu, Fe, Ni) přecházejí jednak do kalu, dále se rozpouštějí v elektrolytu a částečně přecházejí do katodového kovu. Anodové kaly s obsahem ušlechtilých kovů se dále zpracovávají, aby se kovy získaly ve formě slitiny vhodného složení. Použitý elektrolyt se podrobuje rafinaci a filtraci na kalolisu a vrací se zpět do pochodu.

Elektrolytický antimon je velmi čistý a dosahuje čistoty až 99,9 %.

3.1.6. Mangan

Výrobní suroviny

Nejdůležitější surovinou pro výrobu manganu jsou oxidické rudy, především pyroluzit neboli burel MnO_2 , dále rudy uhličitanové a silikátové. Velmi často doprovází mangan železné rudy.

3.1.6.1. Výrobní způsoby

Pro potřeby ocelářství se vyrábí feromangan, silikomangan a další feroslitiny a pro legování slitin neželezných kovů se vyrábí elektrolytický mangan.

1. Výroba feromanganu

spadá spíše do výroby surového železa. Feromangan se vyrábí z oxidických rud, obsahujících mangan i železo, pyrometalurgicky ve vysokých nebo elektrických obouhlohových pecích. Oxidy manganu přecházejí za vyšších teplot snadno z vyšších na nižší. Oxid manganatý, který je dále termicky neštěpitelný, se za přítomnosti vhodného redukovačů redukuje na kovový mangan podle rovnice:



Nepřímá redukce oxidem uhelnatým není možná. Redukce MnO uhlíkem je reakcí endotermickou a může proto probíhat pouze při vysokých teplotách nad 1 420 °C. Redukce FeO uhlíkem probíhá při mnohem nižších teplotách, železo se tedy vyredukovává dříve a snadněji než mangan. Vyredukováné železo pak v sobě rozpouští vyredukováný mangan a ulehčuje tak celkovou redukci manganu.

Redukce MnO uhlíkem je doprovázena reakcí:



Tato reakce probíhá snadněji než redukce na kovový mangan, proto se bude při redukci manganových rud uhlíkem tvořit karbid manganu, popř. směs karbidů železa a manganu. Získá se tedy feromangan s 5 až 7 % uhlíku.

2. Elektrolytická výroba manganu

Při elektrolytické výrobě manganu se zpracovávají rudy s 5 až 20 % Mn, obsahující mangan ve dvojmocné nebo čtyřmocné formě. Ruda se čtyřmocným manganem se drtí, mísí s 10 % koksu a praží v rotačních pecích v redukční atmosféře při teplotách 850 až 1 050 °C. Redukčním pražením se převede mangan na oxid manganatý, rozpustný ve zředěné kyselině sírové a železo se převede na Fe_3O_4 , který je za stejných podmínek nerozpustný.

Pražená ruda, nebo rudy s dvojmocným manganem se vyluhují zředěnou kyselinou sírovou nebo vyčerpaným elektrolytem z elektrolýzy manganu. Při vyluhování přechází do roztoku mangan a část železa i ostatních kovů. Železo společně s fosforem a arsenem se odstraní z roztoku neutralizací, měď, nikl a kobalt, které jsou při elektrolýze obzvláště škodlivé, se vysrážejí sirovodíkem nebo sulfidem amonným. Upravený roztok je elektrolytem při elektrolýze s diafragmou, oddělující katodový prostor od anodového, aby volná kyselina sírová, tvořící se na anodě, nerozpouštěla zpětně na katodě vyloučený mangan. Anodami jsou desky z tvrdého olova a katodami leštěné desky z nerezavějící oceli. Vyloučený mangan se odlupuje po pasivaci v roztoku dvojhromanu z katod, a protože obsahuje vodík, přetavuje se ve vakuu. Elektrolytický mangan je velmi čistý s obsahem 99,94 až 99,97 % Mn. Tímto způsobem se vyrábí elektrolytický mangan v Kovohutích n.p. Krompachy z dovážených surovin.

3.1.7. Vanad

Výrobní suroviny

Nejdůležitější surovinou, obsahující vanad, jsou tzv. titanomagnetity s obsahem V_2O_5 od 0,1 do 2 %. Dále je vanad obsažen v minerálu patronit - V_2S_5 , v komplexních mědnato-olovnato-zinkových rudách a v uranových rudách, při jejichž zpracování se získává vanad jako vedlejší produkt. Důležitým zdrojem vanadu jsou zbytky po zpracování některých druhů ropy (např. ve Venezuele). Možnou surovinou pro získávání vanadu jsou i meziprodukty při zpracování některých druhů bauxitu.

3.1.7.1. Výrobní způsoby

Nejvíce vanadu se získává při zpracování titanomagnetitů. Většina v nich obsaženého vanadu přechází do surového železa a pak do ocelářských strusek. Zkujňováním surového železa kyslíkem se získávají strusky s obsahem 10 až 25 % V_2O_5 . V závodech na výrobu oxidu vanadičného se tyto strusky nejdříve drtí a po oddělení kovového železa melou v oběhových mlýnících na zrnitost kolem 0,1 mm.

Vanad, obsažený ve strusce v trojmocné formě, se převádí na rozpustný vanadičnan oxidačním pražením s alkalickými solemi, většinou uhličitanem sodným. Praží se buď sypká vsázka v etážových pecích, nebo peletizovaná vsázka v rotačních pecích. Zpracování peletizované směsi strusky a uhličitanu sodného v rotační peci se používá při výrobě V_2O_5 v ČSSR v Kovohutích, n.p. Mníšek pod Brdy.

Vsázka se praží při teplotě 800 až 820 °C v atmosféře obsahující nad 7 % kyslíku po dobu dvou až tří hodin. V první fázi oxidačního pražení dochází k oxidaci spinelové sloučeniny vanadu. Vzniklý oxid vanadičný reaguje s uhličitanem sodným. Metavanadičnan sodný se z pražence vyluhuje vodou v několika stupních.

Z vyluhu se získává srážením kyselinou sírovou - okyselením roztoků na pH 2,6 až 2,8 za přítomnosti síranu amonného při teplotě 95 °C - polyvanadičnan amonný. Přísávek síranu amonného snižuje obsah alkálií v konečném produktu.

Sraženina polyvanadičnanu amonného se suší, kalcinuje a taví při teplotě 700 °C na tavený oxid vanadičný. Tavenina se odlévá na ohlazený rotující talíř, čímž se oxid získá v šupinaté formě, vhodné pro aluminotermickou výrobu ferovanadu.

Pro legování ocelí se vyrábí běžným aluminotermickým pochodem ferovanad s ob-

sahem 60 až 80 % vanadu. Pro legování slitin hliníku a titanu se vyrábějí předslitiny Al - V s obsahem 40 až 85 % vanadu.

Kovový vanad se vyrábí chlorací oxidu V_2O_5 a redukcí chloridu hořčíkem. Tímto způsobem je možno vyrobit práškový kov nebo houbu čistoty přes 99,9 %, která se lisuje a přetavuje ve vakuu, popřípadě v ochranné atmosféře argonu nebo helia.

3.1.8. Rtuť

Výrobní suroviny

V ryzím stavu se vyskytuje rtuť v přírodě velmi vzácně. Získává se skoro výhradně z rud obsahujících minerál rumělku, cinabarit, což je sulfid rtuťnatý HgS a v ČSSR z tetraedritového koncentrátu. Čistá rumělka obsahuje teoreticky 86,21% Hg , bývá však značně znečištěna jalovinou a obsahuje často arsenové a antimonové minerály a pyrit. Těžená ruda obsahuje dnes nejvýše 8 % Hg , dobývají se však také rudy s obsahem jen 0,3 % rtuti.

Již ve starověku se vyráběla rtuť ve španělském Almadenu, kde jsou nejstarší a nejbohatší rtuťové doly na světě (6 až 8 % rtuti v rudě), v nichž se těží cinabarit dodnes. Z evropských nalezišť mají dnes význam ještě doly v Istrii v SFRJ (kevnatost rudy kolem 0,3 %) a v Itálii. Důležitá jsou ložiska rud rtuti v SSSR (Nikitovka). V ČSSR se rtuť získává zpracováním tetraedritových koncentrátů v Rudňanech na Slovensku. Světová výroba rtuti je v posledních letech kolem 10 000 t ročně, z toho v socialistických státech 30 %.

3.1.8.1. Výrobní způsoby a zařízení

Rtuť se vyrábí většinou jen suchou cestou. Dá se získat nejnázne ze všech kovů přímo z rudy, jednoduchým pražením za přístupu vzduchu a kondenzací rtuťových par.

1. Pražení

Rumělka se při oxidačním pražení rozkládá při teplotách nad 450 °C podle rovnice



na kovovou rtuť v párách a oxid siřičitý. Přechnodně se tvoří oxid rtuťnatý HgO , který se však při teplotách pražení ihned rozkládá. Rudy se praží v různých typech pecí, většinou s nepřetržitým provozem. Kusová ruda se zpracovává v šachtové peci, jemné zrnité rudy v rotačních bubnových nebo etážových pecích, jak je tomu i v ČSSR.

2. Kondenzace rtuťových par

Plyny vystupující z pražících pecí mají podle typu pece teplotu 120 až 250 °C. Vedou se do trubkového kondenzačního zařízení. Kondenzace rtuťových par je nejobtížnější částí výroby rtuti, protože je rozhodující pro dosažení nejehospodárnější výroby.

Kondenzace začíná po dosažení rosného bodu rtuti. Kvantitativní z kondenzování rtuti není možné, protože rtuť má i při nízké teplotě značný tlak par. Větší zředění rtuťových par snižuje rosný bod, a proto je menší možnost, že se budou tvořit velké kapky rtuti. Přítomnost prachu a dehtu srážení urychluje.

Destilační produkty se vylučují současně se rtutí a tvoří rtuťovou čern, tzv.

"štopu". Také cizí látky v plynech mohou znečistit rtuť tak, že se špatně slévá a zůstává jako prachová rtuťová čern. Ztráty při výrobě rtuti jsou až 5 % i při dobrém provozu.

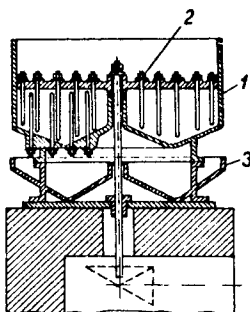
Ke kondenzaci rtuťových par se dnes používají téměř výhradně troubové kondenzátory. Chladicí plochy mají být dimenzovány tak, aby teplota výstupních plynů byla jen o málo větší než vnější teplota vzduchu. Požadavky na materiál kondenzátorů jsou značné: nesmí pohlcovat rtuťové páry, musí být odolný proti rtuti, kyselým parám i kondenzátům a má být dobrým vodičem tepla. Nejnovější kondenzátory jsou z vertikálních trubek, které jsou zapojeny vedle sebe. Před kondenzačním zařízením jsou prachové komory, které mají skloněné dno, aby rtuť mohla stékat. Nakonec se plyny čistí ve skrubrech. Aby se zlepšila výtěžnost rtuti a snížil obsah rtuti v odpadních plynech, provádí se mokré praní odpadních plynů ve skrubrech.

3. Zpracování rtuťové černě

Aby se odstranily nečistoty z kapiček rtuti, přisazuje se pálené vápno, které odstraňuje vlhkost a vytváří směs, ve které se slévají jednotlivé kapičky rtuti dohromady a vytékají při hnětení v Čermákově lisu (obr.3.22). Při otáčení míšidla rtuť splývá a vytéká otvory ve dně mísy do připravené nádoby. Shromažďuje se v železném kotli s vypouštěcím kohoutem ve spodní části. Nečistoty plavou na povrchu a čistá rtuť se vypouští do bezešvých ocelových lahví, v nichž se expeduje (obsah 1 láhve je běžně 34,6 kg).

4. Rafinace rtuti

Rtuť vyrobená sublimací je velmi čistá. Má nejvýše 0,1 % nečistot a proto se rafinuje jen pro určité účely. Nejčastěji obsahuje olovo a zinek, které se odstraní oxidací praním ve zředěné kyselině dusičné. Rtuť se nechá téci jemným proudem z větší výšky do kyseliny. Tento způsob čištění je obvyklý v laboratořích. Rtuť se rafinuje také opakovanou destilací.



Obr.3.22. Čermákovův lis na rtuť

1-těleso lisu;
2-míchadlo;
3-mísa

3.1.9. Ušlechtilé kovy

3.1.9.1. Stříbro

Výrobní suroviny

Ve starověku se těžilo stříbro hlavně ve Španělsku a Řecku. U nás se těžilo stříbro v Příbrami od roku 753, ve Stříbře od roku 1131 a v Kutné Hoře od roku 1240; na Slovensku pak v Banské Štiavnici. Stříbrné rudy v pravém slova smyslu jsou méně běžné. Z nich se ve světovém měřítku získává pouze asi 20 % stříbra. Významnějším zdrojem stříbra jsou však rudy jiných kovů, které obsahují stříbro. Z vedlejších produktů při zpracování těchto kovů se pak stříbro, někdy spolu se zlatem, získává. Největší množství stříbra se získává při zpracování olověných zinkových a zinkoolověných rud a koncentrátů (asi 45 %), dále při zpracování měďnato-niklových rud a koncentrátů (asi 18 %). V poslední době se získává stříbro i využíváním druhotných surovin, jako jsou odpady z výroby a zpracování fotogra-

fického materiálu (filmy, fotografické papíry, ustalovače atd.).

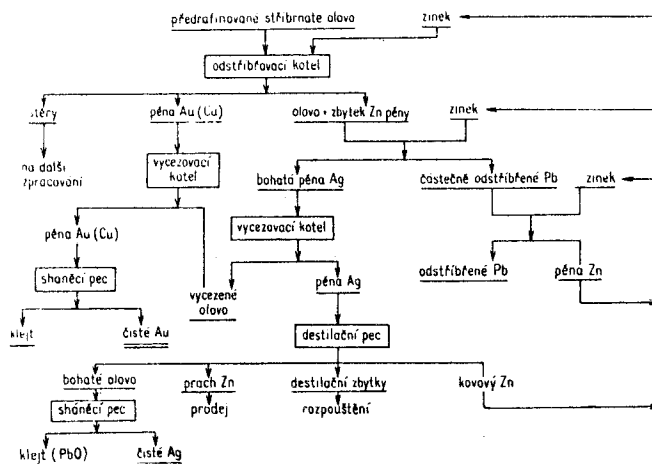
3.1.9.1.1. Výrobní způsoby

Z bohatých a středně behatých rud se stříbro koncentruje při žárovém zpracování do olova nebo do mědi. Neobsahuje-li ruda dostatečné množství jednoho nebo druhého kovu, pracuje se mokrou cestou, nebo se různé metody kombinují.

1. Žárová výroba stříbra

Při zpracování rud a koncentrátů (Pb, Pb-Zn, Cu, Cu-Ni), obsahujících stříbro se tento průvodní kov dostává až do surového kovu (Pb, Cu), z něhož se při jeho rafinaci získává. Ze surového olova se může získat parkesováním, popř. při elektrolýze olova. Při elektrolytické rafinaci mědi přechází stříbro do anodových kalů, z nichž se získává zvláštními technologickými postupy. Stříbro se získává i v ČSSR při výrobě mědi v Kovohutích Krompachy a v Kovohutích Příbram při výrobě olova. Získané stříbro se rafinuje.

Při rafinaci surového olova se po odmědění a odstranění arsenu, antimonu a cínu používá nyní pro extrakci stříbra Parkesův postup (obr.3.23). Princip metody je založen na tvorbě intermetalických sloučenin stříbra (i zlata) se zinkem. Vzniklé sloučeniny mají vyšší teplotu tavení a menší hustotu než olovo, takže vyplavou na povrch lázně. Přidáním zinku do olova s obsahem stříbra vznikne zinečnatostříbrná pěna, obsahující i určité množství olova. Zbylá tavenina rozpouští v sobě část zinku, který se dodatečně odstraňuje.



Obr.3.23. Získávání stříbra ze surového olova Parkesovým pochodem

Do olova, zahřátého na teplotu asi 500°C se přidává kovový zinek ve třech až čtyřech dávkách, v množství podle obsahu stříbra v olovu - 1,2 až 2,5 % hmotnosti olova. Zinek se zamíchá do taveniny. Ochlazením asi na 350°C se vyloučí pěna, která se sbírá ručně železnými dírkovanými sběračkami. První malá přísada zin-

ku (asi 0,6 %) nasytí olovo a váže zbytek mědi, kobaltu a niklu, popř. přítomné zlato a platinu, ale v podstatě žádné stříbro. Po stažení první pěny se olovo opět zahřeje a přidá se druhá, větší dávka zinku, kterou se pohltí podstatná část stříbra. Třetí, popř. čtvrtá část zinku váže na sebe zbytek stříbra a dává pěny chudší, které se používají vedle čistého zinku jako vratné přísady při dalších vsázkách.

Přebytečné, mechanicky vázané olovo v pěnách se odstraňuje buď vycezováním při teplotě asi 600 °C, nebo lisováním Hewardovým lisem. Vylisovaná pěna obsahuje 5 až 7 % stříbra a podrobuje se destilačnímu zahřívání v grafitových retortách. Tím se oddestiluje zinek, který se částečně zachytí v kondenzační předloze, takže skutečná spotřeba zinku je menší (max. 1 % hmotnosti vsázky). V SSSR se uplatnil pro destilování zinku elektrotermický pochod. Zbylá stříbrná slitina o obsahu až 55 % stříbra se zpracuje sháněním.

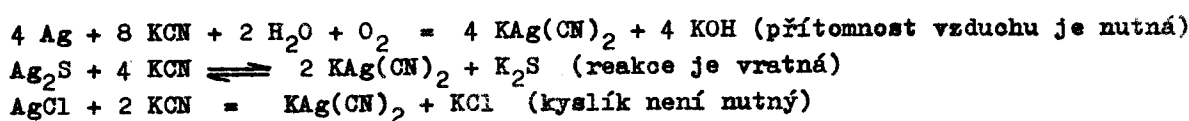
Při shánění se olovo oxiduje dmýcháním vzduchu na oxid, tzv. klejt, kdežto stříbro a zlato zůstanou beze změny v tavenině. Shánění probíhá v nístějové peci při teplotě 1000 až 1100 °C. Získá se surové stříbro, které se musí rafinovat. Klejt neobsahuje zpočátku žádné stříbro, postupně se však stříbrem obohacuje a redukuje se zpět na olovo (se stříbrem).

Při elektrolytické rafinaci mědi se vzniklé kaly odměňují, popř. se z nich získávají selen a telur a zbytek s obsahem ušlechtilých kovů se zpracovává v olovářské huti převedením ušlechtilých kovů do olova.

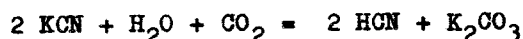
2. Hydrometalurgická výroba stříbra

Stříbro je možno vyrábět též amalgamací a kyanidováním. Amalgamací, která využívá vlastnosti rtuti tvořit s kovy slitiny, z nichž se později rtuť vypudí zahřátím a destilací, se dnes již stříbro nevyrábí.

Kyanidování - vyluhování zředěným roztokem kyanidu draselného nebo sodného lze použít na všechny stříbrné rudy, které obsahují stříbro jako kov, chlorid nebo sulfid. Vyluhování probíhá obtížněji než u zlata, protože stříbro a jeho sloučeniny se rozpouštějí značně hůře než zlato. Proto musí být rudy dokonale rozemlety. Tohoto způsobu však nelze použít při zpracování rud, které obsahují mnoho arsemu, antimonu a mědi. Při vyluhování kyanidem probíhají tyto reakce:



Působením vzduchu a oxidu uhličitého se kyanid rozkládá za vzniku jedovatého kyanovodíku, který uniká:



Tomu lze zabránit malou přísadou vápna.

Z roztoku kyanidu se stříbro získává cementací zinkem (v podobě prachu nebo hoblinek) nebo se zachycuje sorpcí na aktivním uhlí.

3. Rafinace stříbra

Po shánění obsahuje stříbro asi 99 % Ag, zbytek tvoří olovo a měď. Suchou cestou se stříbro rafinuje dvojím oxidačním tavením, kdy se oxiduje a odstraní olovo. Při první rafinaci se přidá do roztaveného stříbra malé množství olova, čímž se odstraní i poslední zbytek mědi a jiných nečistot. Na konci druhé rafinace se

stříbro desoxiduje dřevěným uhlím a tavenina se odlévá do forem, nebo granuluje litím do vody. Rafinací se získá stříbro čistoty 99,9 %.

Elektrolyticky se stříbro rafinuje hlavně tehdy, obsahuje-li zlato nebo platinu. Jako elektrolytu se používá 1procentního až 3procentního roztoku dusičnanu stříbrného okyseleného 0,5 až 1 % volné kyseliny dusičné. Katodou je stříbrný plech. Anody jsou zavššeny v plátěných sáčcích, v nichž se zachycují kaly zlata, platiny, jiných ušlechtilých kovů a zbytky anod. Stříbro se vylučuje na katodě v podobě jehlicových krystalů, které se stále odlamují dřevěnými lištami.

3.1.9.2. Zlato

Ryzost zlata se udává stejně jako u stříbra v tisícinách (promile) nebo podle starého způsobu v karátech (karát byla původně zlatnická hmotnostní jednotka). Čisté zlato odpovídá ryzosti 24 karátů, takže 1 karát ryzosti je $41,66^{\circ}/\text{oo}$. Nejběžnější šperkové zlato má 14 karátů, což je $583,33^{\circ}/\text{oo}$. Jakost ryzího zlata je u nás určena ČSN 42 3801.

Výrobní suroviny

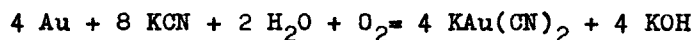
V přírodě se zlato vyskytuje jako ryzí kov nebo ve formě monometalických nebo polymetalických teluridů. V těžitelném množství se vyskytuje jen na málo místech zemského povrchu. Těží se z primárních ložisek, nejčastěji z křemenných žil v podobě jemného prachu, zrn, drátků, plíšků a ze sekundárních náplavů vzniklých větráním těchto hornin. Hornické dobývání je hospodářsky únosné od obsahu 5 g zlata na tunu horniny. Náplavy je možno zpracovat moderními způsoby i při obsazích menších než $0,5 \text{ g t}^{-1}$. Zlato doprovází některé rudy měděné, olověné, zinkové, anti-monové, popř. i jiné, při jejich zpracování se získává zlato jako vedlejší produkt. Tak je tomu i u nás.

3.1.9.2.1. Výrobní způsoby

Sulfidické rudy s obsahem zlata se zpracují na příslušný surový kov (Cu, Pb) a při jeho rafinaci se zlato oddělí. Ostatní zlatonosné horniny s nízkým obsahem zlata se dnes zpracovávají převážně kyanidováním. Amalgační způsob se ani u zlata již nepoužívá.

1. Kyanidování

Je to nejdůležitější a provozně výhodná metoda, pracující s vysokými výtěžky. Zlato se rozpouští podobně jako stříbro slabým roztokem kyanidu draselného nebo sodného s přísádkem vápna.



Přítomnost vzduchu je nezbytná. Průběh vyluhování závisí na velikosti zrna rudy. Zbytky se vypírají dekantací a filtrují se na filtračních lísech. čimž se oddělují od výluhů.

Z kyanidového roztoku se zlato sráží cementací podobně jako u stříbra hlavně zinkovými hoblinami nebo prachem:



Používá se též sorpce na aktivním uhlí a na různých typech ionexů a extrakčních činidel.

2. Afinace ušlechtilých kovů

Účelem afinace ušlechtilých kovů je zbavit je příměsí a oddělit jeden kov od druhého. Starší způsob afinace zlata a stříbra je založen na rozpustnosti stříbra v kyselině dusičné a odolnosti zlata proti této kyselině. Aby dělení bylo úspěšné, má slitina obsahovat více stříbra než zlata. Nejčastější poměr je 3 : 1, a proto se tento způsob nazývá kvartace. Před zpracováním se slitina granuluje a rozpouští v zahříváných porcelánových nádobách. Stříbro a neušlechtilé kovy se rozpouštějí a zlato zůstává na dně nádoby jako hnědočerný prášek. Roztok se slévá a usazenina se znovu vyluhuje. Po několikerém rozpouštění se získá zlato čistoty 99,6 až 99,98‰ obsahující platinové kovy. Z roztoku se získá stříbro cementací mědi. Nedostatkem tohoto způsobu je dlouhotrvající rozpouštění, velká spotřeba kyseliny a neúplné rozdělení kovů.

Nejpoužívanějším a nejdokonalejším způsobem je afinace elektrolytická. Slitiny s převládajícím obsahem stříbra se elektrolyzují ve dvou stupních. Nejprve se elektrolyticky získá na katodě čisté stříbro a zlato přechází do kalu. Kal se přetaví a znovu se elektrolyticky rozpouští ve druhé vaně. Na katodách se pak vylučuje čisté zlato. Jako elektrolytu se při této druhé rafinaci používá 7procentního až 10procentního chloridu zlatitého, okyseleného kyselinou chlorovodíkovou, při teplotě 55 až 65°C. Anody tvoří obdélníkové desky zpracovávaného zlata. Katody jsou z vlnitého zlatého plechu, na nichž se vylučuje zlato v hutné a souvislé vrstvě. Stříbro přechází při rozpouštění anod do kalu jako chlorid.

Elektrolyt se musí pravidelně vyměňovat. Obsahuje zlato, platinu, platinové kovy a měď, které se anodicky rozpouštějí spolu se zlatem, ale na katodě se nevylučují. Při regeneraci elektrolytu se vysráží především platina chloridem amonným podle rovnice:



Z promyté sraženiny chloroplaticitanu se získá žháním prášková platina (platinová houba).

3.1.9.2. Platina a platinové kovy

Výrobní suroviny

Tak zvaná ryzí přírodní platina obsahuje 70 až 80 % Pt, dále ostatní platinové kovy a často ještě železo a nikl. Platina se vyskytuje v prvotních nalezištích, z nichž nejdůležitější jsou v JAR nebo SSSR na Urale, dále pak v druhotných nalezištích - rýžovištích. Za spodní hranici rentabilní těžby se považuje obsah 4,5 g platiny na tunu horniny, při použití mechanizace je však rentabilní zpracovávat i písky, obsahující 1 g Pt na tunu horniny a staré odvaly.

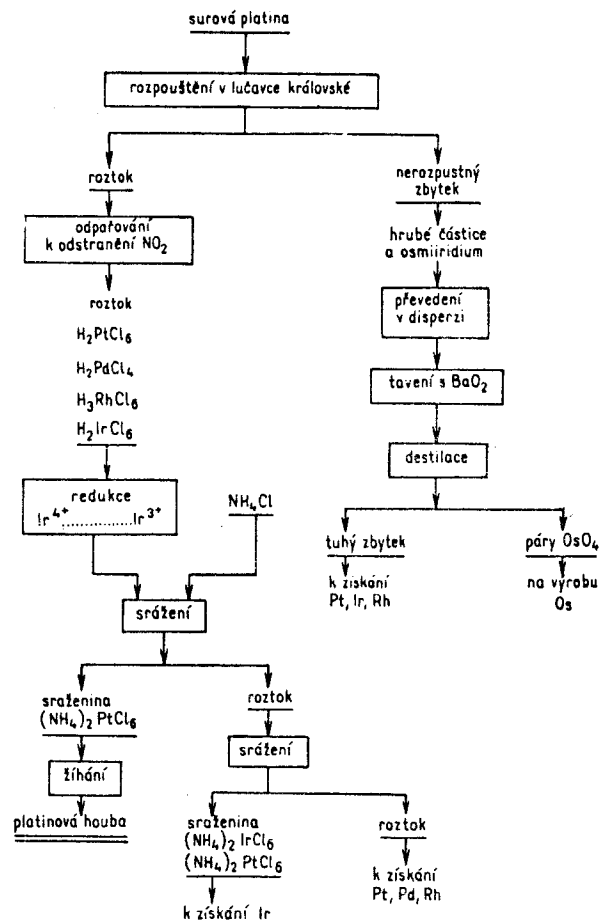
Platina provází v rudách jiné kovy; rozšířené je její získávání ze sulfidických Cu-Ni koncentrátů. Při dělení mědi a niklu pomalým ohlazením mědiniklového kamínku se vytvoří kovový podíl, který se odděluje magnetickou separací před flotací sulfidů. V této frakci se koncentruje platina i zlato, kdežto stříbro postupuje ve formě sulfidu do měděného koncentrátu. Metalická frakce, obsahující asi 84 % Ni, 15 % Cu, zlato a platinové kovy, se dále zpracovává speciálním postupem.

3.1.9.3.1. Výrobní způsoby

Přírodní platina obsahuje asi 20 až 30 % příměsí - železa, mědi, niklu, zlata, stříbra, platinových kovů a hlušiny. Proto se surová platina dále čistí, aby se získal kov dostatečné ryzosti a aby se zároveň oddělily kovy skupiny platiny, z nichž některé jsou mnohem cennější než platina. Afinace žárovou cestou se dnes používá jen výjimečně při zpracování odpadů platiny již jednou afinované nebo k získání nejčistší platiny. Žárovou cestou se totiž nedá ze surové platiny odstranit rhodium a iridium. Veškerá surová platina - z prvotních i druhotných nalezišť se dnes zpracovává afinací mokrou cestou. Nejenže se tímto způsobem získá platina velmi čistá, ale oddělí se všechny ostatní kovy včetně kovů platinových. Postup při afinaci surové platiny a oddělování jednotlivých platinových kovů je na obr. 3.24.

Pro dělení kovů skupiny platiny se nyní uplatňují nové metody jako použití iontoměníčů a kapalinová extrakce, které umožňují zjednodušení způsobů dělení, zvýšení výtěžnosti a čistoty jednotlivých produktů.

K fyzikálním účelům se vyžaduje platina čistoty 99,99 až 99,999 %. Získá se z technické platiny mnohonásobným překrystalováním přes chloroplatičitan amonný nebo sodný.



Obr.3.24. Technologické schéma afinace surové platiny

3.1.10. Křemík

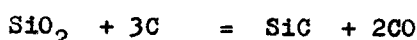
Pro široké technické použití se vyrábí krystalický křemík s obsahem nad 95 % Si a různé druhy ferosilicia s obsahem křemíku 40 - 80 %.

K výrobě křemíku se používá jakostních křemenců s obsahem min. 99,5 % SiO₂ a max. obsahem železa 0,1 %. Křemík, jakož i ferosilicium se vyrábějí redukcí v třífázových elektrodových pecích s příkonem až 30 MVA. Pro redukcí oxidu křemičitého se používá dřevěné uhlí, petrolkoks a dřevěné štěpky. Převážně se pracuje se směsí, na kterou se kladou vysoké požadavky. Redukční prostředky musí být vysoce reaktivní, mají mít malý obsah škodlivých příměsí (Fe, Ca, Ti, P, S), co nejnižší obsah popele, vysokou pevnost při vysoké teplotě, zvýšený elektrický odpor a vhodné zrnění, při nízké ceně.

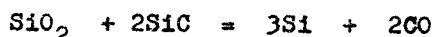
Oxid křemičitý patří mezi obtížně redukovatelné oxidy, jeho redukce probíhá jen při vysokých teplotách podle sumární rovnice



Reakční mechanismus je podstatně složitější, přechodně dochází ke tvorbě suboxidu a karbidu křemíku.



V pásmu teplot nad 1 400°C vzniká redukcí tekutý křemík, který z pece trvale vytéká do pánve.



Při redukcí vzniká velké množství redukčních plynů, které strhávají suboxid křemíku. Nad vrstvou vsázky dochází k jeho oxidaci a vzniku velmi jemného oxidu křemičitého. Jelikož tohoto produktu vzniká 0,5 - 0,7 tuny na 1 tunu křemíku, jsou pece vybaveny vždy dokonalým odprašováním. Odfiltrovaný jemný prach se buď po peletizaci vrací zpět nebo se využívá jako plnidlo, ve výrobě cementu a jiných odvětvích.

Při výrobě ferosilicia se redukuje směs křemenců a drobného železného šrotu.

Spotřeba el.proudu se podle úrovně výroby a velikosti pece pohybuje od 11.500 do 16.500 kWh.t⁻¹ křemíku.

Krystalický křemík se u nás vyrábí v závodě Kovohtě Mníšek na peci se jmenovitým výkonem transformátoru 7 500 kVA. Výrobek se používá v hutnictví neželezných kovů k výrobě siluminů, ve výrobě železa pro legování ocelí.

Velmi čistý křemík, důležitý ve slaboproudé i silnoproudé elektrotechnice (transistory, usměrňovače) se vyrábí odlišnými postupy, uvedenými v kapitole polovodičových prvků.

3.2. Význačné neželezné kovy v ČSSR nevyráběné

Přes vysokou spotřebu některých neželezných kovů např. zinku, cínu se pro nedostatečnou surovinovou základnu tyto kovy u nás nevyrábějí a jejich spotřeba se plně kryje dovozem. V posledních letech v souladu s celosvětovou tendencí využívání chudých a komplexních rud, při současně stoupajících cenách čistých kovů se i v ČSSR uvažuje se zavedením výroby zinku z domácích tzv. kolektivních koncentrátů Cu-Zn-Pb a cínu z Sn-W koncentrátů po jejich rozdělení magnetickou separací na selektivní cínový a wolframový koncentrát.

Vzhledem k tomu, že technologie výroby zinku, cínu i některých dalších kovů jsou z metalurgického hlediska významné, jsou uvedeny v této kapitole.

3.2.1. Zinek

Výrobní suroviny

Převážná část zinku se vyrábí ze sulfidických rud. Nejrozšířenějším minerálem je sferit, blejno zinkové ZnS. Rudy tohoto typu obsahují 2 až 10 % Zn a flotací se upravují na koncentrát se 40 až 60 % Zn. Minerál ZnS je v hornině obvykle doprovázen jednak sulfidy jiných kovů (Pb, Cu, Fe, Cd, Ag), jednak i stopovými prvky, zejména germaniem a indiem. Často se zinek vyrábí z kolektivních koncentrátů Pb-Zn. V ČSSR se připravuje zpracování kolektivních koncentrátů Zn-Pb-Cu, vznikajících kolektivní flotací rud především z oblasti Jeseníků.

Podřadný význam mají rudy oxidické - zinkit ZnO nebo franklinit $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Fe}_3\text{O}_4$, uhličitánové - kalamín uhličitý ZnCO_3 nebo křemičitanové - kalamín křemičitý $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který se vyskytuje též v bezvodé formě.

3.2.1.1. Výrobní způsoby a zařízení k výrobě

Při všech způsobech výroby se zinek převádí na oxid, z něhož se při žárových způsobech vyredukuje zinek a při mokřém způsobu se oxid zinečnatý vyluhuje roztokem kyseliny sírové a z roztoku se zinek vylučuje elektrolyticky.

Pražení zinkových koncentrátů

Pro žárové zpracování je důležité co nejúplněji odstranit síru, protože jejím nedostatečným odpražením se zhorší výtěžnost zinku. Proto se koncentráty, určené k žárovému zpracování, praží při teplotách nad $1\ 000^\circ\text{C}$, kdežto pro hydrometalurgickou výrobu zinku při teplotách do 950°C . Při teplotách nad 900°C dochází ke zvýšené tvorbě feritu $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, který se v redukčním prostředí rozkládá a snadno redukuje, takže při žárovém způsobu nesnižuje výtěžnost zinku. Při vyluhování však vyžaduje extrémní podmínky - vysokou teplotu a zvýšenou koncentraci kyseliny sírové. Za těchto podmínek přechází do roztoku značné množství železa, které je třeba z výluhu odstranit.

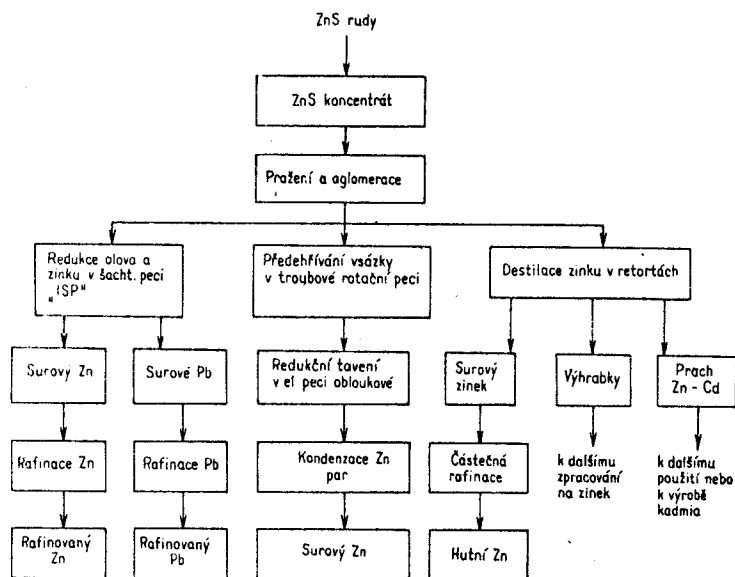
Kadmium, které bývá v zinkovém koncentráte, se při pražení oxiduje na oxid nebo síran. Síran je poměrně stálý a rozkládá se při pražení za vyšších teplot. Při teplotách nad $1\ 000^\circ\text{C}$ začíná tēkat oxid kademnatý a přechází do úletů, kde se koncentruje. Při pražení za nižších teplot zůstává kadmium ve výpražcích.

Způsob pražení koncentrátů závisí na následném postupu výroby zinku. Žárové způsoby vyžadují, aby praženec měl určitou zrnitost, pro což je nejvhodnější pražení na aglomeračním pásu. Obsah síry materiálu, dávkovaného na aglomerační pás, se snižuje přidávkem vratného pražence.

Pro hydrometalurgickou výrobu se dnes používají převážně fluidizační pece, které se stavějí až do výrobnosti 1 000 t vsázky za den. Plyny z fluidizačních pecí obsahují 8 až 10 % oxidu siřičitého a využívá se jich na výrobu kyseliny sírové, elementární síry nebo jiných sloučenin. Praženec z fluidizačních pecí obsahuje 0,1 až 0,2 % sulfidické síry a do 1 % síry síranové. Při pražení sulfidických koncentrátů je výhodné používat vzduchu obohaceného kyslíkem.

3.2.1.2. Žárová výroba zinku

Žárové způsoby výroby zinku jsou založeny na redukci oxidu zinečnatého uhlíkem. Redukce probíhá při teplotách nad 1 000 °C. Protože teplota varu zinku je 906 °C, získávají se redukcí zinkové páry, které se v kondenzátorech mění na tekutý zinek. Poněvadž výroba zinku destilací v retortách již definitivně patří minulosti, nebudeme se popisem technologie ani technologického zařízení zabývat (jsou dostatečně popsány ve starších učebnicích a příručkách). Hlavní pochody žárové výroby zinku jsou přehledně uvedeny na obr. 3.25.



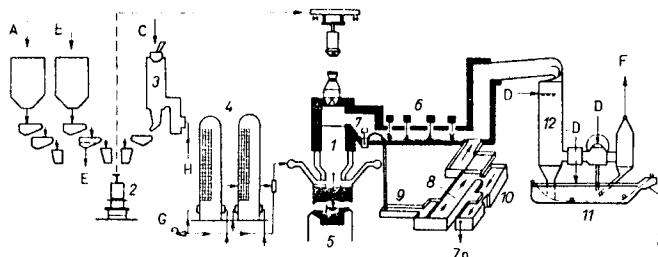
Obr.3.25. Schéma žárových výrob zinku (výroba zinku destilací v retortách se již všude postupně ruší)

1. Výroba zinku ISP pochodem

Začátkem 60.let byly uvedeny do provozu první jednotky, které vyrábějí zinek a olovo novým pochodem, který navrhla a propracovala britská společnost Imperial Smelting Co Ltd. v Avonmouth. Jde o technologii redukčního tavení aglomerátu a jiných druhů surovin, jež obsahují zinek a olovo, ale i měď a další doprovodné prvky tak, že se v jednom pochodu získává surové olovo, do něhož přechází většina mě-

di a ušlechtilých kovů a kondenzací hutní zinek. Metoda získala rychle velkou oblibu a tak bylo na základě této technologie postaveno do roku 1973 12 závodů o celkové výrobnosti 600 000 t zinku a 300 000 t olova ročně. Touto technologií vyrábějí zinek a olovo i závody v PLR, RSR, SFRJ. Pochod byl označen jako ISP.

Šachtová pec typu ISP (obr.3.26.) je hermeticky uzavřená a vsázka, skládající se z aglomerátu a koksu, předehřátého na teplotu asi 800 °C, se sází do pece systémem dvojitých zvonových uzávěrů, zajišťujících hermetické uzavření sazební. Rovněž vzduch, foukaný do pece, se předehřívá na 600 až 800 °C. Aglomerát nemá obsahovat více než 1 % síry. Plyny a zinkové páry odcházejí z pece do kondenzátoru, kde zinkové páry kondenzují pomocí olova, rozstříkovaného míchadly v kondenzačním prostoru. Z kondenzátoru je olovo, v němž je rozpuštěn zkondenzovaný zinek, čerpadlem dopravováno přes vodou ochlazený žlab do rozdělovací vany. Se snižováním teploty klesá i rozpustnost zinku v olovu; zinek tvoří v rozdělovací vaně samostatnou vrstvu a nepřetržitě se odčerpává k rafinaci. Olovo se vrací zpět do kondenzátoru. Teplota olova mezi kondenzátorem a rozdělovací vanou je v rozmezí 450 až 560 °C.



Obr.3.26. Schema zařízení pro výrobu zinku a olova pochodem ISP

A-přísady; B-aglomerát; C-koks; D-voda; E-vratný drobný materiál; F-vyčištěný odpadní plyn; G-vzduch; H-peoní plyn; J-kal;

1-šachtová pec ISP; 2-dávkovací okovy; 3-předehřívání koksu; 4-ohříváče větru; 5-předpecí; 6-kondenzátor; 7-čerpadlo olova; 8-dělení olova a zinku; 9-chladicí a sběrný žlab; 10-sběrná vana zinku; 11-vana pro sběr kalu; 12-čistění plynu s chlazením vodou

Plyny, vystupující z kondenzátoru mají teplotu 450 °C a z množství, které přichází do kondenzátoru, odnášejí asi 5 % zinku. Čistí se ve skrubrech, kde se zinek zachytí v podobě mokrého prachu. Vyčištěný plyn se spaluje a teplo se využívá k předehřívání vzduchu (v Cowperových ohříváčích) a vsázky. Olovo obsažené ve vsázce se vyredukuje a vytéká z nísteje pece spolu se struskou do předpecí, kde se od strusky oddělí. Měď a ušlechtilé kovy přecházejí do olova. Struska obsahuje 7,5 až 10,5 % Zn a v některých závodech se dále zpracovává převalováním v rotačních pecích.

Pec ISP v průřezu 17 m² má roční výrobnost 70 000 až 75 000 t zinku a 30 000 až 35 000 t olova.

Od počátku používání pochodu ISP se uskutečnilo několik významných zlepšení:

- používání i jiných surovin než aglomerátu, např. briket z oxidických materiálů,
- zlepšený způsob kondenzace zinkových par,
- použití vzduchu, obohaceného kyslíkem,

- zavedení vakuové rafinace zinku,
- zvýšení ohřevu větru až na $1\ 000^{\circ}\text{C}$.

2. Rafinace zinku

Hutní - žárově vyrobený zinek obsahuje až 2 % olova, 0,2 % železa a 0,2 % kadmia. Zinek této čistoty je pro řadu účelů nepoužitelný a proto se musí rafinovat, což se provádí dvojí cestou - vycezováním a destilací.

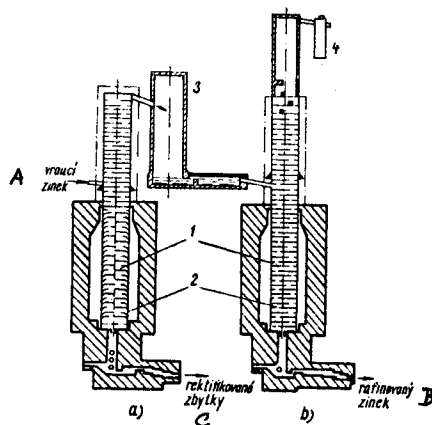
Vycezování se provádí v nístějových pecích o obsazích 30 až 150 t při teplotě 420 až 430°C po dobu 24 až 36 hodin. V zinku zůstane asi 1 % olova. Zbytek olova klesá na dno nístěje, odkud se odčerpává. I rozpustnost železa klesá, a tak zůstává v zinku jen asi 0,03 až 0,05 % Fe. Zbytek železa se vyloučí v tzv. tvrdém zinku v mezivrstvě mezi zinkem a olovem. Tento meziprodukt, obsahující asi 6 % železa, se vrací do výroby zinku. Při této rafinaci zůstává kadmium v zinku. Arsenu a antimonu se zbaví zinek sodíkem v kotlích.

Rafinace destilací využívá rozdílných teplot varu jednotlivých kovů ($\text{Cd } 767^{\circ}\text{C}$, $\text{Zn } 906^{\circ}\text{C}$, $\text{Pb } 1755^{\circ}\text{C}$, $\text{Cu } 2360^{\circ}\text{C}$, $\text{Fe } 3255^{\circ}\text{C}$). Rafinuje se v tzv. rektifikační koloně kde v jednom zařízení probíhá střídavě odpařování a kondenzace. Rafinace je založena na tom, že páry vznikající vypařováním roztoků kovů jsou vždy bohatší na snáze těkající složku. Rektifikační kolona je sloupec na sebe naskládaných korundových talířů. Spodní část kolony se nepřímou vytápí plynem. K rafinaci se používá dvou za sebou postavených rektifikačních kolon (obr.3.27). První z nich, zvaná olověná, odděluje zinek a kadmium od olova, mědi a železa. Páry zinku a kadmia kondenzují ve zvláštním kondenzátoru a přepouštějí se do druhé kolony, zvané kadmiové, jejímiž konečnými produkty jsou zinek čistoty 99,995 % a kadmiový koncentrát o obsahu až 40 % kadmia.

Obr.3.27. Schema rektifikační kolony
a) olověná kolona, b) kadmiová kolona

A-vroucí zinek; B-rafinovaný zinek;
C-rektifikované zbytky;

1-vypařovače; 2-spalovací komory;
3-kondenzátor par zinku a kadmia;
4-kondenzátor par obohacených kadmíem.



Vakuová rafinace zinku se provádí ve speciálních vakuových kotlích s kondenzátory. Používá se jí např. pro rafinaci zinku vyráběného pochodem ISP.

3.2.1.3. Výroba zinku mokrou cestou

Předností mokrého způsobu je výroba velmi čistého zinku (99,99%), který se nemusí dále rafinovat, komplexní využití všech prvků obsažených v surovinách, jejich vysoká výtěžnost (92 až 96%) včetně síry (88%) a možnost vysokého stupně

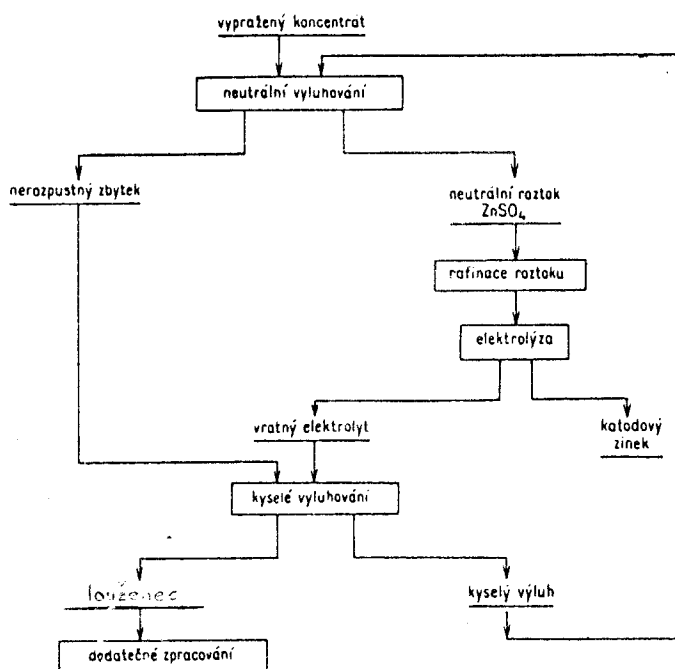
mechanizace a automatizace operací a tím i vysoká produktivita práce a lepší pracovní prostředí. Podstatou tohoto pochodu je vyluhování praženého koncentráту kyselínou sírovou. Zinek se převádí do roztoku a tím se odděluje od hlušiny. Získaný roztok síranu zinečnatého se čistí od příměsí a elektrolyticky se z něho vylučuje zinek za použití nerozpustných olověných anod a hliníkových katod. Dnes se hydrometalurgicky zpracovávají i různé meziprodukty a strusky, v některých případech i za použití extrakčních metod.

Pražení sulfidických zinkových koncentrátů se provádí vesměs ve fluidizační peci, kde se dosahuje stejnoměrné kvality pražence, což je důležité pro další chod výroby.

1. Vyluhování pražence

Oxid zinečnatý přechází při vyluhování pražence kyselínou sírovou do roztoku jako síran: $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$

Praželec obsahuje také oxidy a sulfidy jiných kovů (železa, mědi, kadmia, arsenu, antimonu, kobaltu), které jsou ve zředěné kyselině více nebo méně rozpustné a přecházejí rovněž do roztoku. Všechny tyto kovy by měly na průběh elektrolyzy nepříznivý vliv a musí se proto z roztoku odstranit. Vyluhování probíhá nejčastěji ve dvou stupních (obr.3.28) protiproudě. Praželec postupuje z prvního stupně do druhého, kdežto vratný elektrolyt, který je loužidlem, postupuje z druhého stupně do prvního.



Obr.3.28. Technologické schéma výroby zinku hydrometalurgickým pochodem

V prvním stupni, tzv. neutrálním vyluhování, přejde do výluhu poměrně málo zinku, protože se však roztok neutralizuje, vytvářejí se podmínky pro vyloučení železa, arsenu a antimonu z roztoku. Železo přechází do roztoku jako síran železnatý, který je třeba oxidovat vzduchem nebo burelem, přidávaným na začátku neutrálního vyluhování, na síran železitý:



Protože koncentrace volné kyseliny sírové je v konečném stadiu neutrálního vyluhování malá (pH vyluhu 4,5 až 5), nastává hydrolyza síranu železitého, čímž se železo vyloučí z roztoku jako nerozpustný hydroxid železitý:



Současně nastává hydrolyza sloučenin arsenu a antimonu, které se strhávají hydroxidem železitým do sraženiny.

Ve druhém stupni vyluhování se rozpouští převážná část oxidu zinečnatého v kyselém vratném elektrolytu. Pro zvýšení výtěžnosti zinku se dnes používají jeden až dva další stupně vyluhování nerozpustných zbytků při teplotě 90 až 95°C za přidavku kyseliny sírové. V těchto stupních se vylouží i zinek vázaný ve feritu, čímž současně přechází do roztoku odpovídající množství železa (20 až 30 g l⁻¹). Pro vysrážení železa byly vyvinuty nové postupy, především tzv. jarositový, kdy se železo sráží ve formě dobře filtrovatelné sraženiny za přidavku sedných, draselných nebo amonných solí jako komplexní zásaditý síran železitý, např. NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆ tzv. sodný jarosit, který obsahuje jen asi 1,5 až 3,5 % Zn obsaženého v surovině.

Železo se dá také odstranit i goethitovým pochodem (α - FeOOH), který má proti jarositu výhodu, že má vyšší obsah železa (50 % proti 30 % u jarositu), takže jsou menší problémy s haldováním vznikajícího odpadu. Nejnověji se používá tlakového vylučování železa ve formě hematitu.

Konečný Zn-výluh se odebírá z 1. stupně - neutrálního vyluhování na další rafinaci. Čistění výluhu záleží v postupném vysrážení nečistot ušlechtlejších než zinek, jako mědi, niklu, kobaltu a kaemia cementací práškovým zinkem. V zahraničí se používá plynulé vyluhování pražence, plynulé pochoďy čistění roztoků kontinuální cementací.

Konečný rafinovaný výluh s koncentrací zinku obvykle 100 až 150 g l⁻¹ se čerpá do zásobníků a odtud do elektrolýzy. K dosažení teploty 30 - 35 °C je nutno přiváděný elektrolyt chladit, což se provádí ve výměnících. Výhodné je centrální chlazení elektrolytu.

2. Elektrolytické vylučování zinku

Z vyčištěného roztoku síranu zinečnatého se zinek sráží za použití nerozpustné olověné anody (Pb + 1 % Ag) na hliníkové nebo titanové katody. Podle řady vylučovacích potenciálů by se měl na katodě vylučovat vořík a nikoli zinek. Ve skutečnosti však při dodržení technologických podmínek vzniká na katodě tzv. přepětí vodíku a zinek se vylučuje dříve. Přepětí vodíku na katodě klesá a podmínky elektrolýzy se zhoršují se stoupající teplotou elektrolytu, se zvětšením kyselosti roztoku a se zmenšováním hustoty proudu. Rovněž na katodě s drsným nebo pórovitým povrchem je přepětí vodíku menší.

Katodu tvoří hliníkový plech tloušťky 3 až 5 mm a rozměrů např. 650 a 1000mm. Jeho životnost je 8 až 10 měsíců. Na horním okraji katody jsou nanýtovány dva měděné pásy, které nesou katodu a zároveň přivádějí proud. Aby byly chráněny před účinkem kyseliny sírové a aby se zabránilo přecházení mědi do roztoku, pásy se obalují olověným ebalem a pouze na kontaktní ploše jsou holé. Aby se zinek, usazovaný na katodě, lépe odděloval, natírá se boční hrana katody kyselinovzdorným izolačním nátěrem, nebo se na boční hranu katody nasazují dřevěné, popřípadě pryžové

pásky. Tím se zabrání spojení katodové usazeniny přes hranu katody. Katody se vyjímají z lázně po 24 až 48 hodinách a zinek se oddělí od hliníkové katody v podobě tenkého plechu. Toto oddělování se provádí již většinou mechanicky na speciálních strojích. Katody se očistí a vloží znovu do vany.

Hlavní parametry elektrolýzy:

obsah zinku v elektrolytu	100 až 150 g l ⁻¹
teplota elektrolytu	30 až 35 °C
hustota proudu	300 až 700 A m ⁻²
napětí ve vaně	3,3 až 3,6 V
proudová účinnost	85 až 95 %
spotřeba el.energie	3 100 a 3 400 kW na 1 t Zn

I v technologii elektrolýzy se provádí soustavný výzkum intenzifikace pochodu. Jak důsledným čištěním elektrolytu, tak i změnou jeho teplot a konečně i reverzací pochodu bude možno pracovat za podstatně vyšších proudových hustot.

Zinkové katody se přetavují nejčastěji v indukčních elektrických pecích o příkonu až 1 600 kW a výkonnosti 15 t h⁻¹ a měrné spotřebě elektrického proudu kolem 100 kW h na 1 t Zn pod vrstvou chloridu amonného. V elektrických pecích vzniká nejmenší ztráta zinku oxidací. Přetavený zinek se odlévá do desek nebo bloků o hmotnosti až 1 000 kg. Čistota elektrolytického zinku po přetavení je 99,97 až 99,99 %.

Při elektrolýze vzniká kal, který obsahuje asi 70 % MnO₂ (burelu), 10 až 14% olova a 2 % zinku. Kalu se používá při vyluhování k oxidaci železa.

3.2.1.4. Zpracování meziproductů, zinkových odpadů a zůstatků

Při výrobě zinku, olova i mědi vznikají některé meziproducty, jako stěry a popely, v nichž zbytek hlavního kovu nebo některého z doprovodných kovů je tak vysoký, že je ekonomicky výhodné tyto kovy získávat.

1. Převalování v rotačních troubových pecích

Touto technologií se zpracovávají zbytky z výroby zinku, jako jsou výhrabky z destilačních retort, kaly z vyluhování zinkového pražence, olovářské strusky ze šachtových pecí s vysokým obsahem zinku a chudé oxidické rudy. Převalováním se získají směsné oxidické prachy. Rotační pece jsou až 95 m dlouhé a zpracují denně až 550 t materiálu. Vytápějí se plynem nebo olejem. V nejteplejším pásmu pece je teplota 1 200 až 1 300 °C. Do vsázky se při převalování přidává 25 až 35 % drobného koksu - jako redukovadlo - a vápenec. Přebytek redukovadla a vápenec udržují materiál v sypkém stavu a zabráňují nalepování vsázky na stěny pece.

Při průchodu materiálu pecí se zinek redukuje a jeho páry se oxidují vzdušným kyslíkem a oxidem uhličitým. ZnO, který uniká z pece s plyny, se po potřebném zohlazení plynů v trubkovém chladiči zachycuje v tkaninových filtrech. Zároveň nastává redukce a vypařování olova a kadmia, jejichž oxidy se zachytí spolu s oxidem zinečnatým. Po odkouření zinku, kadmia a části olova obsahuje výpražek některé cenné složky, jako měď, zlato, stříbro a část olova. Výpražek lze zpracovávat v měďařské huti při tavení na kamínek.

Zachycené prachy obsahují 40 až 65 % Zn, 4 až 8 % Pb, 0,3 až 0,4 % Cd, 0,2 až 0,5 % Cu a mechanicky stržené příměsy. Oxidické prachy se někdy znovu zpracová-

vají v rotační peci, avšak bez přídavku redukovadla. Tento proces se nazývá klinkrování a slouží hlavně k oddělování olova od zinku. Přitom se prachy částečně natavují a sbalují. Zároveň se odstraní chlor, je-li přítomen. Takto upravený oxid zinečnatý nazývaný klinkr se na zinek zpracovává mokrou cestou nebo po úpravě aglomerací nebo peletizací i některou z žárových metod (např. v peci ISP).

2. Zpracovávání kusového odpadu

Kusový odpad se zpracovává přetavováním v ocelových kotlích nebo nístějových pecích. Kotle mají přibližně dvakrát větší hloubku než průměr. Je to důležité pro odstranění olova a železa, které se od zinku oddělují na základě omezené rozpustnosti a rozdílných hustot. Někdy se používá k přetavování dvou kotlů, postavených za sebou, z nichž první je asi 10 cm nad úrovní druhého. Z prvního kotle přetéká tavenina zinku při teplotě asi 500 °C do druhého, kde je teplota co nejnižší. Z druhého kotle se po odstěrování vybírá zinek lžící a odlévá do housek. Zinek, vytavený ze znečištěných odpadů, obsahuje 1 až 1,5 % Pb, 0,07 až 0,15 % Fe.

Tvrdého zinku, získaného při přetavování odpadů, lze použít k výrobě méně jakostní běloby zinkové nebo do vsázky při žárové výrobě. Část zinku je možno získat z tvrdého zinku přímo, vycezováním v nístějové peci se šikmou nístějí. Při vycezování se udržuje teplota kolem 450 °C. Vytavený zinek stéká do kotle.

3. Zpracování zůstatků zinku

Při tavení zinku a zinkových slitin a při pozinkování vznikají stěry a popely. Ty obsahují 30 až 40 % zinku a 2 až 20 % chlóru a tavicích solí v podobě chloridu zinečnatého a amonného. Zůstatky s malým obsahem chlóru (do 2 %) se přidávají do vsázky při žárové výrobě zinku. Stěry s větším obsahem chlóru nejsou vhodné k přímému zpracování na zinek ani žárově, ani mokrou cestou, neboť při úpravě těchto stěrů je nutno odstraňovat chlorid amonný a chlorid zinečnatý. Stěry se vyluhují horkou vodou za současného vhánění vodní páry, která zároveň směs míchá. Vyluhováním přejdou do roztoku chlorid amonný a chlorid zinečnatý, které se zpracovávají v chemickém průmyslu. V jiných případech se chlor odstraní pražením nebo vypíráním odpadu roztokem sody nebo vápna.

3.2.2. Výroba cínu

Výrobní suroviny

V kovové podobě se cín vyskytuje v přírodě jen velmi vzácně. Rozhodujícím minerálem je cínovec (kasiterit) SnO_2 , který se vyskytuje v těžitelných rudách jen na málo místech zemského povrchu buď v primárních nalezištích, nebo v sekundárních náplavech v podobě jemných zrn. Obsah cínu v rudě je velmi malý - max. 1 % a proto se ruda obohacuje gravitačně (náplavové rudy) nebo flotací (rudy z primárních ložisek). Získaný koncentrát obsahuje až 70 % cínu.

Nejdůležitější primární naleziště jsou v Bolívii. Největším sekundárním nalezištěm jsou aluviální náplavy v Asii (v jižní části ČLR, v Malajsii, Indonésii a Thajsku) a ve střední Africe (v Nigérii, Zaire). V těchto státech se těží 98 % světové produkce cínových rud. Zejména Bolívie buduje rozsáhlou výrobu cínu.

U nás se těží kasiterit u Krásna a Horního Slavkova na Karlovarsku a na Cínovci v Krušných horách již od 13. století. Původní bohatá povrchová ložiska byla postupně vyčerpána a tak těžba stále upadala, až byla v minulém století v podsta-

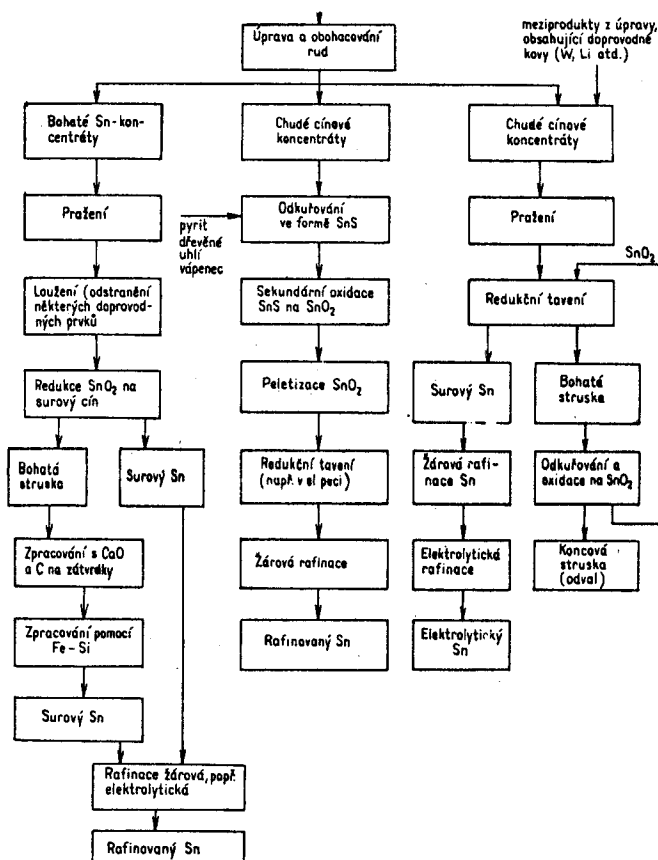
tě zastavena. Po roce 1945 po intenzivním geologickém průzkumu byla obnovena těžba cínwolframové rudy, tentokrát hlubinným těžením. Nyní se připravuje podstatné zvýšení těžby Sn-W rud na Cínovci. Z rud se získávají Sn-W koncentráty, které se budou zpracovávat na cín a wolfram, přičemž lze využít i doprovodných prvků, zejména niobu, tantalů, lithia.

U nás se vyrábí ročně přes 100 t cínu zpracováním výrobního odpadu pocínovaného plechu a vyvíjí se metoda získávání Sn z amortizačního odpadu.

Cín se též vyrábí z meziproduktů jiných průmyslových odvětví např. při rafinaci olova Harrisovým způsobem, z odpadů pocínovaného plechu, z odpadů chemického průmyslu, při zpracování rafinačních odpadů ze slitin mědi, jež obsahují cín (bronzy) atd.

3.2.2.1. Výroba cínu z koncentrátů

Přehled technologií výroby cínu je uveden na obr. 3.29. Cín je pouze o málo ušlechtilější než železo a proto je obtížné oddělit cín od železa v jednom stupni redukce. Proto se redukce cínu provádí ve dvou stupních. V prvním se při nižší teplotě a méně intenzivních redukčních podmínkách oddělí většina cínu od železa, které zůstává převážně ve strusce společně s částí cínu. Získá se část poměrně čistého cínu a cínem bohatá struska (5 až 15 % Sn). Při tzv. sekundárním (struskovém) tavení se při silnějších redukčních podmínkách z této strusky vyredukuje většina cínu, ovšem za cenu značné redukce železa. Vzniká znečištěný cín, tzv. zátvrdky a na cín chudá struska.



Obr.3.29. Technologické schéma výroby cínu

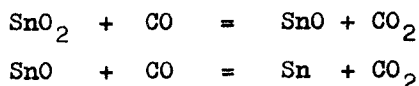
Doprovodné prvky (olovo, měď, bismut, arsen, antimon) jsou snáze redukovatelné než cín, a tím jsou velmi škodlivé. Při vyšším obsahu síry, arsenu a antimonu se tyto prvky částečně odstraňují ještě před redukcí oxidačním pražením. Vyluhováním 15procentní až 20procentní kyselinou chlorovodíkovou se odstraní značná část přítomného železa. Pochod probíhá při teplotě 100 až 135 °C po předchozím pražení, protože oxidy reagují s kyselinou rychleji než sulfidy.

1. Úprava rudy

Oxidačním pražením kasiteritu se při teplotě 600 až 700 °C odstraní síra v podobě oxidu siřičitého, arsen jako těkavý oxid arsenitý a antimon jako oxid antimonitý. Z celkového obsahu síry se odstraní 94 až 98 %. Měď se převádí na síran nebo oxid, rozpustný ve zředěné kyselině chlorovodíkové nebo sírové. Oxid bismutitý je rozpustný v silnější kyselině chlorovodíkové.

2. Redukce kasiteritu

Probíhá při tavení směsi koncentráту, uhlí a struskotvorných přísad oxidem uhelnatým postupně na SnO a Sn:



Část přechodně vznikajícího SnO vytváří s SiO₂ křemičitan cínatý, který je nositelem cínu ve struskách. Přichází-li při vyšších teplotách nezredukovaný kasiterit do styku s tekutou struskou a cínem, dochází též ke vzniku křemičitanu cínatého podle rovnice: $\text{SnO}_2 + \text{Sn} + 2 \text{SiO}_2 = 2 \text{SnSiO}_3$.

Redukce křemičitanu cínatého, vzniklého uvedenými reakcemi, je obtížná a vyžaduje vysokou teplotu a silné redukční podmínky. Při běžném režimu prvního stupně redukce cínu neprobíhá úplně a vzniklý křemičitan váže velké množství cínu v bohaté strusce.

Nepříjemnou zákonitostí redukčního pochodu je, že oxidy doprovodných kovů (Fe, Cu, Pb, Sb, Bi, As) se redukuje snadněji než kasiterit a přecházejí do surového cínu. Wolfram, tantal a niob, obsažené v koncentráту, přecházejí při tavně do strusky a pouze wolfram může při vyšším obsahu vytvářet těžkotavitelné usazeniny.

Redukce cínu z bohatých koncentrátů se nejčastěji provádí v nístějových pecích a nověji též v elektrických. V několika případech se provádí též redukce v krátkých bubnových pecích.

V šachtové peci je redukce účinnější, ale vyredukovaný cín obsahuje i více nečistot než cín vyrobený v nístějových pecích. Aby nenastávala redukce železa, používaly se pouze polovysoké šachtové pece. Přitom je však sazebná horká a ztráty cínu vypařováním jsou vyšší. Ruda pro šachtové pece nesmí být jemnozrná, a proto se prachové koncentráty nejdříve aglomerují, briketují nebo peletizují. Šachtové pece mají čtvercový nebo obdélníkový průřez.

Moderní závody dávají dnes přednost redukcí v nístějové peci, protože získaný cín je čistší a je možno zpracovávat jemné prachové koncentráty. Cín se redukuje přísadou antracitu nebo dobrého černého uhlí, jehož množství se řídí obsahem cínu v koncentráту (30 až 35 % z hmotnosti koncentráту). Nístějové pece na cín mají eliptickou nístěj, která je dole chlazena vzduchem. Nístěj je usazena na tlustém ocelovém roštu a je vyzděna šamotovými tvárnici, na něž se ještě vydu-

sá tenší vrstva křemičitého písku. Vsázka se vlhčí, aby nevznikaly ztráty prachového koncentráту. Teplota v peci dosahuje 1 200 až 1 300°C. Doba tavy je 6 až 12 hodin. Ztráty cínu tákáním jsou menší než u šachtové pece, protože v nístějové peci je na lázni tlustší vrstva tekuté strusky, která chrání cín před spalováním.

3. Zpracování strusky

Zpracování strusky z prvního tavení s obsahem cínu 3 až 12 % se provádí buď redukčním tavením s přídavkem vápna, nebo tavením s ferosiliciem. Tavení s přídavkem vápna probíhá při vysokých teplotách, umožňuje současnou redukci cínu i železa, takže dochází k tvorbě "zátvrdků", t.j. slitin Sn - Fe s obsahem železa až 70 %. Získaný nečistý cín, popřípadě zátvrdky se vracejí k prvnímu tavení. Nověji se zátvrdky zpracovávají v konvertoru spalováním železa na FeO a jeho vázáním do strusky, kdežto cín uniká v parách, oxiduje se na SnO₂ a zachycuje ve filtrech.

Druhá metoda - tavení strusek s ferosiliciem - je založena na omezené rozpustnosti cínu v tavenině FeSi. Ternární systém Fe-Si-Sn vykazuje ve fázovém diagramu velkou oblast, kde cín je ve slitině FeSi nerozpustný. Metoda vyžaduje teplotu nad 1 350°C a značně redukční prostředí. Provádí se především v elektrických pecích tavením strusek s přídavkem 75procentního nebo 90procentního ferosilicia. Při tavení se získá odvalová struska s obsahem 0,3 až 0,5 % Sn, která se oddělí od vrstvy cínu a zreagovaného ferosilicia o složení 50 až 65 % Fe, 18 až 25 % Si a 3 až 5 % Sn. Surový cín společně s cínem z prvního tavení se rafinuje. Při tomto postupu se získává na jednom typu zařízení ve dvou po sobě jdoucích operacích surový cín a odvalová struska.

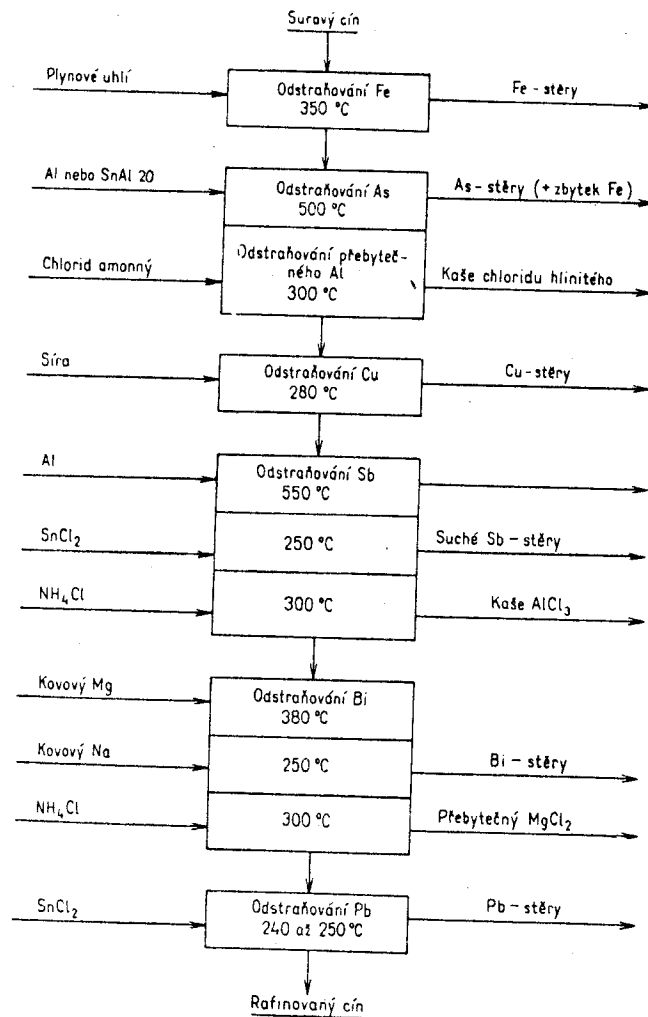
V SSSR se koncentrát taví v elektrické peci v granulované formě v první periodě s přísadou tavidel a redukovađla. Po skončené redukci se odpichuje pouze cín, kdežto struska zůstává v peci. Po několika redukčních tavnách se v druhé periodě taví nahromaděná bohatá struska s ferosiliciem a získá se tak odvalová struska s obsahem 0,3 až 0,5 % Sn. Úlet z elektrické pece v množství 1,5 až 5 % ze vsazené suroviny se zachycuje a v peletizované formě se vrací k tavení. Spotřeba el. proudu je 900 až 1 000 kWh na 1 t koncentráту.

4. Rafinace surového cínu

Surový cín obsahuje 95 až 97 % Sn, a proto se podrobuje žárové nebo elektrolytické rafinaci, popř. kombinaci obou.

Při žárové rafinaci se postupně odstraňuje železo, arsen, měď, antimon, bismut a olovo. Železo a měď se odstraňují přísadou síry a uhlí, arsen, antimon a zbytky železa přísadou hliníku, olovo použitím SnCl₂ a bismut přidáním hořčíku, sodíku, popř. zinku. Operace, prováděné v rafinačním kotli v uvedeném sledu prvků, jsou zdlouhavé (25 až 40 h), vyžadují řadu pomocných surovin a produkují částečně vratné stěry (13 % z obsahu cínu). Při nízkém obsahu některých nečistot v surovém cínu nebo při nižších požadavcích na konečnou čistotu cínu je možné příslušně stupně rafinace vypustit. Schema žárové rafinace cínu je na obr.3.30. Někde se provádí vakuová rafinace, při níž se dokonale odstraní měď, železo, olovo a bismut, méně již však arsen a antimon.

Elektrolytická rafinace se provádí v lázni hydroxido-sulfidické (cíničitanové a sírocíničitanové), fluorokřemičité nebo síranové. Tato rafinace má přednost v tom, že všechny nečistoty přecházejí do jednoho kalu při mnohem vyšší výtěžnosti cínu.



Obr.3.30. Schema žárové rafinace cínu.

Je značně účinnější, takže se získá též čistší cín. Ve srovnání se žárovou rafinací je však mnohem pomalejší. Nejmodernější elektrolýzy vyrábějí elektrolytický cín o čistotě 99,96 % z kresol-sulfonové lázně při teplotě 35 °C pro proudové hustotě 100 Am⁻².

Před elektrolýzou se obvykle odstraňuje železo likvací, přičemž dochází i ke snížení obsahu antimonu a arsenu, které vytvářejí se železem nerozpustné sloučeniny a zůstávají v neroztaveném zbytku. V poslední době se po oddělení železa odstředěním používá vakuová rafinace cínu, při níž se oddělí olovo, arsen, antimon a bismut. Odstředěný cín se přečerpává do vakuové pece, v níž se oddělí olovo a bismut a část arsenu a antimonu. Tekutý cín se přečerpává do rafinačního kotle, v němž se klasickým způsobem oddělí zbytky arsenu, antimonu, veškerá měď a síra. Čistota takto rafinovaného cínu je 99,5 až 99,7 %.

3.2.2.2. Získávání cínu z odpadů.

Jak již bylo uvedeno, v celosvětovém měřítku více než 40 % z veškeré spotřeby cínu připadá na výrobu pocínovaných, tzv. bílých plechů. Z celosvětové roční výroby asi 13 mil.t pocínovaných plechů se z 90 % používá ve výrobě konzervových plechovek, převážně pro potravinářské účely, dále pro výrobky průmyslu barev a laků, průmyslu petrochemického, farmaceutického apod. Vyplývá z toho, že největší

zdroje cínu lze hledat v odpadu pocínovaného plechu jak výrobním, tak i zpracovatelském a dále v odpadu amortizačním.

Zpracování amortizačního odpadu je pro jeho značné znečištění velkým problémem a ve světě se jeho zpracování teprve zavádí. Hlavní surovinovou základnu pro výrobu druhotného cínu tvoří tedy výrobní a strojní odpad pocínovaných ocelových plechů, t.j. nový materiál, skládající se ze zmetkových tabulí plechu, zmetků obalů a prostřihů plechů.

Pro zpracování tohoto odpadu jsou v podstatě dva technologické postupy:

1. Selektivní rozpouštění cínu v alkalických roztocích s následnou nebo současnou elektrolýzou.

2. Převedení cínu působením chlóru na chlorid cíničitý, z něhož se získá cín elektrolýzou nebo cementací, nebo se použije jako výchozí suroviny pro výrobu různých anorganických nebo organických sloučenin.

Nejjednodušší a také nejrozšířenější způsob je získávání cínu z odpadu alkalickým rozpouštěním. Pracuje se buď metodou rozpustných anod, nebo odděleným rozpouštěním a následnou elektrolýzou. První postup je nevýhodný tím, že se cín vylučuje na katodě jako houba, jejíž zpracování na kompaktní cín je zdlouhavé a nákladné a vznikají značné ztráty cínu v kalech. Velice obtížné a s nízkou výtěžností se tímto způsobem zpracovává odpad polakovaného plechu.

V ČSSR je zaveden druhý postup. Odpadem se naplní rotační koše, které se vloží do loužicích lázní. Louží se roztokem, který obsahuje 4 - 6 % NaOH a 1,5 % kyseliny m-nitrobenzensulfonové. Při teplotě roztoku 90 až 92°C se po dvou hodinách dosáhne úplného rozpouštění cínu na podkladovém materiálu. Výluh se filtruje a s obsahem asi 25 g cínu v 1 litru se přečerpává přes protiproudé ohřívачe do elektrolýzéry. Při elektrolýze se používá proudové hustoty 600 Am⁻² při napětí 3,5-4,5 V. Cín vyloučený na katodách se odtavuje v elektrické peci při 350°C a pak se odlévá do bločků. Získaný cín má vysokou čistotu.

Uvedeným postupem zpracovává cínový odpad závod Kovošrot, n.p. Brno. V současné době zpracovává závod kolem 20 000 t pocínovaného odpadu, z něhož získává cca 120 t čistého cínu ročně.

Postupně se ve světě zavádějí pochody získávání cínu i z použitých konzervových obalů. Tento způsob se plánuje i v ČSSR.

3.2.3. Wolfram

Výrobní suroviny

Nejdůležitější wolframové minerály jsou wolframit - podvojný wolframan železato-manganatý a scheelit - wolframan vápenatý. Obě rudy se vyskytují dosti vzácně a jen na málo místech zemského povrchu, často ve spojení s rudami cínovými. Obsah WO₃ v rudách je většinou v rozmezí 0,1 až 0,7 %. U nás se vyskytuje wolframit spolu s cínovcem v Krušných horách v oblasti Cínovce a v oblasti Krásna. Wolframový koncentrát se získává magnetickou separací kolektivního Sn-W koncentrátu.

V roce 1980 se ve světě vytěžilo 39 000 t W v rudách, z toho polovina v socialistických zemích (včetně ČLR).

3.2.3.1. Výrobní způsoby

Rudy mají nízký obsah wolframu, většinou méně než 1 % WO_3 . Hospodárná je výroba z rud s obsahy nad 0,3 % WO_3 . Rudy se snadno obohacují na koncentráty s obsahem 60 až 70 % WO_3 flotací, gravitačním, popř. magnetickým rozduřováním. Takto získaný wolframový koncentrát se ještě buď praží (odstraní se síra nebo arsen), nebo vyluhuje kyselinou sírovou (odstraní se fosfor).

Část koncentrátů se spotřebuje na výrobu ferowolframu nebo sloučenin vhodných k legování ocelí. Ferowolfram se vyrábí elektrotermicky nebo aluminotermicky přímo z wolframového koncentrátu. K výrobě kovového wolframu je nutná čistá kyselina wolframová, z níž se vyrábí redukcí wolframový prášek, který se spéká do kompaktního stavu.

1. Příprava čistého oxidu wolframového

Wolframitový koncentrát se vyluhuje koncentrovaným hydroxidem sodným za varu v kotli nebo v autoklávu, nebo se taví s uhličitanem sodným při teplotě 800 až 900°C a tavenina se vyluhuje horkou vodou.

Ve všech případech přejde rozpustný wolfram sodný do roztoku, kdežto železo a mangan zůstanou jako nerozpustné oxidy, které se odfiltrují. Z nasyceného roztoku wolframan sodný vykryštalizuje nebo se po filtraci při teplotě 80°C vypouští do nádoby s vroucím roztokem koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Tím vznikne žlutá sraženina kyseliny wolframové, která se filtruje a propírá vodou s přísadou kyseliny dusičné.

Soheelit se rozkládá koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, aby se odstranil vápník. Nerozpustná kyselina wolframová zůstává ve zbytku po vyluhování a chlorid vápenatý v roztoku se odfiltruje. Kyselina wolframová se z nerozpustného zbytku vylouží roztokem hydroxidu sodného a získaný roztok wolframanu sodného se zpracuje dále jako u wolframitu.

V obou případech není kyselina wolframová dostatečně čistá, neboť obsahuje železo, alkálie a křemík. Rafinuje se překrystalováním z amoniakálního roztoku přes parawolfram amonný, z něhož se získá kyselina wolframová kyselinou chlorovodíkovou nebo zahříváním na teplotu 250°C. Amoniak vytěká a zbývá kyselina wolframová, z níž se dalším zahříváním získá čistý oxid wolframový.

2. Redukce oxidu wolframového

na práškový wolfram se provádí vodíkem. Získává se kov s 99,6 až 99,8 % W. Redukce probíhá v peci, v níž jsou zabudovány trubky z nerezavějící oceli, ohřívané zevně. Trubkami proudí vodík. Do trubky se vsunou niklové lodičky, naplněné oxidem wolframovým, které postupují do pásma nejvyšší teploty proti směru proudění vodíku. Redukce probíhá ve dvou stupních. Při teplotách 500 až 700°C se WO_3 redukuje na WO_2 . Ten se proseje a vrací se do pece, kde se zahřeje na teplotu 1 000 až 1 100°C, přičemž se redukuje na kov v podobě jemného tmavě šedého prášku. Prach se lisuje do tvaru hranolků rozměrů asi 10 x 10 mm, které se předběžně spékají v proudu vodíku při teplotách 900 až 1 100°C, čímž se částečně předslinuje. Pak následuje vlastní slinování opět v proudu vodíku při teplotě až 3200°C přímo odporovým teplem hranolku upevněného mezi dvěma měděnými čelistmi, chlazenými vodou.

Slinutý wolfram je velmi tvrdý, křehký a za normální teploty špatně tvařitelný. Hranolek se tváří v rotačním kovacím stroji za zvýšené teploty po ohřevu v atmosféře vodíku. Postupně se zmenšuje jeho průřez, až se získá drát o průměru 1 mm, který je již houževnatý a dá se za tepla táhnout diamantovým průvlakem až na průměr 0,01 mm. Podobně je možno z vykované tyče válcovat plech až do tloušťky 0,1 mm nebo mezi ocelovými plechy fólii tlustou 0,005 mm.

3.2.4. Hořčík

Hořčíku se hlavně používá ve výrobě slitin hliníku, pro výrobu tvářených polotovarů z hořčíkových slitin a pro výrobu tvarovaných odlitků, pro výrobu některých druhů litin a konečně pro redukci jiných neželezných kovů. Hořčík je početně zastoupen ve formě sloučenin v zemské kůře a obrovské množství hořčíku je ve formě $MgCl_2$ v mořské vodě. Nyní se ve světě vyrábí asi 230 000 t hořčíku ročně. Asi 80 % hořčíku se vyrábí tavnou elektrolýzou $MgCl_2$.

Elektrolýzou roztaveného bezvodého $MgCl_2$ získaného z mořské vody nebo chlorací MgO , vykalcinovaného z magnezitu probíhá ve směsi s KCl , $NaCl$ a $CaCl_2$. Elektrolyt má toto složení: 10 až 12 % $MgCl_2$, 75 až 78 % KCl , 6 až 8 % $NaCl$, 1,5 až 4,5 % $CaCl_2$. Přímá elektrolýza čistého $MgCl_2$ je možná, ovšem je výhodnější pracovat s vyšší elektrickou vodivostí elektrolytu, s menší těkavostí a s malou schopností rozpouštět kovový hořčík.

Pro zvýšení elektrické vodivosti a pro snížení hydrolyzy se přidává $NaCl$ a KCl . Ke zvýšení měrné hmotnosti elektrolytu slouží přídavek $CaCl_2$, pro lepší spojování kapek hořčíku se přidává 1,8 až 2 % CaF_2 .

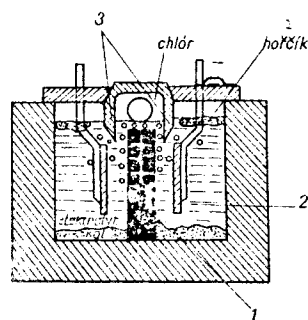
Složení elektrolytu umožňuje pracovat při teplotě 680 až 720°C, což značně snižuje těkavost $MgCl_2$. Roztavený elektrolyt má vyšší měrnou hmotnost, a proto vyloučený hořčík vyplave na povrch lázně.

Rozkladné napětí složek elektrolytu: $MgCl_2$ - 2,7 V, $NaCl$ - 3,15 V, KCl - 3,2 V, $CaCl_2$ - 3,24 V. Za teplotních podmínek elektrolýzy jsou všechny složky elektrolytu ionizovány. Na katodě se vybíjejí ionty Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Vzhledem k nižšímu rozkladnému napětí $MgCl_2$ se hořčík vylučuje samostatně. Vylučovací potenciál závisí jednak na teplotě a jednak na koncentraci iontů. Proto nesmí koncentrace $MgCl_2$ v elektrolytu klesnout pod 2 %, potom by se totiž mohl vylučovat i sodík.

Elektrolyzátor pro výrobu hořčíku se skládá z následujících hlavních částí:

- plášť s ohnivzdornou vyzdívkou
- anoda s diafragmou
- katoda
- kolektor pro odvádění plynů
- hliníkové sběrnice

Elektrolyzátor (obr.3.31) má obvykle pravoúhlý tvar a anody a katody jsou rovnoběžné v poloze svislé. Obvykle se používají tři buňky zapojené paralelně. Každá buňka má jednu grafitovou anodu a dvě ocelové katody obrácené pracovním povrchem k anodě. Mezi anodou a katodou je umístěna diafragma z kvalitního ša-



Obr.3.31. Elektrolyzátor na hořčík
1-anoda; 2-katoda; 3-diafragma;

motu, jejíž dolní konec je ponořen do elektrolytu. Vyloučený hořčík se shromažďuje v horní části lázně a odtud se odčerpává do vakuové pánve a pak se rafinuje. Na anodě se vylučuje plynný chlór, který se odsává a používá ve výrobním cyklu. Během elektrolýzy se spotřebovaný $MgCl_2$ periodicky doplňuje.

Hořčíkové elektrolyzéry dnes pracují s proudem 30 až 50 kA. Proudem o této intenzitě se vyvine značné množství tepla, které udržuje elektrolyt v roztaveném stavu. Napětí ve vaně se udržuje v rozpětí 5 až 6,5 V.

3.2.5. Titan

Titan patří se zirkoniem, tantalem a niobem do skupiny těžkotavitelných kovů, které se vyznačují velkou pevností krystalové mřížky, vysokou teplotou tavení značnou tvrdostí a odolností proti korozi. Výroba těchto kovů je odlišná od běžných hutnických pochodů, což souvisí se stálostí jejich chemických sloučenin.

Titan - Ti - je kov podobného vzhledu jako ocel. Atomová hmotnost je 47,9, měrná hmotnost $4,51 \text{ g/cm}^3$, teplota tavení čistého titanu je 1668°C a teplota varu 3400°C . Čistý titan se dobře mechanicky opracovává. Na vzduchu je stálý i za vyšších teplot, neboť se pokrývá vrstvou kysličníku, která zabraňuje další oxidaci. V žáru pohlcuje kyslík, dusík a vodík, které zvětšují jeho tvrdost a způsobují křehkost. Kovový titan, zahřátý na teplotu 800°C snadno reaguje s dusíkem za tvorby nitridu TiN.

Kovový titan je dobrým konstrukčním materiálem pro svou velkou odolnost proti korozi, pevnost a odolnost proti teplotám a malou měrnou hmotnost.

Titan se pro svou korozivzdornost dobře uplatňuje při konstrukci chemických zařízení, kde se používá na potrubí, čerpadla, armatury a jako plátovaný materiál na výrobu nádrží, popř. tepelných výměníků. Slitin na bázi titanu se používá na díly reaktivních letadel, zámořských lodí, turbín, kompresorů aj.

Čistý TiO_2 slouží jako barvivo (titanová běloba). Karbid TiC se používá jako součást slinutých karbidů a chlorid $TiCl_4$ k vojenským účelům (zamlžování).

Z mnoha minerálů titanu mají průmyslový význam i l m e n i t $FeTiO_3$, jehož velká naleziště jsou v SSSR, Norsku, Indii, USA a Kanadě, r u t i l TiO_2 , který vytváří vzácně bohatá ložiska v Austrálii, p e r o v s k i t $CaTiO_3$, který bývá doprovázen niobem, manganem a hořčíkem a tvoří velká ložiska v SSSR.

3.2.5.1. Výroba titanu

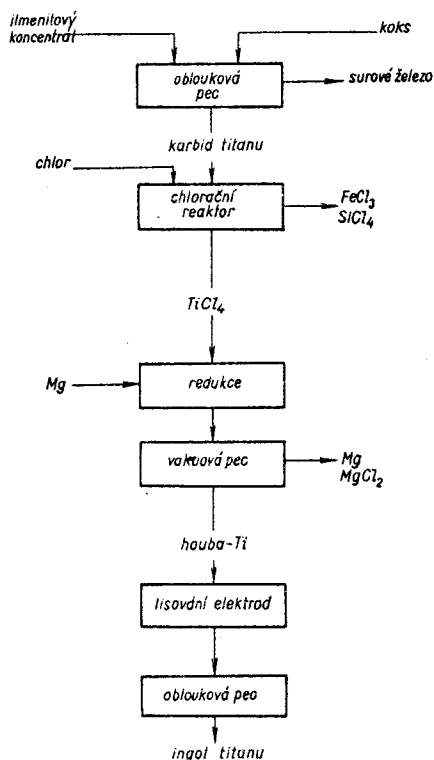
Převážná část kovového titanu se vyrábí tzv. Krollovým postupem (obr.3.32.). Stěžejní operací tohoto postupu je redukce chloridu titaničitého hořčíkem nebo sodíkem.

Podobnou technologií se zpracovávají všechny minerály Ti. Rozkladu koncentrátů kyselinou sírovou dnes používají pouze chemické závody vyrábějící titanovou bělobu.

Průmyslová výroba titanu se skládá ze čtyř základních operací:

1. příprava materiálu na chloraci
2. výroba chloridu titaničitého
3. redukce titanové houby
4. přetavování Ti houby na kujný titan.

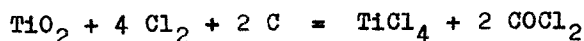
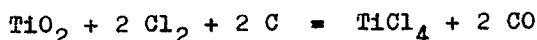
Obtíže při výrobě titanu (průmyslová výroba titanu je jedna z nejmladších) působí jeho značná reaktivnost s kyslíkem, dusíkem a vodíkem, které při velmi malém obsahu zvyšují jeho tvrdost a křehkost a snižují jeho tvářitelnost.



Obr.3.32. Schema výroby titanu podle Krolla

Zpracovává-li se rutil, v podstatě přírodní TiO_2 , míchá se pouze s uhlím v poměru 3 : 1 a briketuje.

Brikety z TiO_2 s uhlím se chlorují v šachtových pecích, elektricky (odporově) vyhřívaných na teplotu 800°C , přičemž probíhají tyto reakce:



Hlavní surovinou při výrobě titanu je však ilmenit FeTiO_3 , jehož přímou chlorací by vznikla směs chloridu titaničitého a železitého. Proto se ilmenit nejdříve selektivně redukuje v obloukové peci na surové železo a strusku obsahující karbid titanu, který se snadno chloruje:



Jestliže se při tavení směsi ilmenitu a uhlí v obloukové peci přidává vzduch, popř. čpavek, vzniká snadno chlorovatelný nitrid titanu, který se oddělí od vyredukovaného Fe magnetickou separací:

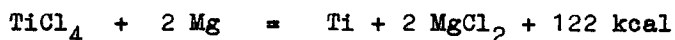


Chlorid titaničitý uniká v parách a jímá se v kondenzátorech jako nažloutlá kapalina.

Před vlastní redukcí se chemicky čistí od průvodních kovů (Fe, V, Si) a znovu se destiluje.

Nejrozšířenější je redukce chloridu titaničitého hořčíkem, která probíhá v kelímcích pod ochrannou atmosférou argonu nebo hélia.

Při redukcí reagují při teplotě 850 až 920°C páry přitékajícího chloridu titaničitého s roztaveným hořčíkem.



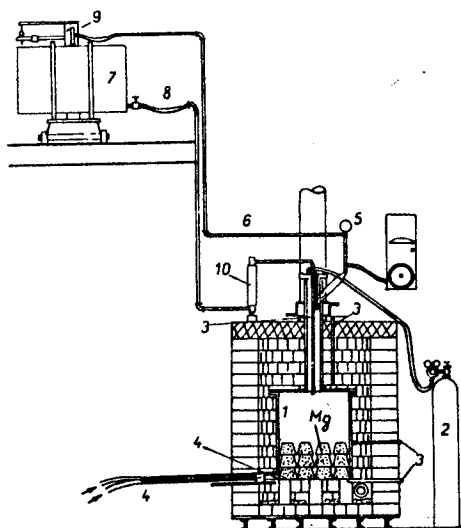
Při reakci vzniklý chlorid hořečnatý a zbytky hořčíku se odstraňují buď chemicky - - loužením zředěnou kyselinou solnou, nebo častěji vakuovou destilací. Vyredukováný kov vytváří na stěnách kelímků nebo vložek vrstvu Ti houby. Schéma zařízení na redukcí TiCl_4 je na obr. 3.33.

Druhou možností je redukce chloridu titaničitého sodíkem, používaná především v USA, Velké Británii aj.

Z titanové houby se získává kujný kov převážně přetavováním v elektrické obloukové peci do měděné kokily chlazené vodou. Taví se samoodtavovací elektrodou, získanou slisováním Ti houby. Pracuje se ve vakuu nebo v atmosféře argonu.

Zatím se stále zkoumá výroba titanu elektrolýzou z taveniny. Pracuje se s taveninou solí obsahující subchloridy titanu, v inertní atmosféře.

Pro ocelářské účely se přímo z koncentrátů vyrábí redukcí hliníkem ferotitan s obsahem 20 až 40 % Ti.



Obr. 146. Zařízení pro výrobu titanu podle Krolla

1 - kelímek s vřkem; 2 - bomba s argonem; 3 - termoelektrické články; 4 - otvor na odpouštění MgCl_2 a chladičím zařízením; 5 - manometr; 6 - trubka na vyrovnávání tlaku; 7 - nádrž na TiCl_4 ; 8 - trubka na dávkování TiCl_4 ; 9 - ochranný uzávěr; 10 - měřidlo množství TiCl_4 .

Obr. 3.33. Zařízení pro výrobu titanu podle Krolla

3.2.6. Zirkonium

Kovové zirkonium se uplatňuje především jako konstrukční materiál pro svou odolnost a stálost proti vysokým teplotám a korozi. Je vhodným materiálem při stavbě jaderných reaktorů na plášť palivových článků. V metalurgii slouží jako dezoxidanční činidlo a stabilizační přísada k ušlechtilým ocelím. Jako přísada se ovšem čistý kov nahrazuje levnějšími slitinami zirkonia.

3.2.6.1. Výroba zirkonia

Hlavní surovinou k výrobě kovového zirkonia je minerál **z i r k o n - k ř e - m i č i t a n** zirkoničitý $ZrSiO_4$.

Úpravami se připravují koncentráty s obsahem nad 60 % ZrO_2 . Dalším, méně se vyskytujícím minerálem, je **b a d e l e i t - k y s l i č n í k** zirkoničitý ZrO_2 , který se rovněž průmyslově využívá.

Převážná část zirkonia se vyrábí Krollovým postupem, podobně jako titan (stať 3.2.5.). Celý technologický postup, jehož schéma je na obr.3.34., lze rozdělit na čtyři základní operace:

1. zpracování koncentrátů,
2. příprava chloridu zirkoničitého chlorací,
3. redukce kovového zirkonia,
4. zpracování houbového a práškového kovu.

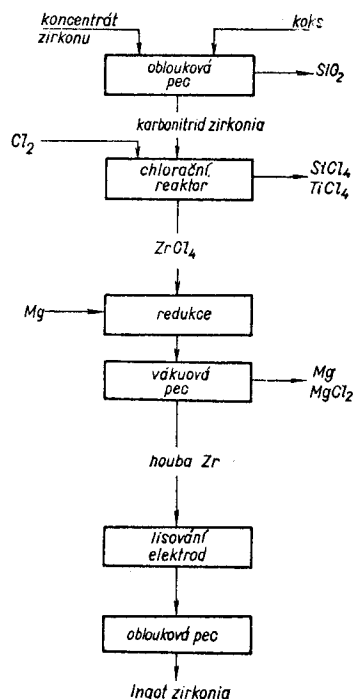
Zpracování minerálů Zr je vzhledem k chemické odolnosti sloučenin zirkonia značně obtížné.

Zirkonové koncentráty se rozkládají kyselým nebo alkalickým tavením, spékáním s vápnem, loužením kyselinami a přímou chlorací. Tavení s alkalickými hydroxidy nebo uhličitany se používá pouze pro výrobu kysličníku zirkoničitého pro sklářské nebo chemické účely.

Spékáním s vápnem, sádrou a chloridem vápenatým nebo sodným při teplotě asi $1000^{\circ}C$ vzniká zirkoničitan vápenatý, ze kterého lze vyloužit kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou zirkonylsulfát, nebo chlorid. Jejich hydrolýzou, popř. srážením louhem se získá hydroxid $Zr(OH)_4$, který se kalcinuje na kysličník zirkoničitý.

Při výrobě kovového zirkonia se však nejvíce uplatňuje přímá chlorace.

Při původní metodě se chlorují brikety vyrobené ze směsi ZrO_2 , případně zirkonových koncentrátů a uhlí. Reakce probíhá pomalu, při teplotách 800 až $1000^{\circ}C$



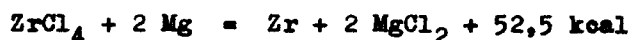
Obr.3.34. Výroba zirkonia podle Krolla

a proto byl postup upraven Krollem na dnes používanou technologii. Zirkonový koncentrát se redukuje uhlíkem v obloukové peci, čímž vzniká karbonitrid zirkonia. Ten lze chlóróvat v elektricky vytápěné šachtové peci již při 400°C. Vyrobený chlorid zirkoničitý se obvykle před dalším zpracováním předestiluje, aby se odstranil oxichlorid, který se při destilaci rozkládá.

Zirkoniové rudy obsahují téměř vždy izomorfní příměs hafnia, které má příbuzné vlastnosti. Pro speciální účely (v jaderné technice) je nutno hafnium oddělit, a to na základě různé rozpustnosti solí zirkonia a hafnia, např. fluorozirkoničitanu a fluorohafničitanu draselného, z nichž je sůl hafnia rozpustná, nebo oxychloridů obou kovů nebo kyselých fosfátů obou kovů, z nichž je sůl hafnia méně rozpustná. Dále se oba kovy oddělují destilací směsí chloridů v rektifikační koloně a extrakcí organickými rozpouštědly z roztoků síranů nebo thiokyanidů, popř. pomocí měničů iontů.

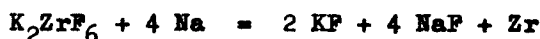
Velká afinita ke kyslíku způsobuje obtíže při výrobě houbového nebo práškového kovu. Největší část zirkonia se vyrábí redukcí chloridu zirkoničitého hořčíkem - podobně jako Ti houba.

Tuhý chlorid zirkoničitý znečištěný příměsemi, hlavně $ZrOCl_2$, který by vnášel do kovu kyslík, se nejdříve přesublimuje. Chladicí hady s přesublimovaným chloridem zirkoničitým se přenesou do reaktoru, kde proběhně redukcí par $ZrCl_4$ rostavným hořčíkem při teplotě 800 až 850°C v atmosféře argonu:



Chlorid hořečnatý a přebytečný hořčík se odstraní ve vakuu zahříváním na 825 °C. Hořčík vydestiluje a chlorid oteče do nádoby pod reakčním kelímkem.

Jinou možností přípravy práškového kovu je redukcí fluorozirkoničitanu draselného draslíkem nebo sodíkem při teplotě 800 °C:

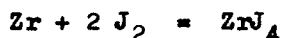


Směs fluoridů a zirkonia se po redukcí promývá vodou a zředěnou kyselinou solnou.

Metodou, která je předmětem trvalých výzkumů, je elektrolýza v tavenině. Jako elektrolyt se používá směs chloridu sodného a fluorozirkoničitanu nebo chloridu zirkoničitého. Anodou je grafitový kelímek, katodou ocelové jádro. Kov se rozptýlí v tavenině a z ní se získá loužením vodou a kyselinami. Elektrolýza probíhá v inertním prostředí.

Z práškového zirkonia se získává kujný kov lisováním do briket a spékáním v atmosféře inertního plynu nebo ve vakuu při teplotě 1 200 až 1 300°C. Kujné zirkonium se získává také přetavováním ve vakuu v indukční peci ve vodou chlazeném měděném kelímku. Houba se zpracovává převážně, podobně jako titan, lisováním do tvaru samoodtavovací elektrody a přetavením v obloukové peci.

Pro speciální účely se prášek nebo Zr houba zpracovává Van Arkelovou metodou, založenou na termickém rozkladu jodidu ZrJ_4 za vysokých teplot. Do křemenné baňky se dá Zr prášek nebo Zr houba, menší množství jódu a aparatura se evakuuje. Při zvyšování teploty reaguje jód se zirkoniem na jodid zirkoničitý, který se zpětně rozkládá na elektricky žhaveném zirkoniovém vlákně při teplotě 1 300°C.



Na Zr vlákně se postupně vylučuje roubkův kov. Metody se využívá jak k rafinaci zirkonia, tak i k přímé výrobě ingetu tvárného kovu.

V posledních letech vzrostla výroba některých speciálních sloučenin zirkonia-boridů, silicidů, nitridů a karbidů, které slouží jako povlaky tepelně namáhaných částí reaktivních motorů a raket.

3.2.7. Tantal a niob

Oba kovy jsou chemicky velmi stálé a dobře tvářitelné. Široké použití tantalu a niobu je spojeno s rozvojem vakuové techniky a s odolností obou kovů, především tantalu, proti chemikáliím, hlavně proti minerálním kyselinám. Z těchto kovů se vyrábějí různé přístroje a chemická zařízení, v ocelářství se používají jako přísada do nerezavějících ocelí (v podobě feroniobu a ferotantalu), v elektrotechnice pak k výrobě součástí vysílacích elektronek.

V posledních deseti letech se slitiny těchto kovů používají především ke konstrukci raket, nadzvukových letadel a vysokotlakých kotlů. Novinkou je použití niobu ve slitině s Al, Ti, Sn jako supravodičů elektrického proudu.

3.2.7.1. Výroba tantalu a niobu

Oba prvky se v přírodě vyskytují téměř vždy společně. Hlavními zdroji v rudách jsou minerály kolumbit $(\text{FeMn})(\text{NbTa})_2\text{O}_6$ a tantalit $(\text{MnFe}(\text{TaNb})_2\text{O}_6$. V ČSSR se oba prvky vyskytují v cíno-wolframových rudách z Krušných hor (Cínovec, Krásno), které obsahují setiny procenta jejich kysličníků. Kovy se získávají z čistých chemických sloučenin, např. z kysličníků, chloridů a z fluorových solí.

Nejrozšířenějším způsobem zpracování tantalito-kolumbitových koncentrátů je tavení s louhy (NaOH, KOH), sodou nebo potaší. Sodné nebo draselné soli ovlivňují značně postup neboť vznikající niobičnan a tantaličnan sodný jsou nerozpustné, zatímco draselné soli jsou rozpustné. Rozdíly jsou patrné ze schémat pracovních postupů uvedených na obr. 3.35. Vznikají alkalické niobičnany a tantaličnany $(\text{Na}_5\text{NbO}_5, \text{Na}_5\text{TaO}_5)$, které se při loužení hydrolyzují; z roztoků se pak vylučují složité kysličníky. Sraženina těchto kysličníků se rozloží kyselinou solnou za vzniku hydratovaných kysličníků $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, které se odfiltrují.

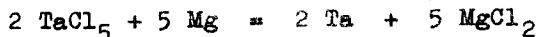
Podle jiného způsobu se koncentráty rozkládají kyselinou fluorovodíkovou, přičemž přecházejí niob a tantal do roztoků, z nichž vykrystalují komplexní fluoridy K_2TaF_7 a K_2NbF_7 .

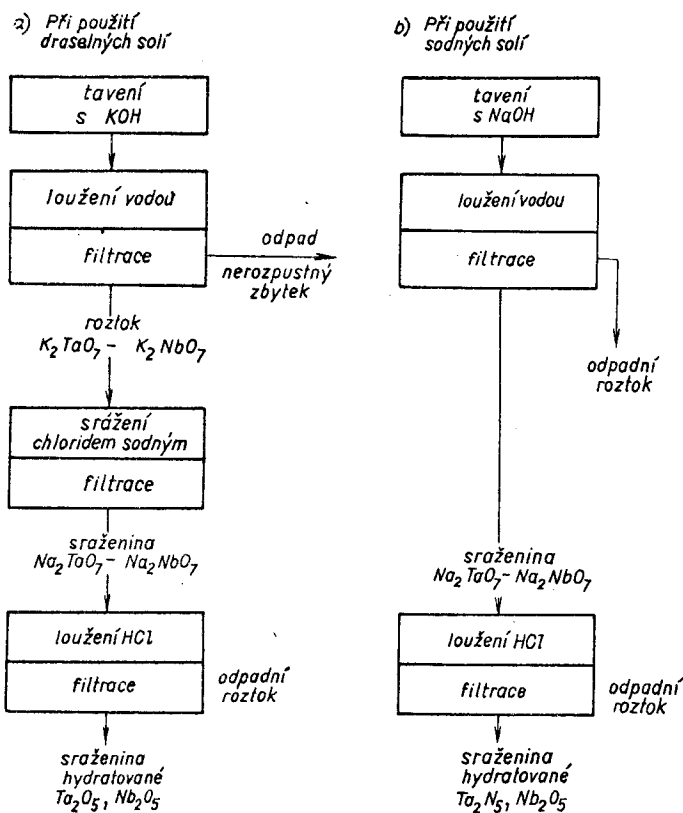
Vyluhování kyselinou fluorovodíkovou bylo vyvinuto pro zpracování našich koncentrátů Sn-W, z nichž lze Nb a Ta získat z loužence po extrakci wolframu.

Pro velmi příbuzné vlastnosti je dělení obou kovů obtížné. Nejužívanější je způsob založený na různé rozpustnosti K_2TaF_7 a K_2NbF_5 , neboť sůl tantalu je podstatně méně rozpustná. V poslední době se používá k oddělování obou kovů s úspěchem i v průmyslovém měřítku extrakce organickými rozpouštědly.

Kovový tantal se získává těmito způsoby:

- redukcí K_2TaF_7 sodíkem při teplotě 900 °C,
- elektrolýzou z taveniny K_2TaF_7 a NaCl a KCl. Anoda je grafitová, katoda je ocelová. Po vymytí solí se získá čistý tantal (99,9 %),
- redukcí chloridu TaCl_5 hořčíkem v kelímku zasunutém do elektrické pece:

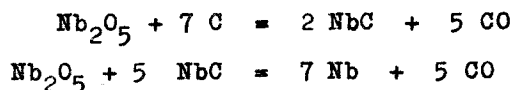




Obr.3.35. Zpracování TaNb koncentráту

Kovový niob se získává:

- elektrolýzou K_2NbF_7 , která však dává pro rozpustnost sloučenin niobu menší proudovou výtěžnost,
- redukcí Nb_2O_5 ve vakuu tak, že se nejdříve při teplotě $1600^\circ C$ vytvoří v grafitové trubce karbid, ten se briketuje s Nb_2O_5 a brikety se žíhají při teplotě $1600^\circ C$ ve vakuu:



Velmi často se vyrábějí slitiny obou kovů, a to redukcí směsi komplexních fluoridů nebo kysličníků. Slitiny mají stejné vlastnosti jako kovy.

Pro vysokou teplotu tavení obou kovů jsou konečným produktem výroby práškové kovy. Kompaktní kovy se získávají nejčastěji způsobem běžným u wolframu, t.j. lisováním kovových prášků a slinováním vylisků elektrickým proudem při vysoké teplotě ($2600^\circ C$). Slinuté hranolky se vykovávají a znovu slinují, až se získá dobře tvárřitelný ingot, který je možno zpracovat na plechy a jiné výrobky.

Zajímavé je zpracování odpadů těchto kovů, jako jsou konce hranolů, úlomky, odpady při válcování apod. Odpady se zahřívají v atmosféře vodíku při teplotě 800 až $900^\circ C$, čímž přejdou kovy na hydridy. Ty se pak mísí s práškovými kovy, lisují do hranolků a slinují.

K ocelářským účelům se vyrábí slitina feroniob redukcí hliníkem



Feroniob mívá asi 50 % Nb a 7 % Al.

Další skupinu tvoří polovodičové prvky, mezi které zařazujeme germanium, křemík, selen a telur. Pro charakteristické polovodičové vlastnosti se v posledních desetiletích jejich výroba značně rozvinula, především výroba čistého křemíku. U teluru se v polovodičové technice uplatňují teluridy Hg, Cu, Ag a Zn.

3.2.8. Germanium

Germanium má velký význam v polovodičové technice a elektronice. Používá se na usměrňovače a zesilovače ve všech oborech vysokofrekvenční, měřicí a regulační techniky, dále na fotoelektrické články, termoelektrické články a termistory.

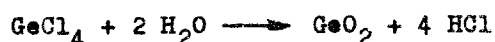
3.2.8.1. Výroba germania

Minerály germania *germanit*, *renierit* aj. jsou velmi vzácné. Jediné průmyslově využívané ložisko germanitu je v Kongu (Kinshassa), které patří k nejbohatším zdrojům germania na světě. Hlavními zdroji výroby germania jsou však meziproducty při výrobě zinku a popely po spalování některých druhů uhlí. Například uhlí z plzeňské pánve obsahuje 20 až 70 g Ge v 1 tuně.

1. Při zpracování výchozích surovin zinku se koncentruje germanium nejvíce do prachů, zbytků z retort a do louženců. Tyto suroviny se zpracovávají na germanium takto: rozpustí se v kyselině sírové a ze získaných roztoků se vycementují zinkovým prachem Cu, Ge a As. Sráž se znovu rozpustí v kyselině sírové a cementace se opakuje. Druhá sráž obsahuje asi 7 % Ge. Z tohoto koncentrátu se získá germanium jako těkavý chlorid GeCl_4 . Spolu s GeCl_4 destiluje též AsCl_3 , který se odstraňuje z destilátu v rektifikační koloně. Čistý GeCl_4 se hydrolyzuje na $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, který se po filtraci při teplotě 150 až 200 °C zbavuje vody a přechází na bezvodý kysličník GeO_2 .

2. Dalším zdrojem germania jsou popely a prachy vznikající při spalování uhlí. V ČSSR se vyrábělo germanium z popílku teplárenských kotlů. Germanium se koncentruje do jemných podílů popílku, který se zachycuje elektrostatickými odlučovači. Pohybuje-li se výchozí obsah v uhlí mezi 30 a 60 g Ge/t, lze tímto způsobem získat popílek obohacený na 0,5 až 1 % Ge. Germanium je v popílku vázáno převážně v rozpustné formě, takže z něho lze oddělit chlorid germaničitý GeCl_4 destilací z prostředí 9 N kyseliny chlorovodíkové. Před vlastní destilací se germanium zkoncentruje do polétavého prachu přetavením popílku v cyklónové peci, čímž se dosahuje 10 až 15násobného obohacení při vysoké loužitelnosti kyselinou solnou.

Výchozí surovinou pro výrobu germania je chlorid germaničitý, který se opakovanou destilací zbavuje nečistot, především arzenu. Chlorid germaničitý, který obsahuje arsen v množství 10⁻⁵%, se hydrolyzuje na kysličník germaničitý vodou:



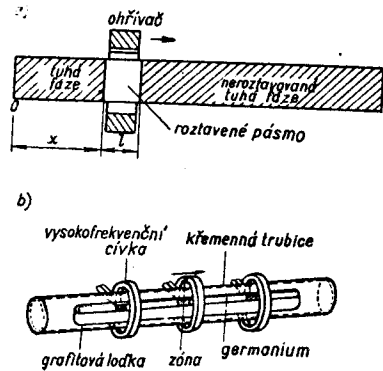
Z promytého a vysušeného kysličníku se vyrábí kovové germanium redukcí vodíkem při teplotě 600 až 700 °C. Redukuje se v elektrické peci vodíkem, bez obsahu kyslíku.

Vyrobené kovové germanium se musí dále čistit zénovou rafinací tak, aby cal-

kové množství nečistot nepřesáhlo $10^{-5}\%$.

Zónová rafinace je v podstatě frakční krystalizace z taveniny. Germanium, uložené v grafitové nebo křemenné ledičce a umístěné v křemenné trubce, se buď ve vakuu, nebo vodíku roztavuje topným článkem tak, aby žárová zóna tavení postupovala rychlostí několika cm/h. Atomy germania začnou krystalovat, zatímco většina nečistot zůstává v tavenině a pohybuje se spolu se žárovou zónou. Pro ohřev se používá vysokofrekvenčního ohřevu (obr.3.36.).

V zónově rafinované tyči germania jsou nečistoty pouze v okrajích, a ty se pak odříznou. Opakováním zónové rafinace (6 až 10krát) se získá germanium, kterého se používá k tažení germaniových monokrystalů. Ty jsou základem pro výrobu polovodičových prvků.



Obr.3.36. Zónová rafinace germania
a) schéma; b) zařízení

3.2.9. Čistý křemík

Vlastnosti křemíku

Křemík - Si - má atomovou hmotnost 28,06, měrnou hmotnost $2,4 \text{ g/cm}^3$, teplotu tavení $1\,423 \text{ }^\circ\text{C}$, teplotu varu $2\,360 \text{ }^\circ\text{C}$.

Křemík vzdoruje za obvyčejné teploty kyselinám, rozpouští se jen ve směsi kyseliny fluorovodíkové a dusičné. Se zásadami tvoří křemičitany, s kovy jako Mg, Ca, Cu, Fe atd. silicidy.

Elektrická vodivost křemíku závisí na množství nečistot. Krystaly čistého křemíku se vyznačují schopností usměrňovat a zesilovat elektrický proud.

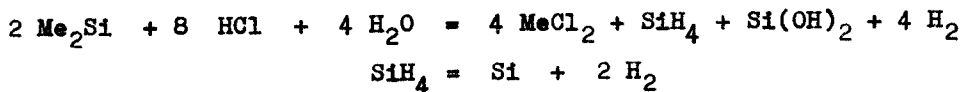
Z čistého křemíku se vyrábějí polovodičové součásti, které nahrazují v moderní elektronice elektronky. Změny vodivosti se světelným tokem se využívá při konstrukci fotoelektrických článků.

3.2.9.1. Výroba křemíku

Ve větším měřítku se získává čistý křemík redukcí chloridu křemičitého vodíkem. Proud vodíku nasycený parami SiCl_4 se vede při teplotě $1\,100$ až $1\,200 \text{ }^\circ\text{C}$ přes rozžhavený tantalový nebo niobový plech, na kterém narůstá vrstva křemíku.

V USA vyrábějí čistý křemík zdokonaleným způsobem Beketovým, při němž se chlorid křemičitý SiCl_4 redukuje parami zinku. V kolektoru tohoto zařízení vytváří křemík šedé krystaly o čistotě, která odpovídá čistotě použitého zinku. Z tohoto důvodu se používá zinek čistoty 99,99 %, který se ještě čistí rektifikací.

Křemík se vyrábí též termickým rozkladem silanů při nízké teplotě 400 až $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Silany vznikají hydrolytickým štěpením silicidů:



K polovodičovým účelům se musí křemík dále čistit a to chemicky nebo fyzikálně (t.j. krystalizací z roztavených kovů Al, Ag, Zn nebo zónovou rafinací s vysokofrekvenčním ohřevem).

Měřítkem čistoty výrobku je měrný elektrický odpor. Nejčistší křemík, vyrobený redukcí SiCl_4 zinkem, má měrný elektrický odpor $10^4 \Omega\text{cm}$.

Výroba čistého křemíku je i po rozšíření výroby křemíkových usměrňovačů velmi malá.

3.2.10. Selen

Selen se vyskytuje v několika modifikacích. Praktický význam má především selen amorfni a krystalický (kovový).

Amorfni, červený selen vzniká srážením z roztoků nebo rychlým ochlazením par. Pomalým ochlazením roztaveného selenu vznikne šedý, krystalický selen, prudkým ochlazením pak červenohnědá amorfni hmota selenu.

Selen je křehký kov, nereagující se sírou, vodou ani zředěnými kyselinami. Rozpouští se v koncentrované kyselině sírové a dusičné. Reaguje s halovými prvky a tvoří snadno selenidy (Na_2Se).

Selen se používá hlavně v elektrotechnice ke konstrukci usměrňovačů a fotoelektrických článků, ve sklářství k barvení skla na žluté až temně červené odstíny a v gumárenském průmyslu jako katalyzátor.

3.2.10.1. Výroba selenu

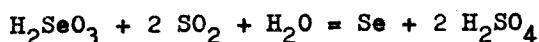
Selen se vyskytuje v řadě vlastních, poměrně vzácných minerálů. Afinita selenu k síře se projevuje jeho izomorfní příměsí téměř ve všech siřičkových minerálech. Nejčastěji je vázán v *pyritu*, *chalkopyritu* a *pentlaiditu*, v nichž dosahuje koncentrace až 100 g Se/t, v chalkopyritu i více. Zdrojem selenu jsou anodové kaly z rafinace mědi a kaly z mokrých elektrostatických filtrů při výrobě kyseliny sírové.

1. V anodových kálech bývají kromě mědi ještě zlato, selen, telur, stříbro aj. Tyto kaly se zbavují nejdříve kovové mědi a pak se promývají horkou vodou. Odměděné kaly se buď oxidačně praží při teplotě 700 °C v plamenné peci, přičemž se těkající SeO_2 zachycuje, nebo se ohřívají s kyselinou sírovou v muflové peci, a to nejdříve při nízké teplotě 150 až 300 °C a později, po proběhnutí sulfatace, při teplotě zvýšené na 500 °C, čímž SeO_2 těká a přejde do prachů. TeO_2 zůstane přitom v kálech, které se rozpouštějí kyselinou sírovou, čímž se převede telur do roztoku.

Po odstranění hlavního množství selenu a teluru se kaly taví v plamenné peci za přísady ledku, sody a křemenného písku při teplotě 1300 °C na kov zvaný "doré" (např. 96 % Ag, 2 % Au). Při roztavení vzniká první struska, obsahující hlavně antimon, po provzdušnění druhá struska, sodová, obsahující zbytek selenu a teluru. Prachy vzniklé při tavení, stejně jako struska po oxidaci, se louží vodou. Rozto-

ky se okyselí kyselinou sírovou a zahřejí na teplotu varu. Vyloučí se sraženina TeO_2 . Roztoky se redukují plynným SO_2 při normální teplotě a selen se vyloučí jako červená modifikace, která přechází ohřevem na krystalický selen.

2. Prachy a kaly z výroby kyseliny sírové se obohacují flotací na koncentráty s obsahem nad 15 % selenu. Koncentrované kaly se spékají se sodou nebo směsí sody a dusičnanu sodného. Selen se převede na seleničitan, který se vylouží vodou. Z roztoku se po okyselení vyredukuje kovový selen kysličníkem siřičitým:



Surový, vyredukováný selen je značně nečistý a musí se rafinovat pro elektrické účely především od zbytků S, Te a Fe.

Čistí se tak, že se převede na kysličník seleničitý, několikrát se sublimuje a redukuje na kov. Používá se též vakuové destilace za přítomnosti Fe_3O_4 (odstranění Hg a Te).

3.2.11. Telur

Použití teluru

Telur se používá k legování olova, neboť zvětšuje jeho mechanickou pevnost a korozivzdornost, a mědi, u níž se zlepšuje třísková obrobitelnost. V elektrotechnice se teluru používá na termoelektrické články chladičí nebo topné. Ve formě teluridů Hg, Ag, Cu, Zn se uplatnil v polovodičové technice a ve sklářství na barvení skel a smaltů.

3.2.11.1. Výroba teluru

V přírodě se vyskytuje telur se zlatem, stříbrem v sirnicích železa, mědi a olova. V průmyslových odpadech doprovází vždy selen, a proto i způsoby zpracování výchozích surovin i jeho získávání jsou stejné jako u selenu.

Hlavním zdrojem teluru jsou anodové kaly z rafinace mědi. Při pražení kalů, na rozdíl od selenu, telur netěká. Praženec se taví s louhem a dusičnanem sodným a po vyloužení vodou se z roztoku teluričnanu sodného okyselením získá kysličník.

K výrobě kovového teluru se užívá redukce TeO_2 uhelným prachem při teplotě 600°C nebo elektrolýzy z roztoku získaného rozpouštěním kysličníku telurického v hydroxidu sodném.

Pro polovodičové účely se rafinuje vakuovou destilací, elektrolyticky nebo chemickou cestou.

Do skupiny stopových kovů patří galium, indium a talium, které se vyskytují v přírodě v nepatrných koncentracích. Jejich vlastní minerály jsou vzácné a jejich výskyt - hlavně jako izoformních příměsí - je malý. Získávají se převážně z meziproduktů nebo odpadů při výrobě základních kovů - zinku, olova, hliníku.

3.2.12. Galium

V posledních deseti letech se galium uplatnilo v polovodičové technice, hlavně ve formě arzenidu galia. S kovy, jako vizmut, cín, indium a kadmium tvoří řadu slitin o velmi nízké teplotě tavení, které se používají jako tepelné pojistky

a ochrany. Tak například slitina s 25 % In taje při 16 °C, s 18 % Sn při 20 °C. Galium se používá též při výrobě vysoce odrazivých zrcadel a všude tam, kde lze jím nebo jeho slitinou nahradit rtuť.

3.2.12.1. Výroba galia

Kromě vzácného minerálu gallitu tvoří vlastní minerály. Doprovází hlavně hliník a zinek. Nalézá se ve sfaleritech, bauxitech, pyritech, galenitech a v některých druzích uhlí. Hlavními zdroji jsou odpady z hutní výroby hliníku a zinku.

1. Při zpracování bauxitů Bayerovým způsobem nebo spékáním se sodou přechází galium do roztoků s hliníkem jako galitan sodný. Při karbonataci nebo naočkování hlinitanových výluhů se vylučuje hydroxid hlinitý a galium se koncentruje v matečném louhu. Postupným obohacováním se dosáhne koncentrace 0,15 g/dm³ Ga. Při dalším obohacování by přecházelo galium do hydroxidu hlinitého i zbytků po loužení. Galium se získává kyselým nebo alkalickým koncentračním postupem. Při kyselém pochodu se hlinitanový výluh upraví kyselinou solnou na pH 10, čímž se vyloučí hydroxid hlinitý. Dalším okyselením na pH 7 se vyloučí surový hydroxid galitý, který se od zbytků hliníku vyčistí extrakcí éterem. Z extraktu se získá čistý galitan sodný. V ČSSR se k jeho koncentraci využívá sodíkové amalgámy.

Při alkalickém postupu se z kaustických louhů vysráží vápnem hliník jako hlinitan vápenatý a ze zbylého louhového roztoku se srazí hydroxid galitý sycením kyslíčným siřičitým.

2. Loužením sfaleritových výpražků kyselinou sírovou přechází galium do výluhů Zn. Výluh se před elektrolýzou čistí částečnou neutralizací, čímž se vyloučí kal obsahující mimo Fe a Al také galium. Po rozpuštění v kyselině chlorovodíkové se galium extrahuje éterem.

3.2.13. Indium

Indium se uplatňuje v elektrotechnice, neboť řada jeho sloučenin (antimoniid, arzenid, fosfid) má polovodičové vlastnosti. Kovového india se používá pro těsnění vakuových spojů a spojů kovů se sklem (slitiny india s Pb nebo Au smáčejí sklo). V leteckém a automobilovém průmyslu se používá elektrolyticky nanesených vrstev india pro úpravu kluzných ložisek.

3.2.13.1. Výroba india

Indium se nenachází ve vlastních minerálech průmyslového významu; doprovází hlavně zinek ve sfaleritech, olovo, někdy též měď a cín. Při výrobě Zn a Pb se koncentruje indium v meziproduktech, např. v těkavém prachu z olovářských pecí, ve stěrech při rafinaci zinku, ve zbytcích Pb při rafinaci zinku v rektifikačních kolonách spod.

Z výchozích surovin se získává indium řadou postupů, které vyvinuly různé závody.

1. Z úletů olovářských pecí, které obsahují zinek, se indium získává loužením kyselinou sírovou. Nejdříve se zředěnou kyselinou sírovou vyloučí většina zinku, zbytek zinku spolu s indiem se rozpustí koncentrovanější kyselinou. Z tohoto výluhu se indium srazí přidávkou kyslíčnicku zinečnatého a siřičitanu sodného.

Sražena hydrosiřičitanu zinečnatého s indiem se po promytí koncentrovaným louhem sodným rozpustí zředěnou H_2SO_4 . Z roztoku se indium srazí sirovodíkem a po rozpuštění se dále zpracuje na indiovou houbu cementací Al nebo Zn.

2. Největší výrobce india, kanadská společnost Consolidated Mining and Smelting Co., vyrábí indium ze stěrů při odměšování surového olova. Při natavení stěrů se indium obohacuje v oxidické strusce na 2 až 3 %. Struska se po rozemletí a odflotování mědi redukčně taví v elektrické peci na slitinu 70 % Pb, 5 až 6 % Sb, 13 až 15 % Sn, 2 % Cu, 5 až 6 % In, která se odlévá do anod. Při elektrolýze přechází indium do anodového kalu s obsahem přes 20 % In. Anodové kaly se rozpustí na síranový roztok a po čištění roztoku od Cu, Pb, Sb a Sn se indium vycementuje Al nebo Zn plechem ve formě houby.

Kovová In houba se po promytí briketuje, taví a odlévá do anod, které se rafinují elektrolyticky v chloridovém roztoku $InCl_3$. Získá se kov o čistotě asi 99,97 %.

3.2.14. Talium

V technické praxi se používají speciální slitiny talia, např. slitiny s 72% Pb, 15 % Sb, 5 % Sn a 8 % Tl, slitiny vzdorující kyselinám solné a sírové se 70% Pb, 20 % Sn a 10 % Tl.

Uhličitaný talia se přidávají do skla, bromidy a jodidy se používají v optice, sírany jako jedy pro hubení hlodavců.

3.2.14.1. Výroba talia

Největší obsahy talia jsou v olověných minerálech a pyritu (až 1 % Tl). Zdrojem pro získávání talia jsou prachy z výroby olova, zinku a odpadní kaly z olověných komor při výrobě kyseliny sírové.

Prachy ze šachtových pecí, obsahující obvykle současně s taliem i stejné množství india a galia a větší množství kadmia, se louží kyselinou sírovou. Získaný výluh se po filtraci neutralizuje kysličníkem zinečnatým a ochladí se na teplotu 15 °C, čímž se vyloučí podvojný chlorid $TlCl \cdot CdCl_2$. Tento chlorid se rozmíchá s vodou a ohřeje na bod varu. Chlorid kademnatý se přitom rozpustí a zbývající sráž chloridu talnatého se s přísadkou sody a kyanidu sodného taví na surový kov. Ten se obvykle rozpouští v kyselině sírové a znovu cementuje zinkem ve formě houbového talia. Taliová houba se briketuje a přetavuje na kovové talium.

Při modernějších postupech izolace talia se používají organické extrakční činidla a měniče iontů.

Samostatné odvětví metalurgie tvoří výroba radioaktivních prvků, uranu, thoria a radia, z nichž především uran se stal novým energetickým zdrojem.

V posledních dvaceti letech se výroba uranu ve světě podstatně zvětšila a uranové palivové články jsou základním palivem jaderných elektráren.

3.2.15. Uran

Uran - U - je těžký tvrdý kov šedobílé barvy. Přírodní uran se skládá ze tří izotopů: uranu 238, uranu 235 a uranu 234. Všechny tři vyzařují částice alfa, popř. gama a proto jsou nebezpečné, zejména při vdechování prachu nebo par. Teplota tavení uranu je 1 133 °C, teplota varu 3 900 °C, měrná hmotnost se pohybuje mezi 18,5 až 19 g/cm³ a závisí na způsobu výroby. Odolnost uranu proti korozi ve vodě vodní páře a na vzduchu je velmi malá a proto je nutno palivové články v reaktoru chránit povlaky.

Z uranu se vyrábějí palivové články do jaderných reaktorů. Pro lepší vlastnosti se někdy užívá uranových slitin nebo sloučenin.

V zemské kůře je uranu více než např. kadmia, vizmutu a rtuti, asi stokrát více než stříbra a dokonce 1000krát více než zlata. Zásoby uranu se však většinou vyskytují v koncentracích menších než 0,001 %, takže se uran získává velmi nákladně. Odhaduje se, že celkové světové zásoby uranových rud se po energetické stránce rovnají asi trojnásobku zásob uhlí a ropy na světě.

Nejbohatšími a nejdůležitějšími uranovými nerosty jsou uraninity a smolinity, ve kterých jsou v různém poměru zastoupeny kysličníky UO₃ a UO₂. Důležitým minerálem je carnotit, vanadičnan uranylodraselný, který je hlavní složkou mnoha průmyslově těžných rud. Z technologického hlediska jsou zajímavé tzv. uranové slidy, mezi které patří fosforečnany, vanadičnany a arzeničnany a které se na rozdíl od jiných minerálů uranu velmi snadno rozpouštějí v kyselinách.

Jakostní uranové rudy se vyskytují v Kanadě, Kongu (Kinshassa), JAR, SSSR, Francii i v ČSSR.

3.2.15.1. Výroba uranu

Uranové rudy se zpracovávají výhradně postupy hydrometalurgickými, t.j. loužením a separací uranu z výluhů. Vlastnímu loužení předchází fyzikální úprava rudniny, koncentrace úpravnickými postupy např. gravitací, tříděním v těžkých kapalinách nebo radiometrickou separací. Flotací se spíše jen oddělují nežádoucí složky, které by rušily loužení, např. uhličitany, sirníky apod. Stejný význam má tepelná úprava (odstranění uhlikatých látek).

K loužení uranových rud se výhradně používá roztoků kyseliny sírové nebo uhličitamu sodného. Volba závisí na typu rudy. Loužení probíhá za přítomnosti oxidačních činidel, při zvýšené teplotě, někdy též při vyšším tlaku.

K oddělení uranu z výluhů lze použít postupů srážecích, iontoměničových a extrakčních. Posledními dvěma postupy uran koncentruje a odděluje se od nečistot. V konečné fázi se uran vylučuje rovněž srážením, a to většinou ve formě dvojuranu sodného nebo amonného, jako koncentrát až se 70 % U.

Před zpracováním na palivový materiál se chemický uranový koncentrát čistí extrakcí organickými rozpouštědly z dusičnanového prostředí. Vyčištěný dusičnan uranulu se převádí na kysličník uranový nebo uraničitouranový U₃O₈. V dalším postupu se vyšší kysličníky redukuje na kysličník uraničitý UO₂, který se bezvodým fluorovodíkem převádí na fluerid UF₄.

Kovový uran se dnes vyrábí pouze redukcí fluoridu uraničitého vápníkem nebo hořčíkem: $UF_4 + 2 Mg = U + 2 MgF_2$



Výhodnější je hořčík, který je levnější a čistší než vápník. Redukuje se v ocelových bombách, vyložených vhodným žáruvzdorným materiálem, v prostředí inertního plynu. Tímto postupem se vyrábějí slitky uranu o váze až přes 1 tunu.

Z vyrobeného kovu, který je dostatečně rafinován předem, se vyrábějí palivové články z přírodního uranu.

Pro výrobu paliva obohaceného izotopem ^{235}U se meziprodukt fluorid uraničitý převádí reakcí s elementárním fluórem na fluorid uranový, sublimující při teplotě 56°C . Plynovou difúzí této sloučeniny lze oddělit izotop ^{235}U od ^{238}U . Koncentrovaný izotop se dále zpracovává jako přírodní uran.

3.2.16. Thorium

Thorium - Th - je poměrně měkký, kovově stříbrný kov. Podobně jako uran se i thorium vyznačuje přirozenou radioaktivitou a lidskému zdraví je škodlivé.

Thorium je jednou ze surovin pro výrobu jaderných paliv - v reaktoru lze thorium převést na izotop uranu ^{233}U . Mimo jaderné účely se používal jako kysličník k výrobě plynových punčošek. Kovové thorium (do 3 %) zlepšuje mechanické vlastnosti hořčíkových slitin za vyšších teplot.

Ačkoliv se zásoby thoria v zemské kůře odhadují na trojnásobek zásob uranových, naleziště s významnějšími obsahy thoria jsou vzácná. Nejbohatším thoriovým nerostem je thorit, obsahující 50 až 70 % ThO_2 . Hlavním zdrojem thoria jsou monazitové píský, jejichž největší ložiska jsou v Indii, Kanadě, Brazílii a JAR.

3.2.16.1. Výroba thoria

Monazitové píský jsou směsí fosforečnanů vzácných zemin s menším množstvím thoria a uranu. Koncentráty, získané obvyklými fyzikálními metodami, obsahují 5 až 8 % kysličníků thoria a 0,15 až 0,25 % kysličníku uranu. Thorium se z rudniny získává dvěma metodami: alkalickým nebo kyselým pochodem.

1. Při alkalickém pochodu se monazitové koncentráty louží hydroxidem sodným při teplotě asi 140°C . Vzniklé nerozpustné kysličníky thoria, uranu a vzácných zemin se odfiltrují a rozpustí v horké kyselině solné. Při určité kyselosti se z roztoku vysrážejí kysličníky, které obsahují až 99 % thoria a uranu. Uran se od thoria oddělí kapalinovou extrakcí.

2. Při kyselém pochodu se koncentrát louží koncentrovanou kyselinou sírovou, roztok se zředí a sloučeniny thoria a uranu se frakcionovaně vysrážejí částečnou neutralizací roztoku. Z roztoku se vyloučí surový fosforečnan thoričitý, znečištěný prvky vzácných zemin. Surový fosfát se převede na štavelany a na základě rozdílné rozpustnosti se oddělí štavelan thoria od štavelanů vzácných zemin.

Kovové thorium se v provozním měřítku vyrábí redukcí kysličníku ThO_2 vápníkem a elektrolýzou roztaveného podvojného fluoridu $\text{ThF}_4 \cdot \text{KF}$. Produktem všech pochodů je práškové thorium, které se převádí na kompaktní kov slinováním a tavením ve vakuu nebo atmosféře inertního plynu.

3.2.17. Rádium

Rádium - Ra - je kov s teplotou tavení 960°C , který se na vzduchu přeměňuje

snadno na nitridy. Vyznačuje se přirozenou radioaktivitou. Silné záření beta a gama vzniká též z jeho rozkladných produktů.

Protože rádiium vzniká rozpadem uranu, jako jeho šestá složka, vyskytuje se v rudách společně s uranem. Nejvýznamnějšími rudami jsou podobně jako u uranu uraninit a smolinec, dále karnotit, autunit a torkenit, vyskytující se v Kongu (Kinshassa) v provincii Katanga, v ČSSR, Kanadě, USA a jinde. Obsah rádia v rudě je nepatrný. V nejbohatších koncentrátech s 55 % kysličníku uranu je 150 až 170 mg/t rádia, u chudších rud s 2 % kysličníku uranu se musí na výrobu 1 g rádia zpracovat 200 až 220 t rudy, z čehož vyplývá jeho vysoká cena. Největším výrobcem rádia je Belgie, která vyrábí ročně 50 až 60 g rádia, většinou ze surovin dovážených z Konga (Kinshassa).

Dnes, kdy se poměrně levně získává řada umělých radioizotopů, význam rádia poklesl. Přesto je nenahraditelné pro některé, zvláště lékařské aplikace.

3.2.17.1. Výroba rádia

Rádiium se vyrábí ze smolince s menšími obměnami stále původní Curieovou metodou, kterou se získalo poprvé. Podstatou této metody je převedení rádia na nerozpustný síran a jeho vázání na síran barnatý. Celý pochod lze rozdělit na dvě čísta: a) zpracování rudy na koncentrát rádia v podobě rádiobarnaté soli a její oddělení od uranu;

b) oddělování rádia od barya a příprava čistého rádia.

Koncentrát, obsahující 40 až 60 % kysličníku uraničitého, se oxidačně praží, aby se odstranily síra a arzén. Výpražek se louží kyselinou sírovou a přidá se chlorid barnatý. Uran přejde do roztoku a v nerozpustném zbytku zůstávají rádiium a baryum. Usazenina se přemění vařením s uhličitánem sodným ze síranů na uhličitany a pak kyselinou solnou na nerozpustné chloridy. Z roztoku se vysráží rádiium společně s baryem kyselinou sírovou. Sraženina obsahuje 10 až 12 mg rádia na 1 kg.

Oddělování rádia od barya je založeno na frakcionované krystalizaci, závislé na různé rozpustnosti chloridů rádia a barya. Chlorid rádia je ve vodě méně rozpustný než chlorid barnatý, a proto se při odpařování koncentruje do krystalů, kdežto baryum zůstává v roztoku. Sírany rádia a barya se nejdříve přemění vařením se sodou na uhličitany a pak přidáním kyseliny solné na chloridy. Roztok chloridu se odpařuje, až se objeví zárodky krystalů, a pak se ochladí. Objeví se shluky krystalů bohatší na rádiium. Krystaly se oddělí od roztoku a celý postup se mnohokrát (až 200krát) opakuje, až roztok vůbec rádiium neobsahuje. Po poslední krystalizaci se chlorid rádia suší a plní se do stříbrných nebo platinových tubiček. V této podobě se dodává do nemocnic a k průmyslovým účelům.

Modernější postup, používaný např. v SSSR, pracuje s extrakčním oddělováním uranu, společným srážením rádia s chromanem barnatým a jeho frakčním srážením. Již po devátém stupni frakčního srážení obsahuje sraženina 75 % chromanu radnatého a je konečným produktem, který se tavením se sodou převede na uhličitán a pak na jakoukoliv sůl. Čisté kovové rádiium se nevyrábí, neboť sloučeniny rádia září stejně jako kov.

3.3. Perspektivní směry ve výrobě neželezných kovů

Současné poměry ve světové výrobě neželezných kovů nutí k tomu, aby se jejich výroba soustavně racionalizovala a z hospodárňovala, aby se zajišťovala jejich stoupající spotřeba i při rostoucích cenách paliv a energií, při zvyšujících se investičních nákladech a mzdách a při klesající kovnatosti těžných rud.

Jde zejména o tyto směry:

- intenzifikace hutních pochodů a hutní výroby,
- snižování palivo-energetické náročnosti, využívání nových zdrojů paliv a energií a dokonalé využívání všech zdrojů odpadního tepla,
- komplexní využívání zpracovávaných surovin a využívání všech druhotných zdrojů surovin, hlavně odpadů, zůstatků a meziproduktů,
- výstavba velkokapacitních agregátů a velkých, především integrovaných závodů,
- zavádění nových a výhodných technologií a řešení výroby v plynulém chodu operací za sebou, popřípadě slučování více operací do jediné,
- snižování náročnosti na pracovní síly komplexní mechanizací a zaváděním automatizace hutních pochodů,

Mnoho z uvedených opatření se již úspěšně uskutečnilo.

3.3.1. Intenzifikace hutních pochodů

Intenzifikací se sledují tyto cíle: zvýšení výrobnosti hutních agregátů, snížení měrných investičních nákladů, snížení měrných spotřeb paliv a energií, zvýšení produktivity práce, odstranění namáhavých prací, snížení objemů vznikajících plynů, zvýšení výtěžnosti užitečných složek surovin, zlepšení pracovního prostředí atd.

Mezi intenzifikační opatření lze zahrnout tato:

- obohacování vzduchu kyslíkem nebo používání čistého kyslíku,
- předehřívání vzduchu, zejména odpadním teplem,
- používání ušlechtilých paliv, hlavně kapalných a plyných,
- využívání výhod fluidní techniky při kalcinaci, pražení, redukci atd.,
- spojování jednotlivých etap hutního pochodu do spojitého výrobního postupu se zaměřením na snížení palivo-energetické náročnosti,
- zvyšování energetických příkonů hutních agregátů,
- snižování potřeb paliva a energií zpracováním horkých meziproduktů z předcházejících operací,
- snižování nákladů na manipulaci s materiály a snižování vnitrozávodní dopravy.

Obhacováním vzduchu kyslíkem nebo používáním čistého technického kyslíku se dosahuje:

- zvýšení koncentrace SO_2 v plynech např. o 50 %, což vede k hospodárnějšímu využívání síry, obsažené v surovinách,
- zvýšení výrobnosti agregátů, např. obohacením vzduchu na 40 % kyslíku při výrobě kamínku se zvýší výrobnost až o 50 % nebo při odkuřování olovářské strusky se obohacením na 25 % kyslíku zvýší výrobnost odkuřování o 20 až 25 %,

- snížení objemů odpadních plynů, čímž se zjednoduší a zlevní jejich čištění,
- možnosti zpracování velkého množství měděných koncentrátů přímo v konverto-rech.

Účinným intenzifikačním opatřením je tedy kromě přehřívání větru do šachto-vých pecí i přidávání kapalných nebo plynných paliv do výfúčen.

Významným intenzifikačním krokem je zavádění fluidní techniky, zejména při pražení a kalcinaci. Dosahuje se jí značných úspor paliv, vysokých výrobností, sní-žení měrných investičních nákladů, dokonalé jakosti prašence atd.

Příkladem spojování více dílčích operací do jediného pracovního postupu je současná výroba mědi a zinku nebo olova a zinku sovětskými pochody KIVCET nebo KIVCET-CS, výroba zinku a olova s využitím i obsažené mědi pochodem ISP, výroba surové mědi z koncentrátů v jedné operaci.

V počátcích výroby hliníku kolem roku 1900 se při elektrolýze používalo prou-du kolem 10 kA, kdežto nyní se používá proudu do 170 kA a provádí se vývoj elektro-lyzérů o hodnotě proudu až 250 kA.

O zvětšování rozměrů hutních agregátů svědčí např. vývoj zařízení pro fluidi-zační pražení zinkových koncentrátů za posledních 10 let. V roce 1968 vyráběla firma Lurgie Chemie und Hüttentechnik (NSR) tyto pece o půdorysu 53 m², v roce 1972 o 92 m² a v roce 1978 již 125 m².

Za standardní výrobnosti závodů pro výrobu některých neželezných kovů lze v světovém měřítku považovat tyto jejich roční výrobnosti: měď 150 000 t (někde až 400 000 t), zinek 150 000 až 250 000 t, olovo 100 000 až 125 000 t, hliník 200 000 t (někde až 500 000 t), nikl 20 000 až 30 000 t, cín 5 000 až 10 000 t atd.

Soustavně se intenzifikuje výroba neželezných kovů hydrometalurgickými techno-logiemi. Jde zejména o tato intenzifikační opatření: velmi jemné mletí surovin, po-užívání vysokých teplot a tlaků při vyluhování, zvýšení intenzity míchání obsahů loužicích zařízení, používání nových účinných loužidel, nových technologií pro dě-lení jednotlivých kovů, účinných pochodů sedimentace a filtrace, vysokých proudových hustot při elektrolytické výrobě kovů, zavádění úplné automatizace hydrometa-lurgických pochodů atd.

3.3.2. Snižování palivo-energetické náročnosti a využívání odpadního tepla

Růst cen paliv a energií, zejména koksu, vyvolává růst nákladové položky na palivo v celkových výrobních nákladech. Přistoupí-li k tomu ještě růst měrné spo-třeby energií kvůli poklesu kovatosti zpracovávaných surovin, vyvstává důležitý úkol soustavného snižování palivo-energetické náročnosti. To lze řešit např. tě-mito způsoby: dokonalé využívání chemického tepla obsaženého v surovině (využití síry), např. při autogenních pochodech (KIVCET, Outokumpu, Noranda atd.), využívá-ní tepla, obsaženého v plynech i hutních meziproduktech, k výrobě páry, k přede-hřívání vzduchu nebo vody, vsazování horkých surovin (např. horkého aglomerátu do tavících pecí), dokonalé izolace a utěsnění pecí, zavádění automatizace spalová-cích pochodů, optimalizace hutních pochodů atd.

3.3.3. Komplexní využívání zpracovávaných surovin

Kdysi se získávaly při hutní výrobě jen základní kovy. Poněvadž však většina rud i koncentrátů kromě základního kovu obsahuje i cenné, dnes velmi důležité doprovodné prvky, např. prvky stopové (Ge, Ga, In, Se, Te, Nb, Ta, Re atd.), je důležité využívat jich, neboť jejich získávání bude mít příznivý vliv na celkovou ekonomii výroby základního kovu.

Důležité je využívání síry, obsažené v surovině, z důvodů technickoekonomických i ekologických. Jde o převádění síry na H_2SO_4 , kapalný SO_2 nebo nejlépe do elementární formy. Nové hutní závody se řeší nejen se zaměřením na dokonalou likvidaci síry, ale i škodlivých látek, obsažených v odpadních plynech a roztocích, jako jsou rtuť, arsen, kadmium atd.

Je samozřejmé, že není možné nikdy pracovat se stoprocentní výtěžností užitkových kovů do konečného produktu, neboť část kovů sice přechází do takových meziproduktů, z nichž se kovy dají získat, ale část se dostává do odpadů, z nichž již není hospodárné kovy získávat. Do první skupiny patří bohatší strusky, kamínky, míšně, úlety atd., do skupiny druhé pak chudé, tzv. odvalové strusky, velmi zředěné roztoky, zředěné plyny, odpadní žáruvzdorné vyzdívky pecí, chudé loužence atd. Kovy obsažené v těchto posledních zbytcích představují skutečné ztráty kovů. Výrobní technologie se soustavně zdokonalují i z tohoto hlediska, takže se nyní dosahuje již velmi příznivých výtěžností. Například v SSSR se nyní dosahuje těchto celkových výtěžností: mědi 97,8, olova 97,5, zinku 96,9, niklu 95%. Při tom se soustavně zvyšují výtěžnosti doprovodných prvků včetně síry a rozšiřuje se okruh vyráběných doprovodných prvků.

Určitá množství užitkových kovů se dostávají do odpadních vod. Jsou však již zavedeny vhodné způsoby získávání obsažených kovů i při velmi nízkých koncentracích, jaké jsou v důlních a oplachových vodách. Některé tyto technologické pochody lze zařadit do výrobního pochodu přímo. Pracují na podkladě výměny iontů, elektrolýzy atd.

3.3.4. Plynulé výrobní pochody a nové technologické směry ve výrobě neželezných kovů

Všude v průmyslu je snaha opouštět přerušované pochody a přecházet na pochody plynulé, které se vždy vyznačují výhodnějšími technicko-hospodářskými ukazateli. I ve výrobě neželezných kovů lze pozorovat tento vývoj a namátkou lze uvést tyto příklady: - fluidizační pražení koncentrátů,

- výroba měděného kamínku tavením ve vznosu,
- výroba Al_2O_3 v průtokových autoklávech za vysokých teplot a tlaků,
- plynulé vyluhování pražence při výrobě zinku,
- plynulé vylučování kovů při jejich elektrolytické výrobě ve formě nekonečných pásů,
- plynulé pochody při rafinaci surového olova,
- plynulé pochody výroby surové mědi přímo z koncentrátů.

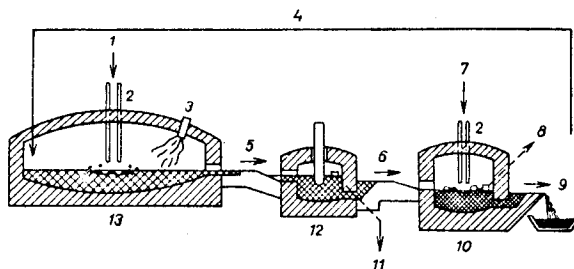
Většina nově řešených technologií se rovněž zaměřuje na uskutečňování zcela plynulých pochodů. Příkladem jsou nové pochody ve výrobě mědi.

Ve výrobě neželezných kovů se předpokládá tento budoucí vývoj technologií:

M ě ě

Předpokládá se rychlý vývoj autogenních pochodů se spojováním pochodu tavení na kamínek s jeho besemerováním až na surovou měď. Dnes se již vyrábí ve světě 1,5 mil.t mědi za použití pochodů tavení ve vztahu na kamínek, zejména pochodu Outokumpu. Pracuje se s obohacením vzduchu na 40 až 60 % kyslíku. Průmyslově se již zavádí výroba až na surovou měď (pochody Mitsubishi, Noranda, Queneau-Schumann, Contop a další).

Pochod japonské společnosti Mitsibishi, který probíhá ve třech kaskádovitě za sebou postavených pecích, postupně s pochody tavení koncentráту ve vztahu, separací kamínku od strusky a výrobou surové mědi besemerací kamínku. Technologické schéma pochodu je uvedeno na obr.3.37. Pochod má mnoho výhod: vysoká koncentrace SO_2 v plynech (min.10 %), nízké měrné investiční náklady, vysoká výrobnost a možnost převádění přítomného olova a zinku do úletů. Od roku 1979 se začíná v Kanadě budovat závod, který bude vyrábět touto technologií 115 000 t mědi ročně.



Obr.3.37. Schéma technologie výroby mědi pochodem Mitsubishi

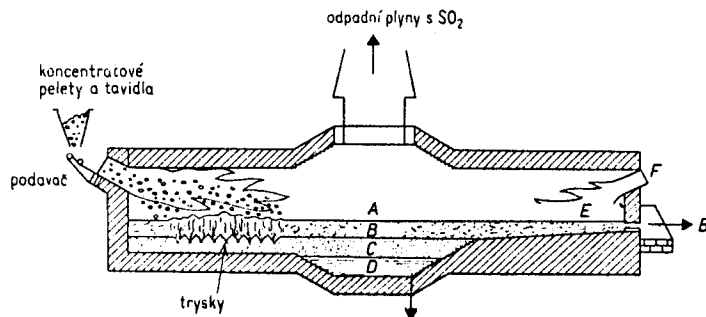
1-přívod koncentráту, tavidla, kyslíku; 2-trysky;
3-hořák; 4-přeprava vratné strusky; 5-přeprava strusky a kamínku; 6-přeprava kamínku; 7-přívod vzduchu pro besemerování; 8-vratná struska; 9-surová měď; 10-pec pro besemeraci; 11-struska ke granulaci; 12-pec pro ochuzování strusky; 13-vlastní tavicí pec

Pochod kanadské společnosti Noranda Mines, jehož schéma zařízení je znázorněno na obr. 3.38.

Výzkum technologií pochody KIVCET a KFP pokračuje v tom směru, aby konečným produktem byl buď bílý kamínek, nebo surová měď.

Rozvíjet se bude výroba mědi z chudých oxidických rud přímo u jejich výskytích plynulými hydrometalurgickými pochody s využíváním kapalinové extrakce se zakončením výroby např. elektrolýzou mědi. Tyto závody pracují velmi hospodárně i při malých výrobnostech (např. 5000 t za rok).

Rozvíjet se budou i hydrometalurgické pochody výroby mědi ze sulfidických koncentrátů, kde v podstatě odpadá problém zneškodňování síry obsažené jako SO_2 v plynech. Dnes již pracuje ve světě 10 velkých závodů a řada jednotek menších pro výrobu mědi ze sulfidických rud hydrometalurgickými pochody. Rozsáhlejšímu používání kapalinové extrakce v našich podmínkách ve výrobě mědi brání ještě vysoká cena extrakčních činidel, které je nutno dovážet z nesocialistických zemí (USA, NSR), zavádění jejich výroby v SSSR však situaci v budoucnu podstatně změní.



Obr.3.38. Schéma zařízení pro přímou výrobu mědi pochodem spol. Noranda Mines

A-usazování mědi; B-struska; C-kamínek; D-měď;
E-usazování strusky; F-hořák

Značně se mění technologie elektrolytické výroby mědi. Přejíždí se na používání vyšších proudových hustot pomocí reverzace proudu, úpravou průtoku elektrolytu atd. Proti běžným hustotám kolem 250 A m^{-2} se někde zvyšují hustoty až na desetinásobek.

Jako perspektivní technologické pochody lze označit tyto:

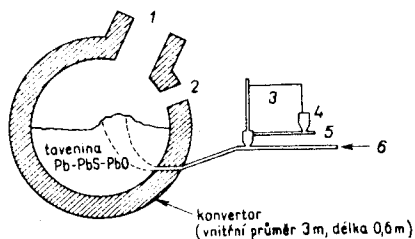
- plynulá výroba kovové mědi v jednom pochodu z koncentrátů,
- používání nových typů kyslíkových konvertorů, které nahradí jiné agregáty pro výrobu kamínku (např. konvertory typu KALDO),
- rozsáhlé používání samočinných počítačů ve velkých měďařských závodech (odebírání vzorků tavenin pro provádění rozborů, předávání výsledků do počítače, zpracování materiálových i tepelných bilancí, řízení přísunu surovin, vzduchu, kyslíku atd.),
- využívání dosud nezpracovaných chudých rud nebo odpadů z úpravy rud a hutního zpracování zejména hydrometalurgickými pochody (použitím kapalinové extrakce). Ve světě se v roce 1980 takovými pochody získalo již 170 000 t mědi,
- v nových závodech na výrobu mědi se zavádí způsob plynulého odlévání žárem rafinované mědi do desek např. o šířce kolem 1000 mm a tloušťce 30 mm, jež se řezou na anody. Nahrazuje se tak dosud používaná technologie odlévání anod na otočných odlévacích zařízeních. Linka pro plynulé odlévání anod má např. výrobnost $70\,000 \text{ t r}^{-1}$.

O l o v o

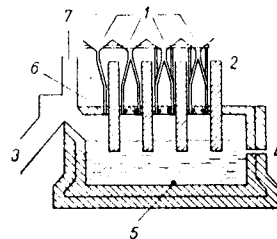
Kromě pochodu KIVGET-CS (SSSR), který se získávají s vysokou výtěžností jak olovo (min. 97%), tak i zinek v kovové formě nebo jako ZnO při velmi dobrém využití síry a při obsahu SO_2 v plynech až 80 %, se řeší nové technologické pochody výroby olova. Jde např. o tyto pochody:

- tavení ve vzhledu podle metody Outokumpu,
- přímé zpracování PbS koncentrátů v konvertoru podle návrhu spol. St. Joe Minerals Corp. (schéma pochodu je znázorněno na obr. 3.39).
- tavení ve vzhledu pochodem Cominco a Noranda.

U pochodu St. Joe Minerals se používá konvertoru, kde probíhá v podstatě prázdně reakční pochod. Ve výzkumu těchto pochodů se pokračuje, aby se zvládly některé



Obr.3.39. Schéma konvertoru pro přímé zpracování olověných sulfidických koncentrátů na surové olovo
1-odtah plynů, 2-otvor pro hořák, 3-vyrovňávání tlaku, 4-zásobníky pro koncentrát a tavidla, 5-šnekový podáváč, 6-vzduch



Obr.3.40. Schéma elektrodové pece pro výrobu olova v závodě švédské společnosti Boliden AB v Rönnskär
1-dávkování koncentrátů, tavidel, vratných materiálů a koksu, 2-elektrody, 3-odtah plynů, 4-odpichový otvor pro strusku, 5-odpich olova, 6-přívod vzduchu, 7-dávkování stěrů

těžkosti jako vysoké obsahy olova ve struskách, značné opotřebení vyzdívek apod. Sleduje se i možnost obohacování rud segregacním pražením na základě zkušeností z této metody při obohacování rud mědi.

Schéma výroby olova v elektrodové peci přímo ze sulfidických koncentrátů, uskutečněné v závodě švédské společnosti Boliden Ab v Rönnskär je znázorněn na obr.3.40. Získávané olovo má vysoký obsah síry, která se odstraňuje sfoukáváním olova v konvertoru.

Do budoucna se sledují tyto další technologické postupy:

- elektrolytická výroba olova za použití anod, jež se vyrábějí lisováním PbS-koncentrátu s grafitem s následujícím žiháním při 450°C za použití elektrolytu HClO_4 ,
- redukce PbS vodíkem,
- tavná elektrolýza olova z taveniny PbCl_2 nebo elektrolýza roztoku PbCl_2 .

Významnou částí výroby olova je a bude dokonalé využívání všech doprovodných prvků včetně stopových, kde také mají velký význam pochody kapalinové extrakce.

Výhodné jsou ve výrobě olova plynulé výrobní pochody, jako plynulé rafinační pochody (např. odměňování), elektrotermické zpracování rafinačních meziproductů, plynulé odkušování olovářských strusek atd.

Z i n e k

Pokud jde o zpracování běžných typů sulfidických koncentrátů, pak budou i nadále rozhodující hydrometalurgické, podstatně modifikované a zlepšené pochody se zakončením výroby elektrolytickou výrobou zinku vysokých čistot. Takovýto postup se bude v budoucnu vyznačovat těmito rysy:

- Zásadní používání fluidizačního pražení koncentrátů s použitím vzduchu obohaceného kyslíkem s výrobností až $10 \text{ t m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Pro vyluhování pražence se bude uplatňovat tyto směry:

- plynulé vyluhování pražence,
- vícestupňové čištění roztoků k zvýšení výtěžnosti doprovodných prvků a snížení spotřeby zinkového prachu za použití přísad sloučenin antimonu k zdokonalení odstranění kobaltu a germania,
- cementace doprovodných prvků zinkovým granulátem ve válcovém reaktoru.

Zavádění integrovaných pochodů pro odstranění železa a pro zvýšení výtěžnosti zinku i při vyšších obsazích železa v zpracovávaném koncentrátu (např. do 13 % Fe). Jde o pochod jarositový, geotitový nebo hematitový, jejichž použitím se dosahuje celkové výtěžnosti zinku kolem 97,5 %.

V elektrické výrobě velmi čistého zinku se postupuje těmito způsoby:

- zvyšování proudové hustoty i nad 1000 A m^{-2} použitím reverzace proudu proti nyní nejším hustotám do 700 A m^{-2} ,
- používání přísad do elektrolytu (např. sloučenin Mn), k zlepšení ukazatelů,
- zvyšování životnosti olověných anod vhodným legováním (kromě 1% Ag i přísady Sn, Co, Sr, Si atd.).

Jako nové pochody výroby zinku se uvažují tlakové vyluhování koncentrátů vratným elektrolytem za současného získávání elementární síry (pochod Sherritt-Gordon-Mines), chloridační pražení a zpracování vzniklého ZnCl_2 tavnou elektrolýzou, přímá redukce ZnS uhlíkem podle schématu:



Pro zpracování kolektivních koncentrátů Zn-Pb a Zn-Pb-Cu se uvažují moderní žárové pochody:

- zdokonalený pochod ISP: zlepšení způsobu chlazení pece, zvýšení teploty větru na 1000°C , obohacení větru kyslíkem, rozšíření sortimentu zpracovávaných surovin, náhrada metalurgického koksu koksem formovaným, zvýšení účinnosti kondenzace zinkových par, náhrada aglomerace briketací surovin za horka atd.,
- společná výroba eleve a zinku pochodem KIVGET-CS.

N i k l

Podstatně vyšší stavy světových zásob niklu ve formě oxidických rud povedou k rychlejšímu rozvoji technologií zpracování těchto typů rud. Předpokládá se, že již brzy se bude vyrábět přes 50% niklu z oxidických rud ve formě feroniklu, NiO a niklového sintru jak ze silikátových tak i lateritových rud. Obzvlášť poroste význam lateritových rud, jejichž zásoby ve světě jsou obrovské.

Ve výrobě niklu ze sulfidických rud lze označit za nové a perspektivní tyto pochody:

- tlakové vyluhování sulfidických koncentrátů s použitím kapalinové extrakce (k dělení Ni, Co a Cu) s výrobou niklu a kobaltu elektrolýzou nebo redukcí vodíkem,
- zpracování koncentrátů, odpadů a meziproductů z výroby niklu v kyslíkovém rotačním konvertoru s foukáním kyslíku horem na taveninu Ni-Cu-Co, která se granuluje a zpracovává v tlakovém reaktoru na karbonyl niklu a na měděný koncentrát, který se zpracovává na měď.

Při zpracovávání lateritových rud amoniakálních vyluhováním je možno dosáhnout velmi dobrých výtěžností niklu i kobaltu zařazením kapalinové extrakce.

C í n

Poněvaž se zvyšují objemy vyráběných chudých koncentrátů (např. s obsahy do 25% Sn), které již nelze hospodárně zpracovávat běžnými technologiemi, používanými pro zpracování koncentrátů bohatých, zaměří se budoucí technologický vývoj na používání nových technologií, kterých se již nyní úspěšně používá. Jde např. o zpracování chudých koncentrátů za přísady látek obsahujících síru v cyklónové peci, čímž přejde těkavý SnS do plynů a oxidací se převede na SnO₂. Cín v podobě SnS se dá získat i v jiných typech zařízení, např. v odkuřovacích pecích. Zpracují se tak nejen rudy, nýbrž i strusky bohaté na cín.

Chudé cínové koncentráty bude možno také zpracovávat těkavým chloridačním pražením ve fluidizačních pecích nebo některými pochody hydrometalurgickými (vyluhováním kyselinami s následující cementací cínu např. hliníkem).

Pro redukční tavení SnO₂-koncentrátů a zpracování bohatých strusek se bude stále více používat elektrických pecí obloukových.

Hliník

Světový vývoj výroby hliníku půjde těmito směry:

- zlepšování a zhospodárnění dosavadních technologií výroby Al₂O₃ a hliníku,
- využívání nebauxitických surovin pro výrobu Al₂O₃ nebo slitin hliníku,
- vývoj zcela nových výrobních technologií se zaměřením na snižování měrných investičních nákladů, měrné spotřeby paliv a energií a rozsahu škodlivých exhalací

Již nyní se začíná ve výrobě Al₂O₃ uplatňovat vysokotlaký rozklad bauxitu. Hlavní výhodou této technologie je úspora 40 až 50% paliv a energií proti běžné Bayerově metodě.

Výroba Al₂O₃ se ve velkém rozsahu doplňuje budováním zařízení pro kalcinaci hydrátu hlinitého ve fluidizačních pecích.

Dále se bude řešit otázka rozsáhlejšího zužitkování "červených" kalů.

V elektrolýze hliníku se bude dále zvyšovat hodnota proudu (asi až na 250kA), zásadně se bude pracovat s elektrolyzéry s předem vypálenými anodami, bude se zavádět komplexní automatizace elektrolýz, zlepšovat se budou soustavy pro zachycování a využívání exhalací.

Budou se upravovat složení používaných elektrolytů k snížení jejich měrných elektrických odporů a tím k snížení měrné spotřeby elektrické energie, což se především týká přísad solí lithia. Počítá se se zlepšenou konstrukcí jak vlastních elektrolyzérů, tak i příslušenství, což povede k zvyšování produktivity práce a k zlepšení pracovních podmínek v hliníkárnách.

Příznivě probíhá výzkum a osvojení technologií elektrolýzy hliníku na podkladě chloridového elektrolytu (AlCl₃), kde se dosáhne až 30procentního snížení měrné spotřeby elektrické energie a odstraní se škodlivé fluorové exhalace.

Velká pozornost se bude věnovat rozvoji technologií pro zpracování nebauxitických surovin. Pokračovat a rozvíjet se budou pochody elektrotermické redukce např. kaolinů na slitiny Si-Al-Fe a hlavně alkalické metody žárové a metody

hydrometalurgické pro výrobu Al_2O_3 z nebauxitových surovin. V tomto směru se intenzivně pracuje v SSSR, NDR, PLR. Ve zpracovávání nefelinu na Al_2O_3 a cement je v současné době na prvním místě ve světě hliníkářský průmysl SSSR.

Důvodem rozsáhlého výzkumu a zavádění pochodů výroby Al_2O_3 z nebauxitických surovin jsou jak klesající zásoby nejlepších druhů bauxitu a tím rychle se zvyšující ceny bauxitu na světových trzích, tak i v podstatě nevyčerpatelné zásoby nebauxitických surovin téměř v celém světě. Mimo to komplexním využíváním těchto surovin při zvyšujících se cenách bauxitu se již nyní dosahuje i nižších výrobních nákladů než při výrobě Al_2O_3 z bauxitu.

Dá se předpokládat, že i do výroby některých neželezných kovů, zejména těch, jejichž technologická náročnost při výrobě je neobyčejně vysoká, zasáhnou i zcela nové výrobní pochody a technologie, například:

použití plazmové techniky pro některé z těchto pochodů: získávání kovů, slitin a sloučenin z rud a koncentrátů tepelným rozkladem a selektivní kondenzací plyných produktů, redukce oxidů a halogenidů, syntéza sloučenin atd. Již se vypracovaly pochody plazmového rozkladu ilmenitu, berylu a jiných těžce rozložitelných minerálů. Půjde o pochody velmi produktivní, vyznačující se příznivými ukazateli jak v investiční výstavbě, tak i ve výrobě.

4. Výroba technického železa

4.1. Vývoj železářství

Výroba železa sahá do předhistorického období, kdy již 3000 let před n.l. byly na Východě (Čína, Kavkaz) v provozu první pece. V evropských zemích se železo vyrábělo až později asi 700 let před n.l.

Dlouho do středověku se železo vyrábělo primitivním způsobem, tavením čistých železných rud s dřevěným uhlím, nejdříve v jámách, výhních, ohništích, později ve zcela nízkých šachtových pecích. Dřevěné uhlí dodávalo tepelnou energii a redukovalo. Vzduch se vhněl přirozeným větrem, později dmýchadlem (ručním či šlapacím). Dosahovaná nízká teplota stačila jen na roztavení strusky bohaté na FeO (b.tání $2 \text{ FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 1205 \text{ }^\circ\text{C}$), ale nestačila na roztavení železa, které obsahovalo jen málo uhlíku (0,1 % C), nestačila také na vyredukování Mn, Si. Vyrobené železo bylo proto poměrně čisté a tím také kujné, svářkové, ale v těstovitém stavu. Na dně pece zbylý kus železa vážil 50 kg a nazýval se vlk nebo dejl. Obsahoval strusku, kterou z něj bylo nutno odstraňovat kováním.

Ve 13.století se zavádí pohon dmýchadla vodním kolem, což umožňuje zvýšit výkon i velikost pecí; "vlk" zde dosahoval hmotnosti až 300 kg. Tyto pece se nazývaly shlukové, kusové či vlčí.

V dalších dvou stoletích se nízká šachta zvyšuje, vzniká vysoká šachtová pec, čímž se prodlužuje doba průchodu vsázky pecí a zvyšuje se i teplota. Uplatňuje se již nepřímá redukce s CO. Železo rozpouští uhlík, tím snižuje teplotu tání a získává se tekuté surové železo. Je dobře slévateľné, vhodné na odlitky, ale není kujné.

Zkujnění se provádí dalším oxidačním pochodem, což je ekonomičtější než-li dosavadní přímé výroby kujného železa. Ve zkujňovacích svářkových pecích - zkujňovacích vyhních se ještě vyrábí železo netekuté, těstovité - svářkové, z kusového sur.železa, dřev.uhlí a oxidač.strusky.

V 18.století vynálezem parního stroje, který nahradil vodní sílu a náhradou dřevěného uhlí černým nebo koksem, vznikly při současném rozvoji strojírenství a železnic, podmínky pro podstatný rozvoj železářství.

V dalším rozvoji vysokopecní výroby došlo ještě k řadě změn, jako uzavření sazební, přehřívání větru v ohřívácích, ale již ne k zásadním změnám. Objem pecí se dále zvětšoval až do dnešních rozměrů cca 3000 m^3 (max. 5500 m^3).

Vlastní zkujňování prošlo řadou nových odlišných postupů. Zavedením plamených puďlovacích pecí vytápěných černým uhlím, se zvýšil hlavně výkon pece. Surové železo se tavilo se struskou bohatou na oxidy železa, hlavně Fe_3O_4 , čímž se příměsí oxidovaly a převedly do strusky. Reakce se urychlovala mícháním hřebly. Ke konci se vytvořila hrouda těstovitého kujného železa, jehož teplota tavení se blíží čistému železu.

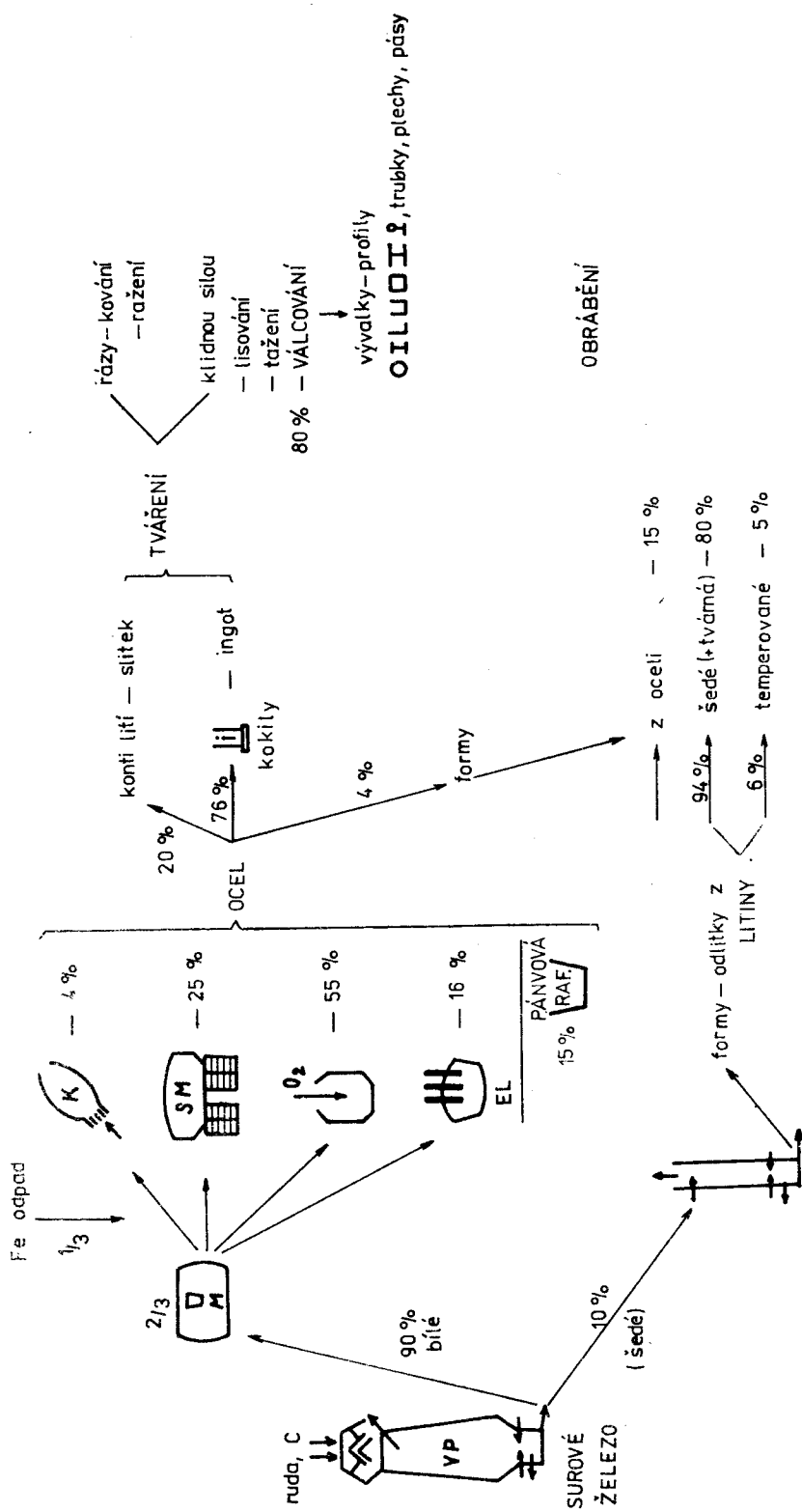
První roztavená ocel - plávková ocel - byla vyrobena tavením svářkové oceli v grafitových kelímcích v plamenné peci. Struska z oceli vyplavila, ocel se nahličila (0,5 - 1,5 % C), částečně se vyredukoval i Si a získala se tak jakostní kelímková ocel. Pro velkovýrobu se však tento postup nehodil, neboť byl neekonomický a málo výkonný.

V roce 1857 Bessemer zahájil výrobu oceli zkujňováním v konvertoru, kde se surové železo prodmýchává vzduchem. Tak vyrobil přímo tekutou ocel. V roce 1877 Thomas začal v zásaditě vyzděném konvertoru zkujňovat i fosforatá sur.železa. Tyto konvertorové pochody znamenaly převrat ve výrobě oceli. Nedalo se však jimi zpracovat stoupající množství ocelového odpadu.

Výrobu oceli z železného odpadu vyřešil r.1884 Piere Martin navržením kysele vyzděné plamenné pece s přehříváním plynu i vzduchu, kde mohl tavit ocelový odpad (šrot) se surovým železem na plávkovou ocel. K ohřevu plynu použil regenerativního principu FaW Siemensů. Odtud také název, pochod Siemens-Martinův (S-M). Pro vsázku s obsahem fosforu později použil pec zásaditě vyzděnou. Zásaditý pochod Martinův pro své universální použití byl do nedávna hlavním ocelářským pochodem. Oxidací příměsí sur.železa umožňuje přebytek vzduchu v plameni, oxidy železa z rudy, z okují a z odpadu. Dále se pro výrobu oceli používají elektrické pece obloukové a indukční. Hlavní význam mají pro výrobu legovaných ocelí. Stále většího významu nabývají obloukové pece pro zpracování železného odpadu, jehož přebytek vzniká v celém světě a kdy se opouští universální pochod S-M.

Ve srovnání s ostatními pochody je dnes pro hlavní část výroby oceli nejefektivnější výroba v kyslíkových konvertorech. Její předností jsou nižší investiční, provozní i surovinové náklady, velký výkon a vysoká kvalita oceli. Oxidace příměsí v tekuté vsázce sur.železa s přísadou šrotu se provádí čistým kyslíkem, přiváděným na povrch lázně tryskou. Konvertory nejsou vytápěny, protože spalováním P, Si, Mn se uvolňuje dostatek tepla, potřebného k tavně. Asi od r.1955 kyslíkový pochod vytlačuje postupně pochod Siemens-Martinův a lze očekávat, že z celkové výroby oceli se jím bude vyrábět asi 70 % oceli na světě.

Dnešní uspořádání výroby oceli a litiny je znázorněno na schématu obr.č.4.1., který slouží k první orientaci.



Obr.4.1. Souhrnné schema výrob technických želez

4.2. Výroba surového železa

Surové železo se vyrábí ve vysoké peci redukcí železných rud koksem, v přítomnosti struskotvorných přísad (vápence). Jen malý podíl světové výroby připadá na výrobu v pecích elektrických, nízkošachetních a na postupy přímé výroby železa z rud.

Surové železo je slitina železa s uhlíkem s obsahem 90 - 95 % Fe, 3,0 - 4,3 % C, 0,5 - 3 % Si, 0,5 - 3,0 % Mn, 0,05 - 2 % P a do 0,1 % S.

K rozložení oxidů železa v rudě se využívá redukční schopnosti uhlíku a oxidu uhelnatého.

V budoucnu až klesnou zásoby uhlí, mohl by se uhlík nahradit vodíkem, získaným elektrolýzou vody, s použitím jaderné energie.

K redukcí a tavení vsázky je nutná tepelná energie, kterou dodává rovněž koks; lze použít i energie elektrické a příp. jaderné.

Pro získání železa z rud, které kromě oxidů železa obsahují hlušinu a další příměsi je nutné rudu a) redukovat,

b) oddělit vyredukované železo od strusky.

Výběr prostředků k provedení obou operací je rozsáhlý, jak je uvedeno dále při popisu přímých výrob železa z rud. Ale vysoká pec zatím nejlépe vyhovuje požadavku, aby technologický postup byl technicky snadno proveditelný a ekonomicky výhodný.

Ve vývoji vysokopeční výroby docházelo k řadě význačných změn v technologii i v zařízení, prohlubovala se teorie procesu, jak z hlediska chemické a fyzikálně-chemické podstaty, tak i z hlediska tepelně-teplotních podmínek procesu. Vysoká pec se vyvinula v mohutný výrobní agregát, jehož dnešní užitečný objem je až 5500 m³.

4.2.1. Suroviny pro vysokou pec

Hlavními surovinami jsou železné rudy, aglomerát, palivo (redukovadlo), vzduch a struskotvorné přísady. Přidávají se: šrot, strusky, ke zvýšení obsahu manganu pak Mn-rudy nebo Mn-strusky, fosfor se zvyšuje apatitem, nebo P-struskami či Fe-rudami bohatými na fosfor. Náklady na suroviny tvoří rozhodující podíl nákladů na výrobu surového železa.

Železné rudy

rozdělujeme dle mineralogického složení na rudy oxidické, hydrátové, uhličitanové a křemičitanové. Krevel, hematit, Fe₂O₃. V čistém stavu obsahuje 70 % Fe, obvykle 40 - 65 % Fe. Hlušinu tvoří hlavně SiO₂. Je snadno redukovatelný. Hlavní naleziště Krivoj Rog (SSSR), Mesabi (USA), Elba, Vareš (Jug.), Bilbao (Španělsko). Magnetovec, magnetit, Fe₃O₄, čistý má 72,4 % Fe, obvykle 40-70 %, je magnetický, kompaktní a nesnadno redukovatelný. Naleziště Magnitogorsk (SSSR), Kiruna, Gällivara (Švédsko), New Jersey (USA). Hnědel, limonit, hydráty oxidu s různým množstvím vody Fe₂O₃ · 1,5 - 2 H₂O. Snadno redukovatelné a tavitelné. Ocelek, siderit, FeCO₃, často obsahuje MnCO₃, CaCO₃, je dobře redukovatelný. Používá se ve vypráženém stavu. Některé naleziště: Erzberg (Rakousko), SSSR, Pyreneje. Šamosit v podstatě vodnatý křemičitan hlinito hořečnato-železnatý. Ruda kyselá obtížně zpracovatelná, obsahuje i více fosforu. Mívá nízký obsah železa (35%) a špat-

ně se dá obohacovat. Nalézají se u Nučic. V ČSSR je významnější naleziště u Rudňan na Slovensku, kde se těží ocelek. Chudší druhy rud jsou magnetovec u Vlastějovic, křemel s křemičitany u Král. Dvora a Mníšku a ještě s kačedlem u Ejpovic.

Manganové rudy

používají se k úpravě obsahu manganu ve vsázce vyseké pece. Z četného počtu rud má význam burel, pyrolusit, MnO_2 , psilomelan, $n RO \cdot MnO_2 \cdot n H_2O$, $R = Mn, Ca, Mg, Ba$, diagnostit, $MnCO_3$, braunit, Mn_2O_3 . Průměrně obsahují Mn-rudy 45 - 50 % Mn. Hlušinu tvoří hlinitany, uhličitany, křemičitany.

Nejčetnější naleziště Mn-rud jsou v SSSR (Čiatura, Nikopol) typu psilomelan-pyrolusit, dále v Indii, Jihoafrické Unii a Brazílii. V ČSSR jsou u Chvaletic a Kyšovce, Švábovce na Slovensku. Z celkové těžby Mn-rud připadá 95 % na hutní, zbytek na chemický průmysl.

Složky rud

Kromě sloučenin železa obsahuje ruda hlušinu t.j. SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO , v níž převažují kyselé složky. V malém množství obsahuje příměsí, které ovlivňují jakost sur. železa i průběh pochodu. Je to předně síra zčásti přecházející do surového železa a dále do oceli, jejíž vlastnosti zhoršuje. V rudě jí má být pod 0,15 %. Při aglomeraci se její obsah sníží. Fosfor a arsen přechází téměř úplně do sur. železa. Ruda pro výrobu běžných sur. želez má obsahovat do 0,1 % P i As. V rudách se mohou vyskytovat v malém množství ještě některé sloučeniny dalších kovů: V, Ni, Cu, Zn, Mn, Cr, Sn, Pb, Co, Mo a j.

Technologické vlastnosti rud

ovlivňující průběh a hospodárnost výroby:

Chemické složení - obsah železa, hlušiny - její složení a složení příměsí.

Bohatost vsázky - $B = \frac{\text{sur. Fe}}{\text{ruda} + \text{vápenec}} \cdot 100$ (sur. Fe = obsah Fe v rudě). Čím více hlušiny a kyselých složek má, tím je vyšší spotřeba vápence a tím nižší je bohatost vsázky.

Vlhkost má být nízká, zejména v zimě, kdy ruda zamrzá při dopravě.

Redukovatelnost je souhrn vlastností rudy, určující schopnost k redukci. Je vyjádřena množstvím odejmutého kyslíku za jednotku času.

Způsob měknutí je charakterizován teplotou začátku a teplotním intervalem měknutí; je ovlivňován i redukčním prostředím, porézností apod. Má vliv na plastické pásmo v peci.

Granulometrické složení v rozsahu kusovosti 10 - 40 mm ovlivňuje vztah rychlosti redukce a přenosu tepla k intenzivnímu proudění plynu.

Granulometrická homogenita určuje prodyšnost; čím větší je rozdíl v průměrech kusů závážky, tím více se zmenšují volné prostory, tedy zhoršuje prodyšnost.

Pevnost rudy v tlaku a vůči otěru se posuzuje při stoupající teplotě.

Při hodnocení rudy se posuzují již uvedené vlastnosti a cena rudy, cena přepravy, cena a množství potřebného koksu, vápence aj.

Jiné kovonosné suroviny:

Kyzové výpražky z výroby H_2SO_4 . Vedle 50 % Fe obsahují vždy dosti síry a některé kovy. Jsou prachové. Přisazují se do aglomerátu, kde se pečou a částečně odsíří. Výpražky se často předem vyluhují pro získání Cu, i jiných kovů.

Výhoz z VP obsahuje prachovou rudu, koks i přísady. Přidává se do aglomerátu pro VP.

Okuje z válcoven. Hrudky z přímé výroby železa z rud; ale pokud mají nízký obsah S, P, používají se v ocelárně.

Šret nevhodný pro ocelárny - lehký (třísky), nebo obsahující více síry, nebo smaltovaný apod.

Strusky z oceláren obsahující Fe, Mn, CaO, příp. F.

Přísady

Přísadami se zneutralizuje hlušina rudy, zestruskuje včetně popela koksu a nastaví správná basicita. Ta zajistí správnou tekutost vzniklé strusky, takže ji lze pak, na základě měrných hmotností obou tavenin, oddělit od sur. železa a vypustit. Basicita ovlivňuje také odsíření sur. železa a složení vyráběného železa.

Většina rud je povahy kyselé, takže se do vsázky přidávají zásadité struskotvorné přísady: vápenec, dolomit CaMgCO_3 , pálené vápno CaO. Jen ve vzácných případech je hlušina zásadité povahy a pak se přidávají kyselé přísady jako křemenec (SiO_2) nebo amfoterní Al_2O_3 . Vápenec působí v několika směrech:

1. zvetšuje zásaditost strusky
2. snižuje teplotu tání strusky
3. váže síru reakcí $\text{FeS} + \text{CaO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CaS} + \text{CO}$
4. uvolňuje ze strusky železo k redukci vázané v křemičitanu
$$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{FeO} + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$$
$$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$$
5. obdobně uvolňuje část MnO; následná redukce uhlíkem probíhá až nad 1000 °C
$$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}$$

Vápenec má mít stejnou kusovost jako ruda, protože velké kusy by mohly zůstat ve středu nerozložené. Vápno (CaO) použité místo vápence je výhodné tím, že nepotřebuje teplo na endotermní rozklad a že neobohacuje redukční plyn nežádoucím CO_2 . Protože se ale v peci snadno rozpadá na prach (prodyšnost, úlet) používá se jen při výrobě aglomerátu.

Palivo pro vysoké pece

Palivo je nositelem tepla, ale současně i redukovadlem a tvoří nosnou kostru, důležitou zejména při vyšších teplotách v plastickém pásmu pece. Nauhličuje také surevé železo.

Z hutnického hlediska je pro jakost paliva rozhodující nejen jeho výhřevnost, ale také obsah redukčních složek (C, CO, H_2) i prvků nežádoucích (P, S, As) a v případě tuhých paliv i fyzikální a fyzikálně-chemické vlastnosti.

Základním palivem ve VP je hutnický koks, na který jsou kladeny vysoké požadavky ve všech stránkách. Jen zřídka se používá dřevěné uhlí, hnědouhelný koks nebo antracit.

Při přímé výrobě železa z rud palivo hlavně dodává tepelnou energii a redukuje. Neslouží zde k nauhličování železa, ani k usnadnění proudění plynů vzniklou vsázkou jako ve VP. Vystačí se zde s nižší kvalitou koksu, nebo i s jinými druhy paliv tuhých, kapalných a plyných, i s vlastnostmi nevhodnými pro VP.

Při výrobě železa a úpravě rud se používají tato paliva: koks kamenouhelný, hnědouhelný, antracit, dřevěné uhlí, různá prášková paliva, koksárenský a vysokopecní plyn.

Koks se vyrábí karbonizací kvalitního černého uhlí za nepřístupu vzduchu při 900 - 1150 °C, po dobu 12 - 24 hodin. Vzniká při tom koksárenský plyn s výhřevností ca 17000 Jm⁻³ a cenné vedlejší produkty jako dehet, benzen apod.

Kvalita koksu je dána 1. chemickým složením (H₂O, S, P, popel, C)

2. výhřevností (ca 28000 J kg⁻¹)

3. mechanickou pevností v otřesu, tlaku a tříštivostí při pádu

4. kusovostí

5. pórovitostí

6. reaktivitou dle reakce $C_{(s)} + CO_2(g) = 2 CO(g)$

Dále se hodnotí cena, dopravní náklady.

Reaktivita koksu ovlivňuje průběh redukčních pochodů při středních a vysokých teplotách. Velká reaktivita koksu je nevýhodná, poněvadž zvyšuje spotřebu paliva tím, že probíhá reakce $C + CO_2 \longrightarrow 2 CO$ v horní části šachty a nevyužitý CO odchází z pece.

Při stále stoupající výrobě železa se poměrně rychle vyčerpávají zásoby dobře koksovatelného černého uhlí a stoupá také jeho cena. Hledá se proto vhodná náhrada, která by alespoň z části odstranila úzký profil hutní výroby.

Uplatňují se nové technologie výroby koksu z nekoksujících uhlí, směsný hnědo-uhelný koks a výroba formovaného koksu označovaného jako BBCP ze směsi dobrých i horších druhů uhlí. Z energ. hlediska se osvědčuje suché hašení koksu inert.plynem.

Snížení spotřeby koksu se dosahuje i náhradním palivem, dodávaným větrem do spalovacího prostoru v plynném, tekutém (olej), tuhém (uhlí) stavu nebo i jako suspenze (uhlí + olej).

Zkouší se i použití el.energie formou plazmových hořáků.

Informativní složení plynných paliv:

	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	výhřevnost	
						MJ/m ³	MJ/kg
zemní plyn	94	-	-	0,2	3	40	55
koksárenský	22	57	7	2	8	17	41
vysokopecní	0,2	3	26	14	57	4	3
koka							27
topný olej							40

4.2.2. Příprava vysokopecní vsázky

Úkolem přípravy vysokopecní vsázky je zlepšit vlastnosti rudy, přísad i paliva a ovlivnit zvyšování výkonnosti a hospodárnosti výroby a zlepšit dosažení požadované jakosti surového železa.

Železné rudy určené pro vysokou pec mají obsahovat co nejvíce železa a co nejméně hlušiny včetně CO₂ a vody, mít optimální kusovost a jejich vlastnosti nemají kolísat.

Na obsahu železa v rudě závisí měrná spotřeba tepla a koksu. Při nižším obsahu Fe je nutné převádět ve VP větší objem hlušiny do strusky, nebo rozložit uhlíčitany příp. vypařit vodu a tím stoupá spotřeba koksu a klesá výrobnost pece.

Na zrnitosti rudy závisí prodyšnost zavážky pece. Při malé zrnitosti klesá, následkem tlakových ztrát, při velké stoupá, možno dmýchat více vzduchu a výrobnost

roste. Překročí-li se optimální velikost kusů rudy, snižuje se pak přenos tepla a reakční rychlost, protože se zmenšuje plocha styku ruda - plyn a snižuje se vnitřní difuze.

Proto se vlastnosti rudy upravují různými postupy: pražení oxidační a magnetizační, gravimetricky, praní, flotace, magnetická separace, drcení, třídění, briketování, aglomerace, peletizace aj.

Úprava chemického složení rudy se provádí praním, flotací, magnetickou separací, gravimetrickým obohacováním.

Při oxidačním pražení se odstraňuje CO_2 , H_2O , příp. As, S; zlepšuje se redukovatelnost rudy, pokud se vyšší teplotou nenataví povrch rudy.

Dehydratace rudy proběhne do 500°C .

Pražení ocelku $2 \text{FeCO}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ probíhá do 800°C ; přítomný pyrit se oxiduje do 650°C na Fe_2O_3 nebo Fe_3O_4 a SO_2 , při vyšších teplotách na $\text{FeS} + \text{S}$, a dále dle reakce $3 \text{FeS} + 5 \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{SO}_2$.

V hlušíně obsažené sírany CaSO_4 , BaSO_4 se rozkládají obtížně, takže tato síra se odstraní jen na 50 %.

Arsen se oxiduje na těkavý As_2O_3 a netěkavý As_2O_5 , proto odstranění As se děje asi na 30 %.

V pražení se uplatňují pece šachtové, rotační troubové.

Magnetizační pražení se vede na Fe_3O_4 , nebo na $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, které jsou silně magnetické - a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{CO}} \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{FeO} \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{Fe}_3\text{O}_4$
 b) $\text{FeO} \xrightarrow[400^\circ]{\text{O}_2} \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Pražení se provádí ve dvou etapách, nejprve redukční s CO na FeO, který se potom oxiduje buď s CO_2 na Fe_3O_4 anebo vzdušným kyslíkem po ochlazení ($220 - 550^\circ\text{C}$) na $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Pražení se provádí v šachtových, rotačních a fluidizačních pecích. Oddělení magnetických kysličníků se provede magnetickou separací.

Úprava rovnoměrného složení chemického a granulometrického, čili homogenizování rud se provádí ukládáním rudy na hromadu v tenkých vodorovných vrstvách a odběr z hromady se provádí postupně šikmo, takže ruda se odebírá z několika vodorovných vrstev.

Úprava kusovosti se provádí jednak drcením, tříděním, jednak spojováním prachových a drobných rud. Spojování, zkusování je možné briketováním, aglomerováním a peletizací (sbalováním). Briketování se dnes v železářství používá málo. Zato peletizace se stále rozšiřuje, neboť je výhodná zejména pro rudy velmi jemnozrnné a flotační koncentráty (ϕ zrna $< 0,06 \text{ mm}$), které jsou méně vhodné k aglomeraci, pro malou prodyšnost, která snižuje výkon zařízení a jakost spečence. Aglomerace je nejrozšířenější, téměř universální postup pro výrobu kusové vsázky, při kterém probíhá vedle spékání i pražení.

Briketování se provádí někdy s pojídky (dehet, smola, struska, cement, vápno), dnes jen na prstencovém lisu s pracovním tlakem 200 kPa.

Peletizování je založeno na vytvoření sítě kapilár v peletě. Ruda se vlhčí tak, aby všechna zrnka byla pokryta tenkým filmem. Kapilárními silami se zrnka

přitahují na vzdálenost, kdy již začínají působit mezimolekulární síly, které drží zrnka u sebe. Peletizovat lze suroviny vhodného tvaru a velikosti zrna, při vhodném sklonu a rychlosti otáčení zařízení. Někdy se použije i pojivo (bentonit). Struskotvorné přísady se zatím zkouší.

Sbalování se provádí na mísách a kuželech ϕ 2 - 6 m, sklonu 2 - 5°, nebo v bubnech ϕ 2 - 3 m, délky 5 - 10 m. Vlhká jemná ruda (ϕ 0,04 - 0,2 mm) se na otáčivých talířích sbaluje do kuliček, které rostou nalepováním dalších zrněk. Po nějaké době se produkt reztřídí, drobné kuličky se vrací zpět. Ruda sbalená do kuliček ϕ 10 - 25 mm se suší, spéká a ochlazuje, vše v šachtové peci, v rotační peci, nebo na roštovém pásu. Vypalování pelet při teplotě pod bodem tání vložek se děje v oxidační atmosféře. Vyrábět předredukované (metalizované) pelety v redukčním prostředí se zkouší. Vypálené pelety mají dobrou pevnost a vydrží i transportní manipulaci.

Aglomerací se mají stmelit drobné, jemnozrnné i prachové rudy ϕ 0 - 10 mm ve větší kusy spékáním při vysokých teplotách a současně odstranit škodlivé příměsi jako S, As aj. Také se má dosáhnout lepších fyzikálních vlastností pro redukci.

Nejrozšířenější je aglomerace v klidné vrstvě uložené na roštu spékacího pásu. Z různých zařízení převažují dnes Dwight-Lloydovy přímé spékací pásy pracující nepřetržitě, z nichž největší mají odsávací plechu až 600 m² a denní výkon 20 000 t aglomerátu. Zpracuje se zde ruda, okuje, kyz.výprašky, strusky, úlet z VP. Do vsázky se vmíchá také palivo, různé přísady urychlující spékání (vápence) a ve-da k dosažení dobré prodyšnosti. Písady a keks se melou na zrnitost 0 - 3 mm. Vše se promíchá, navrhčí a sbaluje v bubnu. Na spékací pás se nasype roštovina (starý aglomerát) a na ni rudy, přísady a paliva. Vrstvou směsi vysokou 30 cm se prožene vzduch, spodem se odtahuje. Shora se zapálí palivo směsí, která potom prohořívá až dolů k roštu pásu. Aglomerát se na konci pekybujícího se pásu (2 m/min) vyklepí, drtí, třídí. Aglomerační pás je složen z řady mělkých pánví, "voziků" s řeštem, kloubovitě spojených. Spékání probíhá za vysokých teplot 1300 - 1500 °C pouze v úzké vrstvě, kde hoří palivo. Paliva je jen 10 %. Kolem center spalování se natavují zrnka směsi, vyhořená tavenina obaluje zbylá zrnka a při ochlazení vzniká spečená hmota - aglomerát. Při aglomeraci se odstraní síra z 80 - 99 %. Při výrobě zásaditého aglomerátu je odsíření horší, protože SO₂ reaguje s CaO.

Komplexní aglomerát je dalším vývojovým stupněm výroby. Obsahuje tolik zásad, aby byl samohutný a obsahuje také další přísady (Mn), které pak není třeba přidávat do VP. Dosahuje se tak monokomponentní vsázky, čímž se zjednoduší podmínky pro řízení VP.

Předredukovaná vsázka (metalizovaná). Touto úpravou se sice zvyšují náklady na její přípravu, ale snižuje se měrná spotřeba drahého koksu ve vysoké peci. Předredukci surovin lze provádět v šachtové peci, reurové peci, ve vířivé vrstvě apod. a různými redukovadly plynnými, tekutými i pevnými.

Plně redukované pelety bohaté, čisté Fe rudy jsou vhodné ke zpracování příme v el.obloukové peci. Jejich výroba je uvedena ve stati o přímé výrobě železa z rud.

4.2.3. Vysoká pec a poohody ve vysoké peci

4.2.3.1. Vysoká pec

Vysoká pec slouží k výrobě surového železa. Je to protiproudné zařízení, v němž sestupuje ruda, koks a struskotvorné přísady šachtou vysoké pece, přejímají teplo

stoupajících plynů složených v podstatě z dusíku, kyslíčnicku uhelnatého a uhlíčitého. Redukce Fe_2O_3 nebo Fe_3O_4 probíhá při sestupu vsázky postupně a ve spodní části pece dochází k roztavení vyredukovaného železa i zbytků rudy, které zreagovaly se struskotvornými přísadami. Tekutý kov i struska se shromažďují v nístěji, odkud se vypouští. Předvýfučnými se spaluje dmýchaným horkým vzduchem koks a zajišťuje tak dostatečnou teplotu pochodu. Vzniká při tom CO, který slouží jako redukovaadlo.

Rozhodujícím činitelem pro výrobu surového železa je tedy dostatečné množství tepla a dostatečná teplota ve vhodném redukčním prostředí.

Vyzdění vysokých pecí dříve bylo provedeno šamotem. V nejvíce namáhané části, zařážce a nístěji se přešlo na uhlíkovou vyzdívku a výdusku, které mají až 3x větší tepelnou vodivost než šamot. To umožňuje účinnější chlazení a udržení nižší povrchové teploty vyzdívky. Zdivo šachty je namáháno mechanicky i chemicky jak pevnými tak roztavenými a plynnými látkami. Také zde se přešlo na kvalitnější šamot s vyšším obsahem Al_2O_3 cca 43 % a dále i na tvrdě pálený šamot s malou pórovitostí obsahující až 60 % Al_2O_3 . Kvalita použitých šamotových tvárníc v šachtě stoupá směrem dolů se stoupající teplotou. Spodní část šachty se také vyzdívá uhlíkovými tvárnícemi.

Šachta může být vyzděna buď tlustostěnným zdivem (50 - 100 cm), nebo tenkostěnným (30 cm) intenzivně chlazeným vodou.

Důležité parametry vysoké pece

Pro posouzení práce a pochodu vysoké pece používá se některých ustálených pojmů: profil VP, průměr nístěje, užitečný objem a výška (vnitřní) pece.

Výška pece má velký vliv na spotřebu koksu. Vyšší sloupec znamená lepší využití tepla plynu, zvýšení výkonu a snížení množství kychtových plynů. Výška je ale omezena pevností koksu - bývá 28 - 32 m.

Průtavná doba je doba průchodu zavážky pecí, je vyjádřena vztahem

$$t = \frac{24 \times V_n}{P_s \times V_v} \quad \text{kde } t \text{ - hod}$$

V_n - m^3 užitečný objem pece

P_s - t/24 h, denní výroba sur. železa

V_v - m^3/t objem vsázky na tunu sur. železa

a bývá 6 - 8 hodin. Závisí na jakosti rudy, koksu a jeho spotřebě, na druhu vyráběného železa. Je ukazatelem intenzity tavby, tedy využití objemu pece.

Výkon VP je dán výrobou surového železa v t/24 hod.

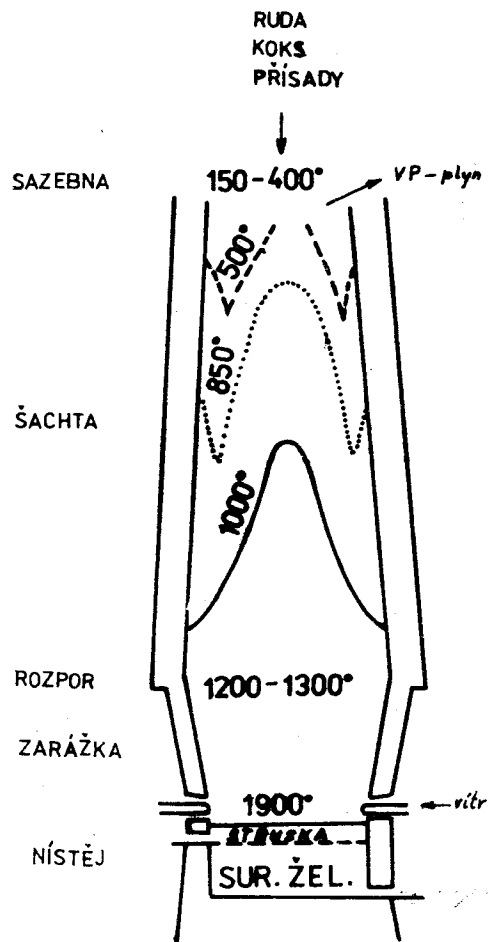
Koeficient využití užiteč. prostoru VP je m^3/t sur. železa/24 h. Je kriteriem technické úrovně provozu. Bývá 0,8 - 0,4. Snižuje se (zlepšuje) zvýšenou intenzitou tavby a zmenšenou specifickou spotřebou koksu.

Měrná spotřeba koksu, kg/t sur. železa. Nejlepší pece mají dnes již 400 kg/t s.ž.

Vysoké pece mají tyto hlavní části:

- sazebna - horní část pece slouží k zavádění vsázky a k odvodu vysokopecního plynu
- šachta - je část pece pod sazebnou, směrem dolů se rozšiřující k zajištění volného klesání ohřívané vsázky
- rozpor - je nejširší spodní část šachty, kde se dosahuje teplota 1200 - 1300 °C a počíná tavení strusky

- sedlo** - (zarážka) je zúžující se část pece, s ohledem na zmenšující se objem vsázky vlivem tavení
- nístěj** - je válcovitá spodní část pece, kde jsou umístěny dyšny na dmýchání horkého vzduchu, a kde se shromažďuje tekutá struska a pod ní roztavené sur.železo. Nístěj s výpustnými otvory je nejvíce namáhaná část VP
- odpichový otvor** - je umístěn až u dna nístěje. Jím se vypouští všechno vyrobené železo
- strusková výpust** - je asi v polovině výšky mezi výpustí železa a výfučnami. Je to v podstatě dutá trubka chlazená vodou
- přívod stlačeného horkého vzduchu** - je zajišťován z okružního větrovodu, odkud je rozveden k jednotlivým výfučnám (koleno-kačer-píšťala-chladnice-forma). Píšťala má průměr až 20 cm a vlastní výfučna (dyšna) zasahuje do pece asi 20 cm. U středně velkých pecí bývá asi 20 výfučen.



Obr. 4.2.

4.2.3.2. Pochody ve vysoké peci

Z ekonomického hlediska by měl pochod probíhat s co největším výkonem při teplotách co nejnižších. Teplota je ale dána bodem tání strusky a železa. Železo taje při 1539° C, znečištěné vyredukovanými prvky Mn, Si, P, S a zejména uhlíkem taje pod 1200° C.

Struska složená z CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ taje vždy nad 1400° C. Pro dosažení dostatečné tekutosti strusky, potřebné pro vypuštění z pece a pro dostatečnou reaktivnost strusky má mít teplotu vyšší cca $1400 - 1500^{\circ}$ C. Ta je také limitujícím faktorem pro průběh pochodu.

Proto složení vsázky musí dávat strusku dostatečně tekutou a současně takového složení, aby aktivity prvků, které nejsou vítanou součástí sur.železa, byly co nejmenší a naopak aktivity prvků, které se mají vyredukovat ze strusky do železa, aby byly co největší. Dosahuje se toho mícháním různých druhů rud, přísadou tavidla a struskotvorných přísad. V praxi je však složení strusky kompromisem mezi dobrou tekutostí a složením vyráběného surového železa.

Z četných studií VP pochodu také vyplývá, že rovnovážné rozdělení prvků mezi strusku a kov není dosahováno ani při nejvyšších teplotách nístěje, kdy kinetika se uplatňuje ještě v podstatné míře.

Pochody ve VP možno rozdělit do 6ti skupin:

1. fyzikálně-chemické hlavně v horní části pece, vypařování vlhkosti, rozklad hydrátů (300-400° C), rozklad uhličitánů 600-700° C, únik prohavých látek z koksu (do 800° C) a vypařování prvků a sloučenin (alk., Zn).

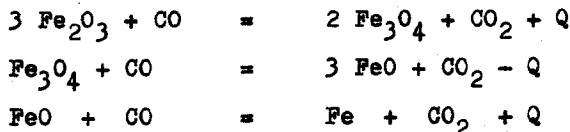
Reakce ve vysoké peci:

			Začátek reakce: °C	
FeCO ₃	=	Fe + CO ₂	- 100 000 kJ	500
MgCO ₃	=	MgO + CO ₂	- 104 700 kJ	500
CaCO ₃	=	CaO + CO ₂	- 178 030 kJ	750
MnCO ₃	=	MnO + CO ₂	- 304 000 kJ	600
C + O ₂	=	CO ₂	+ 399 420 kJ	250
C + CO ₂	=	2 CO	- 166 257 kJ	850
FeCO ₃ + CO	=	Fe + 2 CO ₂	- 5 870 kJ	400
H ₂ O + CO	=	H ₂ + CO ₂	+ 41 300 kJ	450
H ₂ O + C	=	H ₂ + CO	- 75 200 kJ	500
Fe ₂ O ₃ + CO	=	Fe ₃ O ₄ + CO ₂	+ 52 460 kJ	150
Fe ₃ O ₄ + CO	=	3 FeO + CO ₂	- 26 669 kJ	245
FeO + CO	=	Fe + CO ₂	+ 13 000 kJ	300
Fe ₃ O ₄ + CO	=	3 Fe + CO ₂	+ 15 156 kJ	300
3 Fe ₂ O ₃ + H ₂	=	2 Fe ₂ O ₄ + H ₂ O	+ 113 040 kJ	300
Fe ₃ O ₄ + 2 H ₂	=	3 Fe + 3 H ₂ O	- 149 468 kJ	450
Fe ₃ O ₄ + H ₂	=	3 FeO + H ₂ O	- 67 826 kJ	240
FeO + H ₂	=	Fe + H ₂ O	- 27 215 kJ	300
FeO + C	=	Fe + CO ₂	- 140 400 kJ	880
Fe ₃ O ₄ + C	=	3 FeO + CO	- 194 300 kJ	780
Fe ₃ O ₄ + C	=	3 Fe + 4 CO	- 167 700 kJ	500
SiO ₂ + 2 C	=	Si + 2 CO	- 637 065 kJ	1 450
SiO ₂ + 2 C + Fe	=	FeSi + 2 CO	- 554 750 kJ	
MnO + C	=	Mn + CO	- 287 382 kJ	1 100
MnO + CO	=	Mn + CO ₂	- 121 600 kJ	1 400
P ₂ O ₅ + 5 CO	=	2 P + 5 CO ₂	- 127 900 kJ	800
P ₂ O ₅ + 5 H ₂	=	2 P + 5 H ₂ O	- 338 900 kJ	800
3 Fe + C	=	Fe ₃ C	+ 22 600 kJ	600
3 Fe + 2 CO	=	Fe ₃ C + CO ₂	+ 180 490 kJ	450
FeS ₂	=	FeS + S	- 77 900 kJ	950
Fe + S	=	FeS	+ 93 600 kJ	450
FeS + CaO + C	=	Fe + CaS + CO	- 149 100 kJ	750
FeS + CaO	=	CaS + FeO	+ 3 160 kJ	600
FeS + Mn	=	MnS + Fe	- 109 690 kJ	
2 MnO ₂ + CO	=	Mn ₂ O ₃ + CO ₂	+ 226 900 kJ	50
3 Mn ₂ O ₃ + CO	=	Mn ₃ O ₄ + CO ₂	+ 170 200 kJ	180
Mn ₃ O ₄ + CO	=	3 MnO + CO ₂	+ 51 920 kJ	250

2. redukce oxidů železa

Ve vysoké peci se oxidy redukují plynem, obsahujícím CO - redukce nepřímá a uhlíkem - redukce přímá. Nejvyšší oxid Fe_2O_3 postupně přechází na nižší, až na kovové železo. Stálost oxidů, daná různou pevností vazby atomů kyslíku, vzrůstá v tomto pořadí: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{FeO}$

Redukce nepřímá probíhá dle těchto rovnic:



Oxid FeO je pod 572°C nestálý a proto Fe_3O_4 se redukuje na železo:

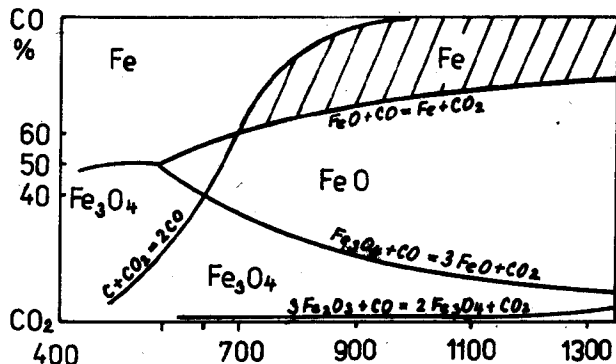


Každé rovnováze uvedených reakcí při určité teplotě odpovídá určitý poměr parciálních tlaků $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ nebo koncentrací $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ v plynné fázi, vyjádřený rovnovážnou konstantou $K = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$

Teplotní závislost rovnováh železa - oxidů železa - uhlíku - $(\text{CO} + \text{CO}_2)$ v plynné fázi vyjadřuje diagram č. 4.3.

Jeho rovnovážné křivky udávají změnu poměru CO : CO_2 příslušné reakce a ohraničují oblast označující teploty a složení plynné fáze při nichž je stálá ta neb ona tuhá fáze.

Horní šrafovaná oblast udává podmínky za nichž je stálé železo. Při vyšším poměru CO/ CO_2 než rovnovážném probíhá redukce oxidů na kovové železo. Čím je obsah CO vyšší, tím je soustava vzdálenější od rovnováhy a tím lépe probíhá redukce.

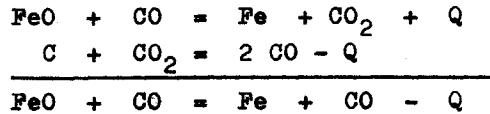


Zředěním směsi CO- CO_2 jiným plynem (N_2) se změní sice koncentrace absolutně, ale vzájemný poměr zůstane nezměněn. Počínající redukci Fe_2O_3 na nižší oxidy lze pozorovat již při $200 - 300^\circ\text{C}$, ale reakční rychlost je zde velmi malá. Ve vysoké peci začíná redukce Fe_2O_3 při teplotě 350°C . Plyny ve vysoké peci proudí rychlostí asi $7 - 15 \text{ m/s}$; proudí-li pomalu, lze dosáhnout téměř rovnovážných poměrů.

Uhlík vyloučený rozkladem CO, impregnující porézní rudu je velmi účinné redukovaadlo. Při 750°C je jeho účinek silnější než CO. Proto nelze přesně vymezit pásmo nepřímé a přímé redukce; naopak mohou vedle sebe probíhat obě, dle místních podmínek. Spékavost rudy snižuje propustnost pro plyny a tím omezuje nepřímou redukci. Z rudy přeměněné ve strusku se redukuje železo přímo: buď uhlíkem z CO, nebo koksem. Pro redukci koksem musí roztavená struska, do níž přešly kysličníky železa, stékat po povrchu koksu a vnikat do jeho dutin. Poslední podíly železa mohou být ze strusky vyredukovány až v nístěji koksem plovoucím ve strusce.

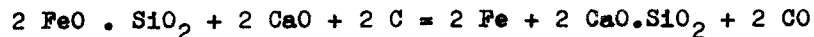
U snadno redukovatelných rud, obsahujících Fe_2O_3 je podíl nepřímé redukce větší než při rudách nesnadno redukovatelných. Redukce tuhých kysličníků při přímém působení tuhého uhlíku může být malá, neboť styčný povrch kusů rudy a koksu je omezený a reakce vlivem vytvořené vrstvy redukčních zplodin se zastavuje, neboť v tuhých fázích probíhá difuze velmi zvolna.

Redukcí přímou lze považovat za výsledný pochod dvou reakcí



Současný průběh těchto reakcí i výsledné, je možný za podmínek odpovídajících vyšrafovanému poli diagramu obr. 4.3. Pro přímou redukci je nutné, aby CO_2 přecházel v CO takovou rychlostí, aby se nahradila spotřeba CO na redukci. Proto přímá redukce probíhá tím rychleji, čím je vyšší teplota. Ve vysoké peci od 1000°C nastává redukce FeO jen přímou redukcí. Rovněž redukce Mn, Si je jen přímá.

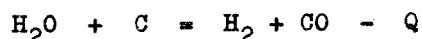
Železo v zavážce bývá také v podobě křemičitanu (v rudách, struskách ocelářských, z válcoven), které případně mohou také vzniknout až v peci. Pro redukci je potřebná přítomnost CaO, který jako silnější zásada uvolní z křemičitanu FeO:



Rychlost a stupeň redukce železných rud závisí:

1. na rychlosti přívodu redukčního plynu a odvodu plyných splodin z reakčního pásma
2. na teplotě pochodu
3. na zrnitosti (kusovitosti) rudy
4. na pórovitosti rudy
5. na složení plynu - VP pracuje nejlépe vyredukuje-li se nepřímou redukcí asi 80 % a přímou asi 20 % železa.

Vysokopeční plyn obsahuje také trochu vodíku, který redukuje kysličníky železa při teplotě o málo vyšší než CO. Stoupající teplotou se redukce vodíkem velmi urychluje. Vzniklá vodní pára se ihned rozkládá žhavým koksem:

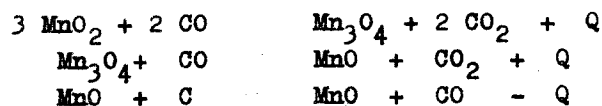


Redukce Si začíná asi při 1050°C jen tuhým uhlíkem - redukcí přímou



kterou podporuje delší doba styku s koksem, vyšší teplota v nístěji a vysoký obsah SiO_2 ve strusce.

Redukce Mn probíhá nepřímo i přímo:



redukce nepřímá se zastaví u MnO při teplotě asi 650°C . Přímá redukce je silně endotermní a probíhá až při nejvyšších teplotách v nístěji. Začíná při teplotách kolem 1100°C . Mn se vyredukuje jen asi z 30 - 80 %. Část zůstane ve strusce jako křemičitan. Zásaditost strusky a vyšší teplota jeho redukcí podporují.

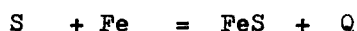
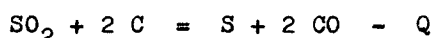
Redukce P. Ve vsázce je jako fosforečnan, který se začíná redukovat již při 500°C, takže v podmínkách VP se vyredukuje všechen a přechází do železa jako fosfid:



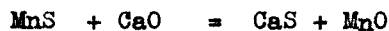
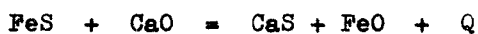
Podobně se redukuje i další prvky, zejména Pb, As, Sb, Sn, Cr, V, Ni, Cu a přecházejí z největší části (kromě Pb) do železa.

TiO₂, CaO, MgO, SrO, Al₂O₃ se neredukují ve VP a přecházejí do strusky. ZnO téká do plynů, zčásti tvoří v peci usazeniny.

Síra do VP se dostává rudou a koksem, ve kterých je obsažena jako sírany, sirmíky. Redukcí síranů uhlíkem nebo kysl.uhelnatým vzniká CaS, FeS, $\text{CaSO}_4 + \text{C} = \text{CaS} + \text{CO}$. Tepelným rozkladem $\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}$ vzniklá síra se vypařuje do plynů a odchází z pece dříve než se začne tvořit železo. Nejvíce síry přináší koks. Jeho spalováním vzniká také SO₂, který se redukuje na síru v parách. Ta se slučuje se železem a manganem a přechází tak do železa



Ze surového železa se síra zčásti zase odstraní při jeho styku se struskou, zejména při prokapávání vrstvou strusky v nístěji. Při tom se rozpouští FeS a MnS do strusky, kde reaguje s CaO na CaS



CaS je nerozpustný v kovu, ale rozpouští se ve strusce. Odsíření železa podporuje tedy: zásaditost strusky, snížení FeO ve strusce, vysoká teplota pro endotermické zabarvení reakcí, také pro vyšší tekutost, reaktivnost přehřáté vápenaté strusky a obsah Mn v kovu. Při slabě zásadité strusce přechází do ní asi 35 % S, při vyšší zásaditosti až 75 % S.

Nauhličování železa

První kovové železo - houba vzniká asi při 700°C. Převážná část do 1000°C, kdy obsahuje asi 1 % C. Nauhličování houby probíhá

- a) přímým stykem s uhlíkem koksu
- b) rozkladem CO v pórech rudy na jemný uhlík (saze), který reaguje se vzniklou houbou na karbid



a ten se v železe snadno rozpouští.

Nauhličování klesá bod tání železa. Nauhličené železo se roztavuje asi v rovině rozporu, po kapkách stéká po koksu, při čemž se rozpouští další uhlík. Obsah uhlíku může dosáhnout téměř 7 %. Nauhličení podporují karbidotvorné prvky Mn, Cr aj., kdežto Si, P a S potlačují (tvoří sloučeniny s Fe).

Křemík krom toho podporuje v sur.železe rozpad Fe₃C a vylučování grafitu. Tím se zlepšují mechanické vlastnosti sur.železa a proto slévárenské železo obsahuje vždy hodně křemíku.

Tvoření strusky

je založeno na hlušině rudy, popela koksu, přísadě vápence a v první fázi také na kysličnících železa a manganu.

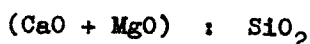
Vsázka napřed měkne (cca 1200 °C), stává se plastickou a taví se asi při 1400 °C; tekutost strusky značně závisí na složení.

První kapky strusky se tvoří v dolní části šachty jako snadno tavitelné eutektika. V prvotní strusce se rozpouští FeO, MnO a tvoří zde lehce tavitelné křemičitany. Ve strusce při stékání postupně se redukuje tyto oxidy a současně se struska obohacuje o CaO, čímž se zvyšuje její bod tání.

Tavitelnost strusky reguluje teplotu v dolní části pece. Lehkotavitelná se roztaví při nízké teplotě a ochlazuje nístěj, těžkotavitelná přináší do nístěje velké množství tepla. Tím se ovlivňuje práce VP a složení i jakost surového železa, zejména odsíření. Výhodná je lehkoredukovatelná ruda s těžkotavitelnou hlušinou.

Složení strusky se během tavení plynule mění, až konečná struska obsahuje tyto nezredukovatelné oxidy: SiO₂ 26-40%, CaO 36-48%, Al₂O₃ 10-20% a menší množství MgO, MnO, FeO, CaS, P₂O₅, MnS, BaS, K₂S a Na₂S.

Zásaditost strusky se vyjadřuje poměrem



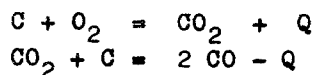
který bývá v provozu VP 1,0 - 1,5.

Pokud je nutné zpracovat chudé, značně kyselé rudy, provádí se ve VP tzv. kyselé tavení, protože vytvoření zásadité strusky by vyžadovalo značné množství vápence, čímž by vznikl velký objem strusky; klesal by tak výkon pece a vzrostla spotřeba paliva.

Při kyselém tavení snižuje se basicita strusky až na 0,8 i méně. Nevýhodou však je, že surové železo má vyšší obsah síry, která se musí odstraňovat mimo vysokou pec sodou nebo vápnem.

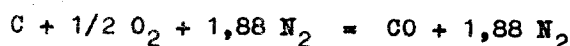
Spalování koksu

probíhá před výfučnami, jimiž se dmýchá horký, tlakový vzduch. Žhavý koks se spaluje na CO₂, čímž vzniká teplota až 2000 °C. CO₂, který ihned reaguje s okolním uhlíkem koksu



V horní chladnější části šachty se rozkládá CO ve styku se železem (katalyzátor) na CO₂ a saze - $\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$

Oxidační pásno sahá od výfučen asi 120 cm ke středu pece a asi 80 cm nahoru. Obsah kyslíku v plynech ve směru od výfučen klesá, CO₂ nejprve vzrůstá, ale s rozvojem reakce $\text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$ klesá. Výslednou reakcí spalování možno psát



což odpovídá složení plynu v nístěji cca 35 % CO₂, 65 % N₂. Plyn stoupá z nístěje, ohřívá zavážku a redukuje ji. Vlivem spalování koksu se v nístěji a v sedle nepřetržitě uvolňuje část tavicího prostoru, do něhož klesá výše ležící materiál. Nejvyšší teplota vysoké pece v ohničku spalování před výfučnami dosahuje asi 1900 - 2000 °C. Teplota VP plynu na sazebně je asi 250°C. Tlak větru je asi 200kPa (při větším objemu pece stoupá). Směrem k sazebně klesá, kde má jen 110 kPa.

Pracuje-li se s vyšším tlakem na sazebně (např. o 70 kPa) zmenšuje se objem dmých. větru a při stálém hm.množství i rychlost proudění plynu mezi kusy zavážky, tím se zeslabuje i tlak proti klesající zavážce. Tento protitlak plynů vyvažuje asi polovinu váhy sloupce zavážky, druhá polovina je vyvážena třením o stěny vyzdívky.

Při menší rychlosti jsou plyny delší dobu se styku se vsázkou, čímž se dosáhne lepší využití jejich chemické i tepelné energie. Nebo při zachování stejné rychlosti proudících plynů lze zvýšit množství větru a tím zintenzivnit spalování koksu před výfučnami a úměrně zvýšit výrobnost pece.

4.2.3.3. Provoz vysoké pece

Normální chod se projevuje vzhledem strusky a surového železa, dále teplotou a složením vysokopecních plynů. Např.: při nesprávném chodu pece železo zůstává ve strusce ve větším množství ($< 1\%$) nezredukováno jako FeO a struska je pak černá. Stoupnutí teploty na sazebně svědčí o nevhodném využití paliva. Hlavním ukazatelem složení sur.železa je obsah Si, doplňujícím obsah Mn a S. Pokles Si, Mn, C svědčí o studeném chodu, kdy stoupá obsah síry, zatímco zvýšení obsahu Si, Mn, C a pokles S v sur.železe charakterizuje horký chod. Ve strusce se ochlazování projeví zvyšováním obsahu SiO_2 , čímž roste její kyselost, struska je viskoznější.

Důležité je pravidelné zavážení sazební v intervalech 40 - 18 minut. Sur.železo se vypouští za 2 - 4 hodiny, jeho teplota má být asi 1400 °C.

Tekuté surové železo se buď odlévá do kokil licího stroje, nebo častěji se po železnici transportuje do ocelárny. K dopravě slouží železniční podvozky, na nichž je uložena velká pánev o obsahu 90 - 150 t, nebo pojízdný mísič doutníkového tvaru obs. až 320 t, opatřený sklápěcím zařízením, uzavřený, má jediný otvor sloužící k plnění i vylévání. Vhodný tvar a keramická vyzdívka zajišťují malé tepelné ztráty, takže sur.železo zůstává tekuté několik hodin a transportuje se až na 300 km.

Pro trvalé a podrobné sledování chodu vysoké pece a pro jeho regulaci jsou měřeny zejména: u zavážky - počet, výška; u větru - tlak, teplota, množství; u VP plynu - tlak, teplota, složení; na VP - teplota zdíva, základu, tlak a spotřeba chladicí vody; na Cowper.ohříváči - teplota spalování, teplota kopule, analýza a množství spalin, spotřeba plynu, a další údaje.

Vysokopecní plyny mají složení podle vyráběného sur.železa. Vedle plynných součástí obsahují poměrně značné množství prachu ($3-30 \text{ g/m}^3$) tzv. výhoz, který složením odpovídá zavážce. Na 1 t koksu spotřebovaného na VP se vyrobí asi 3800 - 4000 Nm^3 kychtového plynu. Tento plyn se využije z cca 30 - 40 % na ohřev větru, a zbytek v kombinaci s dalšími plyny na ohřev různých pecí v závodě, případně se použije v koksárně.

VP plyn se musí čistit. Používají se k tomu prašníky, mokré, suché, statické i dynamické čističe, cyklony, multicyklony i elektrofiltry.

Složení VP plynu je ukazatelem využití energie redukčních plynů a dává přehled o rozdělení plynů po průřezu VP. Nejdůležitější pro posouzení chodu VP je obsah CO_2 v plynu. Jeho množství závisí na:

1. měrné spotřebě koksu - čím je nižší, tím vyšší je obsah CO_2
2. množství uhlíků ve vsázce
3. poměru přímé a nepřímé redukce
4. druhu vyráběného sur. železa - čím má více Si, Mn, P, tím méně CO_2 je v plynu
5. redukovatelnosti rud - u neporézních, hutných těžkeredukovatelných rud, obsah CO_2 v plynu klesá.

VP-plyn má toto přibližné složení:

CO_2 - 8-14%, CO - 23-32%, H_2 - 1-4%, CH_4 - 0,2-0,4%, N_2 - 55-60%.

Spalné teplo 3200 - 4200 kJ/Nm³.

Vítr pro vysokou pec. Pro spalování koksu se používá tlakový ohřátý vzduch - vítr, jímž se lépe využije palivo a dosáhne vyšší teplota v peci. Jeho ohřev se provádí v ohřívacích, vytápěných kychtovým plynem (Cowper). Jsou to věžovité nádoby z ocelového plechu \varnothing až 8 m a výšky do 40 m. Vnitřek je vyložen žáruvzdorným šamotem a vyplněn šamotovým mřížovým. Ve spalovací komoře ohříváče se spaluje VP-plyn a své teplo předává mřížoví, které se tak vyhřívá na teplotu až 1200 °C. Poté se spalování plynu zastaví a přivádí se na rozpálené mřížoví studený vítr, který se zde ohřívá na 600 - 1100 °C a uvádí do pece. Každá vysoká pec je vybavena 3 - 4 ohříváči. Dva se vytápějí, jeden ohřívá vítr a jeden je v rezervě nebo opravě.

4.2.3.4. Výrobky vysoké pece

Z vysoké pece se vždy po určité době vypouští surové železo a struska. Horem na sazebně se odvádí kychtový plyn.

1. Surové železo obsahuje vždy C, Si, Mn, P, S a někdy As, Cu, Ni, Cr, V aj. Uhlíku obsahuje 3 - 4% buď ve formě grafitu nebo karbidu Fe_3C . Křemíku 0,5 - 4,0%. Ve ferrosiliciu z VP je do 15 % Si. Křemík podporuje grafitizaci litiny, takže při 1% Si je 70% uhlíku přítomno jako grafit, při 3% Si téměř 100%. Mangan zamezuje grafitaci a zvyšuje tvrdost tím, že s ferritem tvoří tuhý roztok a stabilizuje karbid. Bývá v rozmezí 0,6 - 4%, u zrcadloviny do 25 % a u Fe-Mn až 80 %. Mn snižuje též obsah S vznikem MnS. Fosfor snižuje bod tání železa a zvyšuje jeho tekutost. Jeho obsah u běžných surových želez bývá do 0,4% P, u čistých tzv. "hematitových" jen do 0,20 %. U sur. železa pro zkujňování bazickým pochedem je obsah P až 2,2 %. U slévarenských želez bývá až 0,8 % P. Síra a arsen zvětšují křehkost a zmenšují tekutost, jejich obsah má být proto co nejmenší. Běžně bývá 0,03 - 0,1 %.

Surová železa se dále zpracovávají buď v ocelárnách zkujňováním na ocel, nebo ve slévárnách přetavováním na odlitky ze šedé litiny. Pro ocelárnu se dopravuje tekuté v pánvi do mísiče, pro slévárnu se odlévá do housek.

Podle dalšího zpracování surového železa se řídí i jeho složení. Rozdělují se na: 1/ surové železo martinské - pro zásaditý poched má nižší obsah Si 0,5 - 1%, vysoký Mn 2 - 4 % a různý obsah P 0,2 - 2 %, - pro kyselý poched nízký obsah P a S a vysoký Mn až 3 %. Obsah uhlíku bývá 3 - 4 %;

- 2/ surové železo thomasovské je bohaté na P a Mn, chudé na S. Mívá 3,5 % C, 0,5 % Si, 1,8 % Mn, 2 % P;

3/ surové železo bessemerské musí mít nízký obsah P, S, 3-4% C, 1,5-2,5% Si a zhruba stejně Mn.

4/ surové slévarenské má dle účelu použití 0,5-3,5% Si, Mn 0,5-1,3%, P 0,4-0,8%, S pod 0,09% a C 3-4%.

Kromě surových želez lze vyrábět na vysoké peci feroslitiny, feromangan, zrcadlovinu a nízkoprocenní feresilicium.

Dle chemického složení se surová železa rozdělují na: šedá, přechodová a bílá.

2. Vysokopeční struska. Její množství při výrobě 1 t sur. železa závisí od jakosti rudy, koksu a bývá 0,5-1,8 t/t s.ž.

Složení strusky je v těchto hranicích:

SiO ₂	26 - 40 %	poměr CaO:SiO ₂
CaO	36 - 48 %	bývá 0,8-1,4
Al ₂ O ₃	10 - 20 %	

Struska je dnes cennou surovinou. Zpracovává se:

- ochlazením a drcením na štěrky nebo písek
- granulací do vody na granulát a pemzu
- rozprašováním proudem páry na struskovou vlnu.

3. Vysokopeční plyn má výhřevnost 3700 - 4200 kJ/m³ a používá se ho k vytápění ohříváčů, pecí, kotlů aj.

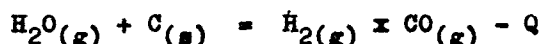
4.2.3.5. Pokrokové metody výroby surového železa

V principu postup výroby surového železa zůstává stále zachován. Změny, ke kterým došlo, sledovaly jen zvýšení výkonu a hospodárnosti. Zejména se stále zvětšují rozměry a obsah vysoké pece, ale i v jiných směrech, jako je úprava rudné vsázky, její obhacení, zintenzivnění pochodu, nové postupy tavení, se sleduje zhospořádání.

Úprava vsázky je nejsnažším prostředkem jak zvýšit výkon pece a snížit spotřebu drahého kovu. V moderních hutích je stejně důležitá jako provoz vlastní vysoké pece.

Zintenzivňování provozu vysoké pece, je kromě uvedených způsobů prováděno:

- vyšším ohřevem větru až na 1500 °C, pro snížení spotřeby koksu,
- obhacením větru kyslíkem - bylo umožněno až stavbou velkých kyslíkár. Přináší tyto výhody: snížení měrné spotřeby koksu, zvýšení výrobnosti pece, zvýšením teploty nistěje vyšší redukcí Si, Mn a posléze zlepšení jakosti VP-plynu. Vítr se obhacuje max. na 25 % O₂,
- použitím zvýšeného tlaku na sazebně. Do nedávna byl vhnán vítr do VP takovým přetlakem, aby ho pecí prošlo potřebné množství při protitlaku na sazebně určeném odporem čistících zařízení a tlakem plynojemu. Dnes se u velkých pecí pracuje se zvýšeným tlakem. To vede ke zmenšení objemu plynu, takže lze vhnat do pece ve stejném čase větší množství větru. VP jde stejnoměrněji, má vyšší výkon a menší spotřebu paliva.
- úpravou vlhkosti větru. Pro pravidelnost chodu VP je především důležité udržovat konstantní vlhkost větru. Vlhčením lze zvětšit výrobnost pece. Rozklad vodní páry je reakce silně endotermní.



Proto, aby byla zachována stejná teplota nístěje, je třeba nahradit teplo spotřebované k rozkladu vodní páry vyšším tepelným obsahem větru t.j. zvýšením jeho teploty. Dnešní sušení větru sleduje úsporu koksu.

K zhošpodárnění provozu VP-provezu přispívá také

výroba elektrické energie ve spalovacích turbínách na VP-plyn, snížování spotřeby koksu ve VP lze dosáhnout zlepšením redukovatelnosti, zlepšením pracovních podmínek pece a jejího chodu využitím výpočetní techniky, použitím kvalitního koksu a vsázky s minim.podílem prachu.

Pro snížení spotřeby drahého koksu jsou vypracovány postupy výroby VP-koksu z méně koksovatelného uhlí.

Je zaveden nový typ koksevaciích pecí a nová technologie výroby "formovaného" koksu, kde se používá směs dobrých i horších druhů uhlí při vyšší kvalitě koksu.

Snížení se dosahuje také plynnými, tekutými i tuhými přísadami do větru.

4.2.4. Výroba mimo vysokou pec

4.2.4.1. Výroba surového železa v elektrických pecích.

V zemích s nedostatkem koksovatelného uhlí a dostatečnými zdroji levného el. proudu se může tato výroba uplatnit.

Teplo potřebné k redukcí se dodává výhradně el.proudem, zatím co koks nebo jiné levné palivo má úlohu redukovadla. Vsázka má být el.vodivá.

Původní nízkošachetní el. pece se neosvědčily a přešlo se na pece bez šachty, při nichž vsázka se přidává přímo do tavicího prostoru. Pece mají kruhový nebo obdél níkový průřez. El.pece mají proti vysokým pecím výhodu, že pracují s malou výškou sloupce vsázky (cca 3 m), takže je možno používat i méně pevné palivo. Redukovalo bývá plynárenský koks, polokoks, smolný koks, antracit, dřev.uhlí. Tříděná ruda zlepšuje prodyšnost a zvyšuje el.odpor. Kusovost bývá 5 - 50 mm. Má být bohatá na Fe (60 %), aby spotřeba el.energie nestoupala. V el.peci lze zpracovat i těžko redukovatelné rudy (titanomagnetity), nebo rudy s vyšším obsahem Zn. Lze zde vyrábět i všechny druhy surových želez a feroslitin.

Důležitá je ekonomie výroby, daná cenou el.energie a koksu. Stejně výrobní náklady dává cenová relace: 1 kg VP koksu = 4 - 6 kWh.

Výrobnost el.pecí závisí hlavně na výkonu transformátoru a na dosahované účinnosti. Dnešní výkony jsou cca 50 MVA.

Spotřeba proudu závisí na kovnatosti rud.

U rudy s obsahem 58 % Fe činí asi 2300 kWh/t

-"- "- 61 % Fe "-- 2100 kWh/t

Teplota v el.peci pod elektrodami je asi 2000 - 3000°C.

Koks vsázky působí jako prodloužená elektroda a rozvádí teplo do stran. Rudná vsázka se taví a současně redukuje.

Na rozdíl od VP je v el. peci podíl nepřímé redukce malý a u těžkotavitel-

ných rud téměř nulový. Redukce zde probíhá většinou jako přímá. Redukce křemíku probíhá poměrně snadno i u sur.železa s vyšším obsahem Si.

Rovněž Mn lze zde snadno redukovat. Dle zásaditosti přejde do železa 60-80%Mn.

Fosfor se vyredukuje všechen do kovu. Lze vyrábět i ferofosfor; jako redukovaadlo se použije křemík.

Síra se odstraňuje celkem snadno. Vlivem vysoké teploty přechází také jako siřník křemičitý SiS_2 do plynů.

Vedle redukčních reakcí probíhá i nauhličování vyredukováného železa. K úplnému nauhličení obvykle nedojde pro krátkou dobu tavení. Zvýšeným množstvím redukovaadla a zásaditější struskou lze nauhličení upravit.

Struska z el.pece obsahuje:

25 - 35% SiO_2 , 10 - 25% Al_2O_3 , 40 - 60% CaO, 1 - 10% MgO.

Složení plynu:

60 - 70% Co, 8 - 15% CO_2 , 2 - 10% H_2 , 1 - 3% CH_4 , 1 - 2% N_2 .

Výhřevnost 9600 - 10000 kJ/Nm³.

Množství plynu je proti VP značně menší, asi 650 Nm³/t sur.železa.

Množství tepla vyvinuté proudem v joulech

$$Q = E \cdot I \cdot t = R I^2 t$$

kde E je napětí ve voltech, I intenzita proudu v ampérech, R odpor v ohmech, t čas v sekundách.

4.2.4.2. Výroba surového železa v nízkošachetní peci

Je založena na využití podřadnějšího paliva, chudých a prachových rud příp. rudnouhelných briket. Pracuje se vzduchem obohaceným kyslíkem asi až na 28%. Tím se sníží pásmo nejvyšších teplot jen na 1 m nad dyšnami. Tím také teplota v šachtě rychle klesá na 100 - 200°C ve výši 6 m, čímž je také snížena potřebná výška pece. Menší výška snižuje také nárok na pevnost vsázkového materiálu.

Obohacením větru kyslíkem se zmenšuje objem plynů a tím i jejich rychlost v peci. Snížená průtoková rychlost plynů znamená i snížení ztrát výhozem a lze pak použít i drobnější vsázku. Vsázka nesmí obsahovat uhlíčitany, které by se dostávaly nerozložené až do nístěje. Vyžaduje větší péči při přípravě k zajištění rovnoměrného chodu pece.

Chemické reakce jsou obdobné jako u vysoké pece; odchylky jsou tyto:

- zmenšené pásmo max.teplot nad výfučnami omezuje nepřímou redukci, takže zde probíhá hlavně redukce přímá, což ovlivňuje poměr CO/CO_2 v plynech,
- teplota kovu a strusky v nístěji je vyšší. Pracuje se se zásaditou struskou, ale lze pracovat i při basicitě podstatně nižší než na VP, t.j. při 0,85-0,7.

Dosavadní nízkošachetní pece jsou poměrně malé jednotky s denní produkcí 40 - 150 t.

Složení kychtových plynů CO 29-30 %, CO_2 2-4 %, CH_4 1 - 4 %, H_2 7 - 10 % zdůvodňuje i podstatně vyšší výhřevnost.

4.2.4.3. Přímá výroba železa z rud mimo vysokou pec

Kujné železo může být z rud vyrobeno přímou redukcí, nebo nepřímo přes surové železo. Původní výroba kujného železa z rud postupně zanikla, když byly zaváděny vysoké pece dávající nauhličené surové železo, jež musí být dalším pochodem zkužňováno. Dnešní způsoby přímé výroby železa z rud jsou v jistém smyslu oživením onoho starého dymařského způsobu přímé výroby kujného železa. Zde při nízké pracovní teplotě se železo nenauhličí a nevyredukuje se do něho ani podstatnější množství Si, Mn, P. Obsah nekovových nečistot (ruda, struska, vyzdívka) bývá dosti vysoký. Při starých výrobcích se však také vyredukovala jen asi polovina železa, zbytek tvořil silně oxidační strusku.

Podstatnou nevýhodou vysokopecního pochodu je používání velmi kvalitního a drahého kamenouhelného koksu. Jeho záměna za jiné palivo je možná jen částečně, protože pevný koks nese sloup závazky a vytváří v ní potřebné dutiny.

Pokud se používají Fe-rudy čisté, lze vysokou pec vynechat a předredukovanou rudu použít přímo k výrobě ocele. Nahradí se tím koks levnějším a dostupnějším palivem (zemní plyn, topný olej, podřadnější uhlí, mour aj.), Náhraza za koks se hledá také proto, že zásoby kvalitního koksovatelného černého uhlí se zmenšují.

Důvody pro vypracování postupů přímé výroby železa mimo vysokou pec lze shrnout takto: 1. očekávaný nedostatek uhlí k výrobě VP-koksu

2. potřeba redukovat chudé rudy
3. vyrovnat nedostatek Fe-odpadu použitím vyredukováného železa
4. možnost zpracovat jemné rudy (flotační) bez předchozího spékání, peletizování.

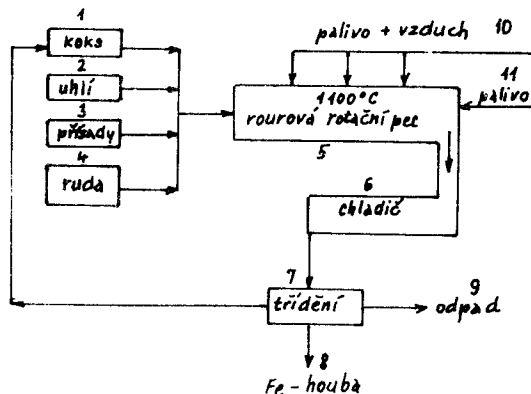
Dnes je známá celá řada postupů přímé výroby železa. Provádí se v šachtových pecích, rotačních pecích, retortových i fluidizačních. Redukovadlem je koks a různé druhy uhlí a velmi často plynná redukovacla CO a H₂. Zdrojem topné energie bývá krom uhlí nafta, olej, zemní plyn i el.proud.

Postupy se rozdělují dle fyzikálního stavu výrobku:

- a) v tuhém stavu - železná houba
- b) v polotuhém, těstovitém - hrudkování
- c) v tekutém - redukční tavení.

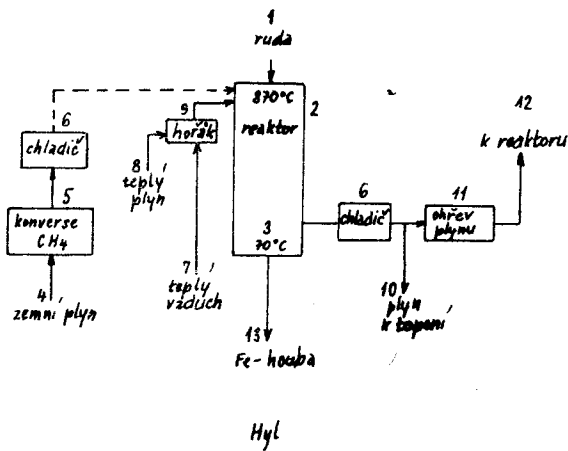
Postupy s redukcí v pevném stavu pracují při nižších teplotách, kdy nevzniká tekutá fáze. Výrobkem je železná houba; zachovává tvar rudy, obsahuje hlušinu rudy, je pórovitá, snadno se oxiduje. Proto, dříve než přijde do styku se vzduchem, musí být rychle ochlazena, nebo slisována, případně se drtí nebo třídí od hlušiny. Z nejčistších rud vyrobený železný prášek slouží k účelům práškové metalurgie a výrobě oceli.

Postupy používající uhlík k redukcí jsou Höganes - tunelová pec, Heat Fast - šacht. pec, Echeverria-svislá retorta a další 4 postupy v rotační troubové peci SL/RN, obr.4.4., Kalling-Domn., Freeman-Ugine a Phelps-Dodge, Salem, Accar a HGD.

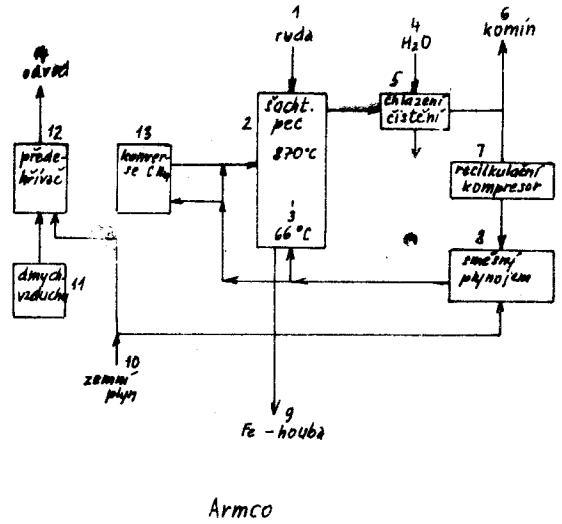


Obr. 4.4.

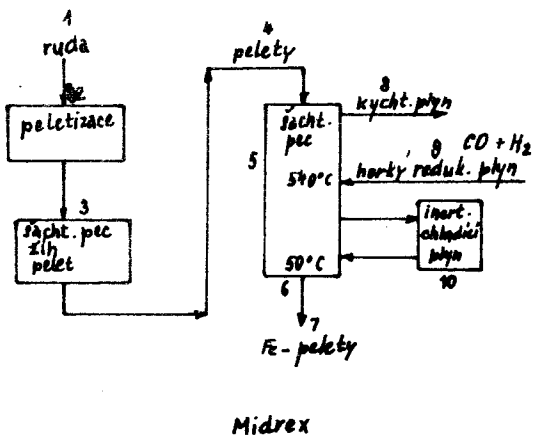
Plynné redukovaadlo směs ($\text{CO} + \text{H}_2$) se převážně používá ve vířivé vrstvě u postupů: Putakuski, NO-HIB, Esso-Fior, Noval-Fer. V retortách pracuje postup Hyl, obr.4.5 a Madaras. V šachtové peci postup Purofer a Wiberg, Armco, obr.4.6 a Midrex obr.4.7. S čistým tlakovým vodíkem v etážovém fluidním reaktoru pracuje postup H-Iron Proces obr.4.8.



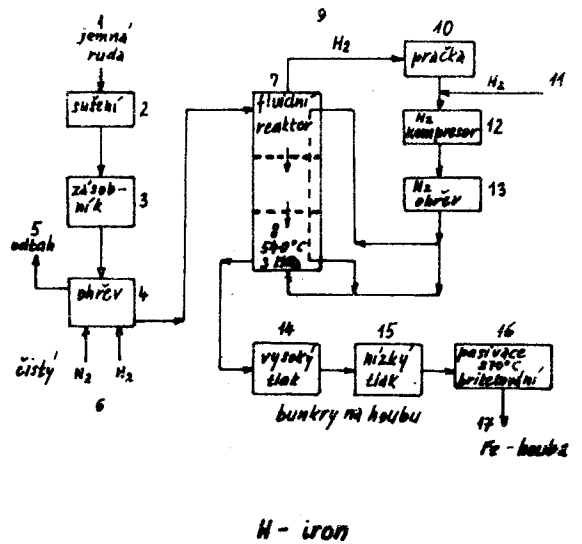
Obr.4.5.



Obr.4.6.



Obr.4.7.



Obr.4.8.

Způsoby s redukcí v těstovitém stavu pracují při teplotách 1250 - 1350 °C, která nestačí na roztavení železa, stačí ale k sestruskování hlušiny.

Do této skupiny patří i historicky nejstarší přímá výroba železa v malé šachtové peci, kde se redukovala ruda dřevěným uhlím a zespodu se dmýchal vzduch. Struska dosahovala až 50 % FeO a byla tekutá, železo těstovité se zpracovalo do hroudy (vlk, dejl), bylo kujné.

Dnešní obdobné pochody se nazývají hrudkování (Kruppův způsob) a provádí se v rotační troubové peci. Jsou určeny pro chudé a kyselé rudy. Drobná ruda se míchá s koksovým prachem a vnáší se na horním konci do mírně skloněné rotační pece. (Délka 60 - 110 m, \varnothing 3,5 - 4,5 m, sklon 1 %). Otáčí se 1x za minutu. K redukcí se používá i hnědouhelný polokoks, který se dávkuje v přebytku. Pec se vytápí práškovým uhlím, nebo olejem, které se spalují na dolním konci v čele pece, tedy proti toku rudy. Ve vsázce je tak zajištěno redukční prostředí, nad vsázkou oxidační atmosféra, zajišťující dobré využití paliva. Je to výhoda rotační pece, že může pracovat s termodynamicky nerovnovážným složením plynů nad vsázkou.

Struska má být těstovitá, aby obalovala hrudky železa a chránila ho tak před oxidací a aby kousky Fe neklesaly ke dnu. Zároveň tato konzistence strusky brání vyplouvání uhlíku na povrch z redukčního prostředí.

Viskozita strusky je dána teplotou a kyselostí; kyselost je značně vyšší než ve vysoké peci. Poměr CaO: SiO₂ je asi 0,15. Vyšší zásaditost značí vyšší spotřebu vápence a tím i paliva. Hrudky unášené těstovitou struskou vypadávají společně z dolního horkého konce pece, chladí se, drtí, prosévají a magneticky třídí do strusky. Vyredukované železo je v peci sbaleno a svařeno do tvaru hrudek \varnothing 1-16mm. Obsahují 87 - 93 % Fe, asi 0,7 % C a 0,1 % SiMn. Fosfor a síra přecházejí z rud a paliva zcela do kovu, vlivem vysoké kyselosti strusky a dosti vysoké teploty (P). Z našich méně kvalitních surovin mívaly hrudky 1,5 % fosforu a 1,0 % síry.

Hrudky horší kvality (P, S, nekov.podíl) lze použít jen do VP, kde se odstraní hlavně síra. Její odstranění jiným způsobem je neekonomické. Hrudky z čistých surovin lze použít přímo na výrobu ocele.

Způsoby redukce s výrobkem v kapalném stavu. Redukce probíhá nad bodem tání kysličníků, ale z části může probíhat i v pevném stavu. Při těchto vyšších teplotách jsou rychlosti i stupeň redukce vysoké. Redukovadlem bývá uhlík, CO nebo (CO + H₂). Tepelnou energii dodává uhlí nebo zemní plyn. Na základě rozdílných měrných hmotností plave roztavená struska nad tekutým železem, takže se dá snadno oddělit.

Mezi tyto pochody patří i výroba železa v nízkešachtové peci, pracující s méně hodnotným a nepevným palivem a chudými rudami. V nízké šachtě je snížený přenos tepla a tím i potlačena nepřímá redukce.

Největší výrobu představují nístějové elektrické pece na surové železo, ve kterých probíhá jen přímá redukce uhlíkem; jelikož odpadá nepřímá redukce a množství plynu je malé, není nutná šachta vysoké pece. Výroba v této peci je probrána v samostatné kapitole.

Dále sem náleží následující výrobní postupy:

Plynné redukovaadlo používají

Dorrred - CO + C v otáčející se komoře s předehříváním vsázky v rotační troubové peci,

Flame - Smelting (Cyklosteeel) - CO + H₂ v oklonovací peci ve vzhonu

Jet - Smelting - CO + H₂ v padající prachové rudě.

Uhlí a koks jako redukovaadlo používají postupy:

Elektrokemist - předehřátí a předredukce v rotační troubové peci, dokončení v el.peci. Průmyslově je tato metoda rozšířená.

Stratedig - Udy - obdobné zařízení i postup jako Elektrokemist.

Basset - podobné jako hrudkování, ale při vyšší teplotě. Troubová rotační pec se vytápí práškovým uhlím nebo olejem. Redukuje se koksovým prachem s větší přísadou vápence, takže struska je silně zásaditá a hodí se jako slínek pro výrobu cementu. Železo má jen 0,1 % Si, Mn, P.

Dwight - Lloyd the Wane - rudné pelety s uhlím se předredukuje na aglomeračním pásu a dokončí v el.obloukové peci. Vyrábí se tekuté surové železo.

Stürzelbergský způsob - prachová ruda, koks a vápencoc se předehřívá v rotační peci a redukuje v krátké rotační peci. Pochod je přerušovaný vyprázdňováním.

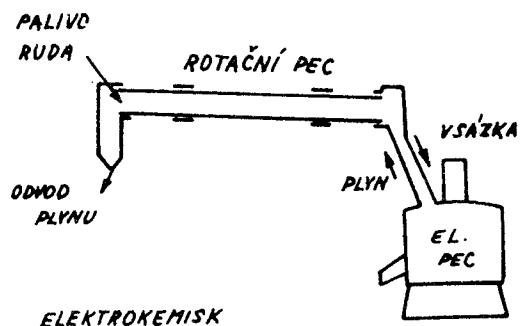
Nové technologie připravující většinou roztavené železo pro kyslíkové konvertory představují procesy:

Plasmamelt, Plasmared, Elred, Inred, Midrex EDR, Foster-Wheeler, Westinghouse, Pyrogar a DLM.

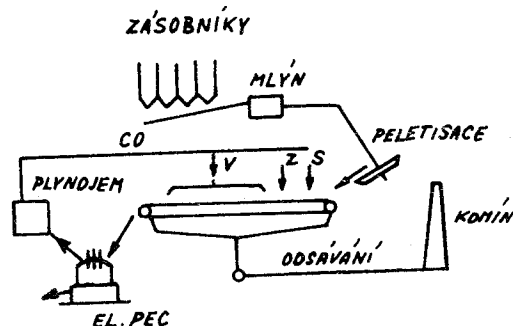
V první fázi se pelety nebo prachová ruda předredukuje a horké přenáší do další části zařízení, kde se dokončí redukce a materiál se roztaví v el.peci elektrodové nebo plasmové.

Způsob přímé redukce je dnes přes sto, ovšem širšího uplatnění dosáhly jen tyto: Modrex, Hyl, Krupp, SL/RN, Arceo, Purofer, Fior. Produkt se převážně zpracovává v el.obloukové peci na ocel. Ekonomicky srovnatelný s klasickou výrobou oceli Koksovna - VP - kyslík.konvertorů je tento postup tehdy, použije-li se jen kvalitní železná ruda, aby po natavení pelet v peci nebylo třeba větších rafinačních struskovacích zásahů ať již pro obsah hlušiny či síry a tehdy, není-li energetická spotřeba příliš veliká. Nejrozšířenější je dnes proces Midrex, který produkuje již 4 mil.t metalizovaných pelet či houby ročně (90 - 95%). Používá se proto i v integrovaných, ekonomicky příkladně vyřešených minihutích pro výrobu finálních ocelových výrobků. Schema minihutě: přímá výroba Fe z rud (Midrex) — vysokovýkonná — el.oblouková pec (UHP) — mimopecní rafinace — plynulé odlévání — válcování.

Miniocelárnny mají výhodu v nižších investičních příp.i zpracovacích nákladech,



Obr. 4.9.



DWIGHT-LLOYD-WANE

S SUŠENÍ
Z ZAPALOVÁNÍ
V VYPALOVÁNÍ } NA PÁSU

Obr.4.10.

méně znečišťují okolí, jsou přizpůsobivější poptávce jak z hlediska sortimentu, tak objemu dodávek. Jsou nezávislé na koksové metalurgii. Minizávody se staví s výrobností 100 - 200 tis.t zboží, lze je umístit v blízkosti spotřebních center což omezuje náklady na dopravu a skladování.

Většina popsaných způsobů výroby železa mimo vysokou pec je vhodná a ekonomicky výhodná jen pro určité místní přesně vymezené podmínky surovinové, palivové nebo výrobní a při poměrně malé výrobnosti. Při posuzování nejvhodnějšího výrobního pochodu je třeba uvažovat spolehlivost, ekonomické výsledky, jakost výroby a univerzálnost jeho použití. Nelze však zatím uvažovat o náhradě vysokopečního pochodu, který ještě hlouho zůstane základní jednotkou železářství pro svou univerzálnost, hospodárnost a spolehlivost prevozu.

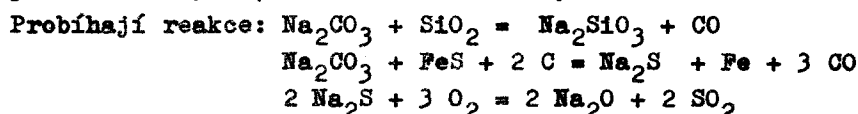
4.2.5. Zpracování surového železa před zkujňováním

Týká se hlavně jeho odsíření a předzkujňení. Tím se umožní důkladněji snížit obsah nečistot v surovém železe a urychlit jeho zkujňování. Tyto postupy se provádí buď v pánvi při dopravě nebo na zvláštních zařízeních.

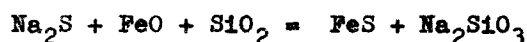
4.2.5.1. Odsíření a předzkujňení surového železa

Odsíření lze sledovat již při dopravě surového železa od VP k mísiči a potom přímo v něm na základě reakcí $FeS + Mn = MnS + Fe$ a $2 MnS + 3 O_2 = 2 MnO + 2 SO_2$. Jinak se provádí odsíření ještě těmito způsoby:

a) přísadou sody (0,5 - 1 %) do taveniny sur.železa.



Je-li struska silně kyselá přechází síra zpět do kovu:

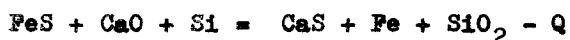


b) přísadou vápna (2%) do taveniny sur.železa (případně s kazivcem). Současně se přidává asi 0,5 % C ve formě koksového prachu.

Reakce se provádí v rotační peci a je ukončena asi do 30 minut. Odsíření je velmi dobré, odstraňuje až 90 % síry.



při vyšším obsahu křemíku v sur.železe probíhá reakce



a přebytku CaO vzniká $2 CaO \cdot SiO_2$.

c) profukováním lázně proudem dusíku s prachovým CaO nebo CaC_2 . Zde se daří snížení obsahu síry až na 0,01 % S.

Předzkujňení sur.železa se týká snížení obsahu Si a Mn a provádí se:

a) foukáním kyslíku do sur.železa v pánvi ocelovou trubkou. Za 30 minut se sníží obsah Si až o 0,3 % (při 1 t s.ž. a spotřebě asi 3 m³ kyslíku).

b) aktivní struskou $CaO + Fe_2O_3$ (okuje nebo ruda) na roztaveném sur.železe. Účinek lze zvýšit ještě foukáním vzduchu na povrch lázně. Předzkujňení se provádí v pánvi v tzv. aktivním mísiči, kde lze použít vedle reakční směsi i kyslík.

Dosáhne se: 1. odstranění většiny Si a značné části Mn

2. zvýšení teploty sur.železa až o 200°C
3. odstranění většiny vytvořené strusky
4. zvýšení a zefektivnění výroby ocelář.agregátů.

4.2.5.2. Mísíče na surové železo

Surové železo vypuštěné z vysoké pece a určené ke zkujňování se nalévá napřed do tzv. mísíče, odkud se potom převáží v pánvi tekuté podle potřeby ocelárny. To má tyto výhody: 1. mísíč tvoří zásobník mezi vysokou pecí a ocelárnou a vyrovnává případné nepravidelnosti ohodu obou provozů. Stačí zásobovat ocelárnu až 12 hodin a shromažďovat tekuté železo v době poruch, oprav v ocelárně,

2. zlepšuje rovnoměrnosti chemického složení a teploty sur.železa z jednotlivých odpichů vysoké pece. Tím se dosahuje i rovnoměrnost zkujňovacích pochodů,
3. dosahuje se částečné snížení obsahu síry, případně jiných příměsí v sur.železe před zpracováním v ocelářské peci. Částečné předzkujňování se dosahuje v mísíčích vytápěných.

Dnes nejběžnější mísíče jsou tvaru ležatého válce z ocelového plechu, uvnitř s žáruvzdornou vyzdívkou. Staví se na obsah 200 - 1500 t sur.železa. Jsou sklopné dle podélné osy. Vyzděny jsou magnezitem, mezi něj a ocelový plášť je vložena izolační vyzdívkou ke snížení tepelných ztrát. Mísíč je opatřen nalévacím otvorem s hrdlem a vylévacím otvorem s vylévacím žlabem. Otvory uzavírají vyzděná víka.

Ke krytí tepelných ztrát bývají mísíče většinou vytápěny a to pomocnými hořáky na plynné nebo kapalné palivo.

Chemické změny surového železa probíhají v mísíči:

změny probíhají již při dopravě v pánvi, ale zejména pak v mísíči; je to

1. odsíření, reakcí $Mn + FeS = Fe + MnS + Q$.

Při chlazení se tvoří málo rozpustný a poměrně lehký MnS, vyplouvá na povrch železa, kde se oxiduje na MnO nebo přechází do strusky $MnS = (MnS)$ a tam se oxiduje vzduchem $(MnS) + 1,5 O_2 = (MnO) + SO_2 + Q$
Reakce probíhá lépe při ochlazení lázně.

2. extrakce MnS ze sur.železa struskou.

Rozpustnost MnS ve strusce stoupá teplotou obou fází, tekutostí strusky, vyšším obsahem MnO a nižším MnS ve strusce.

Koncentrace MnS ve strusce se snižuje vzdušnou oxidací a struska je schopna rozpouštět další MnS. Extrakční odsíření se uplatní zvláště v mísíči vytápěném.

Oba způsoby odsíření (1) - srážení rozpuštěného MnS chlazením, i (2) - jeho rozdělováním mezi kov a strusku, probíhají současně nebo postupně. Který převažuje se řídí teplotou a obsahem [Mn]. Srážení převládá v železe chladném, bohatém na [Mn] (doprava v pánvi, nebo nevytápěný mísíč), rozdělování siřníku převládá v železe dostatečně teplém, chudším na [Mn], (vytápěný mísíč).

Pro vyšší provozní náklady se pro předzkujňování dnes používají místo vytápěných mísíčů spíše pánve, z nichž se surové železo předzkujňuje plynným kyslíkem.

Pojízdné mísiče se stále více používají k dopravě tekutého surového železa od vysokých pecí do ocelárny. Jsou to speciální nádoby doutníkového tvaru, na železničních podvozcích, mající jen jeden otvor, jímž se mísič plní i vyprázdňuje. pomocí sklápěcího zařízení. Mívají obsah 70 - 200 t.

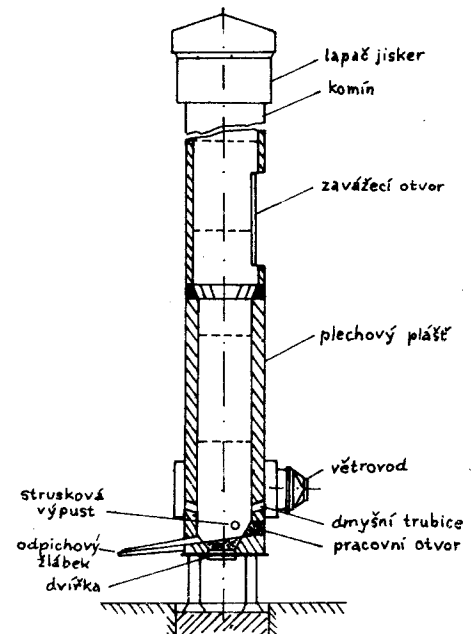
Minimální tepelné ztráty jsou dosaženy optimálním tvarem a vyzdívkou, takže surové železo vydrží tekuté a bez námrazy na stěně i několik hodin. Lze v nich dnes po železnici dopravovat tekuté surové železo i na vzdálenost až 300 km.

4.2.5.3. Přetavování tuhého surového železa

Konvertorové ocelárny, někdy i SM-ocelárny vyžadují do vsázky tekuté surové železo. Pokud je k dispozici jen tuhé sur. železo nebo ocelový odpad, nutno zařadit přetavovací pochod. Z hlediska rostoucí kapacity a spotřeby paliva, kdy ekonomicky i energeticky jsou stále nejvhodnější kuplovny (obr. 4.11.), pro ocelový odpad pak horkovzdušné kuplovny, pracující s přehřátým vzduchem, při spotřebě koksu asi 23 % vsázky. Hlavní položkou přetavovacích nákladů je cena koksu. Jeho nedostatek a vysoká cena vedly k vývoji jiných tavících šachtových pecí s náhradou koksu plynými nebo kapalnými palivy (např. vzduchem rozprašovaný olej).

4.3. Výroba oceli

Výroba oceli je v podstatě rafinací surového železa (cca 92%ní), nebo kovové lázně tvořené surovým železem a železným odpadem, příp. jen odpadem, při níž se oxidací odstraňují nežádoucí prvky (C, Si, Mn, P, S, příp. další). Vzniká nejprve téměř čisté železo (cca 99,6%ní) naoxidované, které se zbavuje oxidu železnatého desoxidací a dle druhu vyráběné oceli se upravuje složení rozpuštěním některých kovů.



Obr.4.11. Schema kuplovny

4.3.1. Fyzikální a chemické vlastnosti kovové a struskové kapalné fáze

Ocelářské rafinační pochody probíhají působením roztavené strusky na kovovou lázeň, působením dezoxidovadel a legujících přísad. Důležité je i chování plynů při konvertorových pochodech a při odplynění ocele. Rovnováhy chemických reakcí mezi roztaveným kovem a struskou, nebo reakcí probíhajícími jen v kovové lázni jsou určovány termodynamickými aktivitami reagujících složek kovového a struskového roztoku. Reakční rychlost je pak ovlivňována teplotou a viskozitou jednak kovové a hlavně struskové fáze; významně se však uplatňuje i charakter a intenzita míchání.

Viskozita kovové lázně ovlivňuje rychlost přenosu složek lázně v jejím objemu a tím i rychlost pochodu mezi kovovou lázní a struskou; ovlivňuje rychlost vyplouvání nekovových vměstků z oceli a uplatňuje se i při odlévání oceli.

Viskozity pro porovnání: poise $-g.cm^{-1}.s^{-1}$

voda 20°C	0,009 poise	sur.železo 1400°C	0,045 poise
glycerin 20	5,00	ocel 1600	0,030
struska 1600	0,02-20,00	čisté železo 1550	0,067
		čisté železo 1700	0,056

Viskozita roztaveného železa s teplotou klesá. Vlivem dalších prvků j. C, Si, Mn, Ni rovněž klesá, ale někdy i stoupá např. u Cr (obr.4.12.)

Viskozita ocelí se může také zvýšit vznikem dispersní tuhé fáze - vměstků - např. při srážecí desoxidaci.

U strusek se hodnoty viskozit mění ve značném rozsahu, dle chem.složení, teploty, stupně heterogenity. Viskozita rovněž ovlivňuje fyzikálně-chemické pochody mezi taveninou kovu a

strusky. Zásaditější homogenní strusky mají nižší viskozitu. Další přísada zásaditých oxidů do zásaditých strusek může značně zvýšit viskozitu tím, že zvýší teplotu likvidu a vypadne jemně disperzaní tuhá fáze. Tuhá fáze vypadne i po přidání více MgO, takže vznikne periklas, nebo magnesioferit s vysokými body tání; podobně se projeví i Cr₂O₃ a viskozitu mohou zvýšit i neúplně rozpuštěné sbytky struskotvorných přísad.

Naproti tomu snížení viskozity u uvedených heterogenních strusek lze dosáhnout přidáním tavidel jako Al₂O₃, CaF₂, SiO₂, ale i Fe₂O₃.

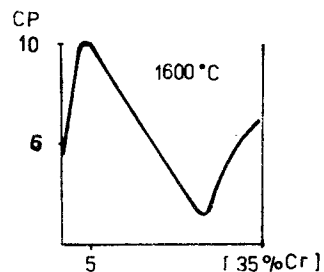
Vrstva roztavené strusky snižuje také intenzitu přenosu plynů (H₂, N₂, O₂) z pecní atmosféry do kovové lázně, výrazně ovlivňuje výměnu tepla mezi lázní a okolím a má velký podíl na opotřebením vyzdívkou pecí.

Složení ocelářských strusek je různé dle zkušňovacího pochodu, dle vyzdívkou pece, dle složení kovové vsázky, dle časového postupu tavby aj. Dále je uvedeno přibližné složení běžných strusek:

	%	CaO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	MnO
zásadité strusky oxidační		40-60	4-20	4-25	1-3	10-30	5-12
redukční		"	"	"	18 T	0,5	0,5
kyselé oxidační		3	-	50-60	10-15	10-15	20-30

T = Thomas.

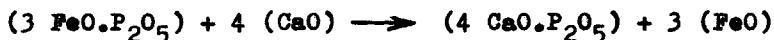
Pomocí určité představy o struktuře roztavené strusky (modelu) lze alespoň přibližně dělat závěry o vlivu teploty, chem.složení na aktivitu složek strusky, na její viskozitu aj. Dnes existují zhruba dva modely; liší se představou o charakteru základních stavebních částic: molekuly nebo ionty. Intová teorie byla experimentálně ověřena, z pedagogického hlediska je jednodušší a názornější teorie molekulární; má však omezenou použitelnost pro vyjádření kvantitativní stránky rovnováhy pochodu mezi roztaveným kovem a struskou. Podle molekulární teorie jsou roztavené ocelářské strusky pokládány za roztok molekul oxidů a molekul jejich sloučenin, přičemž je předpokládána disociační rovnováha typu $2(FeO)+(SiO_2) \rightleftharpoons (2FeO.SiO_2)$. Obdobně je v roztavené strusce předpokládána existence siřníků (CaS, MnS, FeS aj.), síranů, fluoridů apod.



Obr.4.12.

Oxidy se zde dělí na: zásadité - CaO, MgO, FeO, MnO,
 kyselé - SiO₂, P₂O₅, TiO₂ a
 obojetné - Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃ .

Míra "zásaditosti" a "kyselosti" klesá dle pořadí do prava. Amfoterní oxidy v zásaditých struskách nabývají slabě kyselé povahy. Přísada silných zásad do strusek vytěsňuje slabší ze sloučenin, např.

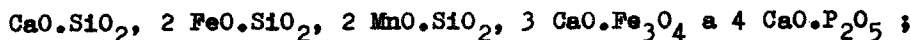


Ta část koncentrace složky strusky, která je ve formě "volné", chemicky nevázané, které je schopna reagovat se složkami jiné fáze (kovem) považujeme za aktivní z termodynamického hlediska. Volíme-li aktivitu čistého oxidu $N(\text{MeO})$ rovnou jedné, lze aktivitu MeO rozpuštěného ve strusce vyjádřit vztahem

$$a(\text{MeO}) = f(\text{MeO}) \cdot N(\text{MeO}) = N(\text{MeO}')$$

$N(\text{MeO}')$ koncentrace "volného" MeO, v molár. zlomcích
 $f(\text{MeO})$ aktivní koeficient MeO rozpuštěného ve strusce
 $N(\text{MeO})$ celk.konc.MeO v molár.zlomcích, stanovená chem.analýzou.

Hodnotu $f(\text{MeO})$ lze stanovit laboratorními pokusy. Aby byl možný alespoň orientační výpočet aktivit jednotlivých složek strusky, byl H.Schenkem zjednodušen mol.model roztavené strusky tak, že z velkého počtu sloučenin zjištěných ve ztuhlých struskách, je v roztavených struskách předpokládána existence pouze následujících nedisociovaných sloučenin:



u ostatních sloučenin se předpokládá, při roztavení strusky, jejich úplná disociace na volné oxidy. Největší význam pro ocelářské pochody má aktivita FeO a CaO ve strusce. Zásaditost strusek charakterizuje strukturu roztavené strusky, takže s její hodnotou souvisí většina vlastností ocelářských strusek, zejména schopnost odsířovat a odfosfořovat kovovou lázeň. Dle molekulární teorie bývá zásaditost strusek definována jako poměr zásaditých a kyselých oxidů

$$B_1 = (\% \text{ CaO}) : (\% \text{ SiO}_2), \quad B = (\% \text{ CaO}) : (\% \text{ SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$$

nebo jako obsah "volného CaO" či "volných zásad" vyjádřených v % hmotových, v molárních zlomcích, g/mol/100 g strusky např.

$$(\% \text{ CaO}') = 0,01 (\% \text{ CaO}) - 0,93 (\% \text{ SiO}_2) - 1,175 (\% \text{ P}_2\text{O}_5)$$

je vidět, že zde obsah "volného CaO" se blíží vyjádření aktivity CaO ve strusce:

$$a(\text{MeO}) = f(\text{MeO}) \cdot N(\text{MeO}) = N(\text{MeO}')$$

V některých případech bývají hodnoty součinitelů dále korigovány z důvodu nerovnocennosti jednotlivých oxidů z hlediska průběhu různých reakcí, např. odsířovacích schopností $n(\text{CaO}) = \frac{2}{3} n(\text{MgO})$.

Základní pochody mezi roztaveným kovem a struskou

Řízení ocelářského pochodu se provádí vytvářením podmínek pro průběh reakcí v žádaném směru a potřebnou rychlostí. Řídí se teplota, složení, někdy i tlak reagujících fází, jejich viskozita, velikost jejich styčných ploch, intenzita míchání apod. Aby reakce probíhala v žádaném směru, musí vykazovat záporné hodnoty změny

volné entalpie a to je v podstatě dáno teplotou, aktivitou složek v systému a hodnotou změny standardní volné entalpie. Pro teplotu 1600°C je možné podle zápornosti hodnot ΔG_T^0 , či dle růstu afinity reagujících prvků ke kyslíku, sestavit tyto prvky v řadu

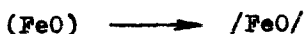
Cu, Ni, Co, Mo, W, S-Fe-P, Cr, Mn, V, Si, C, Ti, Mg, Al, Ca,

kteřá bývá orientačně užívána pro hrubý odhad pořadí oxidace jednotlivých složek kovové lázně kyslíkem. Nedostatkem zde je, že řada je sestavena jen pro reakci čistých prvků a čistého kyslíku, kdy není brán zřetel na skutečné aktivity reagujících složek systému. Přesto je z ní patrné, že Cu, Ni, Co, S, nebude možné z roztoků v roztaveném železe odstranit oxidací kyslíkem, aniž by docházelo k nadměrné oxidaci železa.

Při studiu kinetiky přenosových jevů hmoty mezi kovovou a struskovou fází lze přenos složky X přibližně rozdělit na tři části:

1. přenos z kovové fáze k fáz.rozhraní, 2. přenos přes fáz.rozhraní a 3. přenos od fázového rozhraní do objemu struskové fáze. Zvláštností systému kov-struska je nulová relativní rychlost částic kovu i strusky stýkajících se na fázovém rozhraní, a to i při konvekci v obou fázích. Při vysokých teplotách probíhají chem.reakce (přechod přes rozhraní - difuzní dvojvrstvu, která také bude limitujícím článkem přenosu složky X z objemu kovové do struskové fáze. Jelikož také tloušťka difuzních vrstev se zmenšuje tekutostí a mícháním kovové i struskové fáze, lze souhrnně říci, že pokles obsahu složky X v objemu kovové fáze za určitou dobu bude tím větší, čím budou: větší relativní plocha fázového rozhraní, nižší počáteční obsah složky X ve strusce a vyšší v roztaveném kovu, vyšší hodnoty rovnovážných rozdělovacích koeficientů použité strusky, vyšší tekutost obou fází, vyšší hodnoty difuzních koeficientů složky X v obou fázích, intenzivněji promíchávány obě fáze, větší relativní množství strusky pro pomalejší nárůst koncentrace složky X.

Přenos kyslíku mezi kovem a struskou se uplatní při oxidaci Si, Mn, P, C z kovové lázně působením ox.strusky (FeO). FeO je rozpustný v roztaveném železe i strusce a může také přecházet ze struskové fáze do kovové



Rovnováha je zde dána aplikací Nernstova rozdělovacího zákona. Rovnovážný obsah kyslíku v roztaveném železe a tedy i "oxidační schopnost strusky" bude stoupat s teplotou systému a s hodnotou aktivity FeO ve strusce, dané součinem

$$a_{(\text{FeO})} = f'(\text{FeO}) \cdot N_{(\text{FeO})}$$

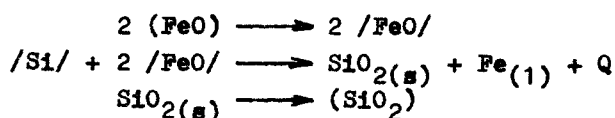
Hodnota této aktivity se zvýší vyšším obsahem FeO ve strusce na styčné vrstvě s kovovou lázní a vyšší hodnotou veličiny $f'(\text{FeO})$, která je funkcí obsahu FeO ve strusce a hlavně zásaditosti strusky. V kyselých struskách má $f'(\text{FeO})$ nízkou hodnotu vzhledem k vazbě $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; v silně zásaditých struskách se ale uplatní i feritová vazba Fe_2O_3 na $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Na přenos kyslíku ze strusky do kovové lázně, tedy na rychlosti zkujňovacího pochodu bude příznivě působit vysoká oxidační schopnost strusky, vysoká teplota, intenzivní míchání obou fází, velká tekutost, hlavně strusky a velká styčná plocha obou fází.

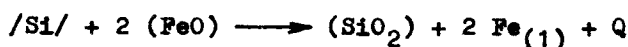
Zdrojem kyslíku jsou zkujňovací přísady - železná ruda, okuje (Fe_2O_3 a Fe_3O_4) a kyslík v plynné fázi (oxidační plamen, tryskou vhnáný kyslík). Kyslík z plynné fáze oxiduje FeO ve strusce na Fe_2O_3 a ten se redukuje železem na styku s kovovou lázní na FeO ; tak se předává kyslík do železné lázně.

Vysoká intenzita přenosu kyslíku do lázně bude tedy ještě také závislá na vysokém oxidačním potenciálu plynné fáze a na intenzitě přísad kysličníků železa.

Oxidace křemíku a manganu a jejich přenos do strusky je buď postupný přechod



nebo přímá oxidace křemíku a kovové lázně na rozhraní kovové a struskové fáze



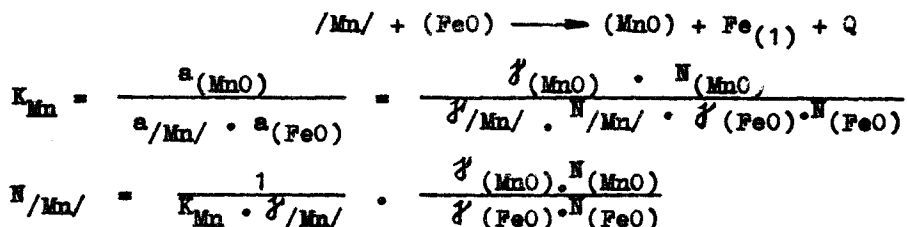
Rovnovážné rozdělení křemíku vyjadřuje rovnice

$$K_{\text{Si}} = \frac{a(\text{SiO}_2)}{a_{/\text{Si}/} \cdot a^2(\text{FeO})}$$

Z exotermní reakce vyplývá, že obsah Si v kovové lázni bude tím nižší, čím nižší bude pracovní teplota, aktivita SiO_2 ve strusce a vyšší oxidační schopnost strusky (a_{FeO}). U kyselých strusek, často nasycených SiO_2 bývá $a(\text{SiO}_2) \longrightarrow 1$.

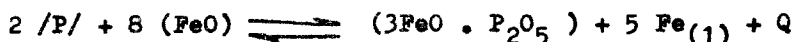
U zásaditých, s přebytkem volného CaO je $a(\text{SiO}_2) \longrightarrow 0$ následkem reakce $(\text{SiO}_2) + 2 (\text{CaO}) \longrightarrow (2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$. Proto např. hned po natavení při zásadité oxidační strusce jsou obsahy Si v kovové lázni nízké.

Oxidace manganu probíhá poněkud odlišně od Si , protože afinita ke kyslíku je zde menší a MnO je zásadité povahy. Probíhá dle rovnice

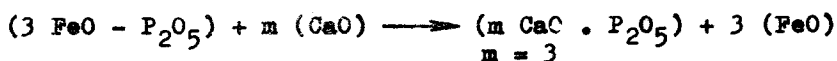


Z uvedených vztahů a exotermní reakce vyplývá, že obsah Mn v kovové lázni, za rovnováhy s ex.struskou, bude tím nižší, čím nižší bude pracovní teplota, nižší obsah MnO a vyšší FeO ve strusce a čím menší bude poměr $f'(\text{MnO}) : f'(\text{FeO})$.

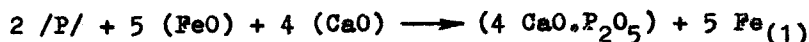
Oxidace fosforu probíhá při nižší teplotě dle rovnice



Při vyšší teplotě, vzhledem k exotermické povaze reakce a chemické povaze oxidů, probíhá zpět. Vyšší obsah SiO_2 by mohl uvolňovat P_2O_5 k redukcí na P . Proto odfosfoření se provádí jen v silně zásaditých oxidačních struskách, s přebytkem volného CaO , který vytváří stabilnější aloučeninu s fosforem



Sečtením rovnic dostaneme:



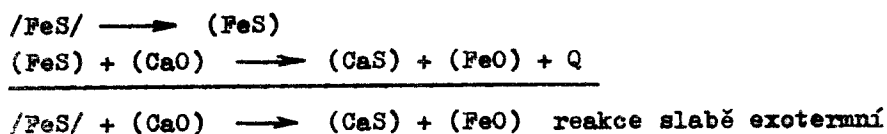
V td.rovnováze pak platí

$$K_P = \frac{a(4CaO.P_2O_5)}{a^2/P/ \cdot a^5(FeO) \cdot a^4(CaO)}$$

Nízké obsahy fosforu v lázni budou dosahovány při vysokých hodnotách součinu $N^5(FeO) \cdot N^4(CaO)$ s optimálním poměrem $(CaO):(FeO)=3$, při nízkém obsahu fosforu ve strusce; t.j. při větším objemu strusky, nebo jejím vyměňování.

Obsah fosforu v oceli musí být nízký, t.j. 0,030 - 0,010 %. Nutno počítat i se zvýšením fosforu, který vnesou na konci tavby legury a desoxidovadla; ta při nepozornosti mohou z části vyredukovat i fosfor zpět do kovu, zejména při vysoké teplotě, při strusce s nižším obsahem FeO a CaO a vyšším SiO₂ a při vyšším obsahu C, Si, Mn v kovové lázni.

Odsíření kovové lázně se dosahuje přenosem síry do struskové fáze. V kovové lázni se vyskytuje převážně jako FeS. Odsíření zásaditou struskou probíhá dle rovnic:



Rovnováhu pochodu popisuje rovnice

$$K_S = \frac{a(CaS) \cdot a(FeO)}{a(FeS) \cdot a(CaO)}$$

Obsah síry v oceli, která je v rovnováze se struskou je

$$N_{/S/} = \frac{1}{K_S \cdot a_{/S/}} \cdot \frac{a(CaS) \cdot a(FeO)}{a(CaO)}$$

K dosažení nízkého obsahu síry v lázni bude třeba ve strusce vysoká aktivita CaO, nízká FeO, nízký obsah síry a v kovové lázni takové složení, které zvýší hodnoty aktivitního koeficientu síry. Aktivitu síry zvyšuje C, Si, P, Al, snižuje Mn, FeO.

Nepříznivé podmínky pro odsíření tedy budou při vysokých obsazích FeO v lázni i ve strusce (v SM peci, konvertorech, ox.údobí v el.obloukové peci) a naopak příznivě během desoxidace a nízkých obsazích FeO ve strusce (redukce, odpich v el.obloukové peci, rafinace syntetickou struskou aj.).

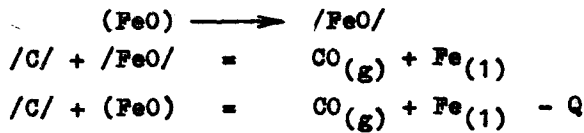
Nemožné je odsíření kyselými struskami (SiO₂), kde $a(CaO) \longrightarrow 0$.

Potřebný nízký obsah síry ve strusce se dosahuje použitím čistých přísad větším objemem strusky, jejím stahováním (výměnou), omezením přechodu S z plynné fáze (SM-plyn, olej) a umožněním úniku síry do plynné fáze, oxidací.

Teplotou nelze podstatně ovlivnit rovnovážné rozdělení síry vzhledem k slabě exotermní reakci. Vyšší teplota ale umožňuje práci se zásaditějšími struskami, které tak zůstávají dobře tekuté a ovlivňují tím kinetiku odsíření.

Dobrého odsíření se dosahuje dnes mimopecní rafinací v pánvi, která je popsána v další kapitole.

Oxidace uhlíku struskou probíhá dle rovnice



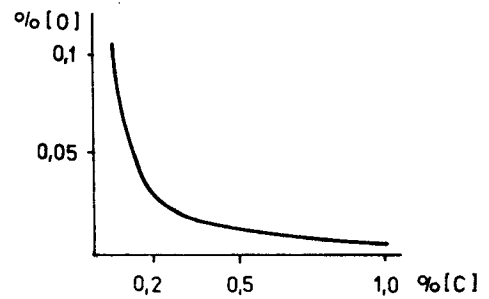
Je to pochod endotermní, na rozdíl od oxidace Si, Mn, P, takže se stoupající teplotou hodnota rovnovážné konstanty roste. Rovněž hodnota změny entalpie při oduhličení kyslíkem plynným, rozpuštěným i chem.vázaným je opačná než u ostatních prvků. Afinita kyslíku k uhlíku s rostoucí teplotou roste, zatím co k Mn, Si klesá. Tato zvláštnost při oduhličení způsobuje, že při vyšších teplotách panujících v závěru tavby, se pochod oduhličení stává rozhodujícím pro řízení obsahu kyslíku ve zkujňovací lázni a ovlivňuje i průběh ostatních oxidačních pochodů. Obsah kyslíku v oduhličovací lázni je hlavně určován obsahem uhlíku v lázni.

Vznik molekul CO ve formě stabilní nové fáze t.j. bubliny CO má také důležité míchací a odplyňovací účinky při oduhličení. Bubliny CO procházejí roztavenou kovovou lázní a odstraňují část rozpuštěného vodíku a dusíku z lázně. Intenzita odstraňování H_2 , N_2 souvisí s intenzitou oduhličováním. Pochod oduhličení při výrobě oceli má celkově tento význam:

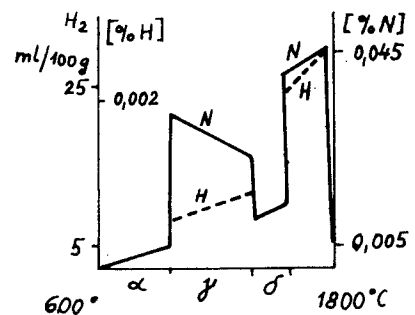
- snížování obsahu uhlíku
- řídí obsah kyslíku v lázni
- ovlivňuje výchozí podmínky pro následující desoxidaci
- ovlivňuje konečné rozdělení některých prvků mezi kov a strusku
- vzniká plynná fáze, míchající lázeň. To ovlivňuje její chemickou a teplotní homogenizaci; mícháním se podporuje:

přenos složek v objemu kovu a strusky,
 pochody mezi struskou a kovem,
 odstraňování vměstků, H_2 , N_2 z lázně,
 přenos tepla z plamene z vyzdívky do kovové lázně.

Chování vodíku. Obsah H_2 v ocelích bývá 3 - 8 ml/100 g. Rozpuštění vodíku v kapalném železe je pochod endotermní a přechod z kapalně do plynné fáze $2 / \text{H} / = \text{H}_2(\text{g})$ exotermní. V důsledku toho rozpustnost H_2 v roztavené oceli bude s poklesem teploty klesat. Další pokles bude při tuhnutí a dále při chladnutí. Rozpustnost je také ovlivňována doprovodnými prvky rozpuštěnými v železe.



Obr. 4.13.

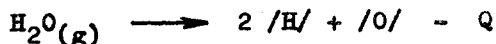


Obr.4.14.

Vlivem změn rozpustnosti H_2 při ochlazování vznikají vady ingotů i kovových výrobků (vločky). Vodík v odlité oceli pochází jednak ze vsázky, jednak z výrobního procesu v peci, při odpichu i odlévání, kde je ve formě H_2O . Jde o přenos z plynné fáze, ze strusky, z vyzdívky nebo i z kovových přísad.

Obsah vodíku v kovové lázni se snižuje oduhličováním oceli, nebo prodýmáváním inertními plyny, nebo vakuováním.

Z pecní atmosféry, ale i ze vzduchu přechází vodík do kovové lázně reakcí endotermní



Jeho obsah za rovnováhy s plynnou fází o parciál.tlaku vodních par P_{H_2O} je

$$/H/ = \sqrt{\frac{K}{\gamma_{/H/} \cdot \gamma_{/O/}} \cdot \frac{P_{H_2O}}{\gamma_{/O/}}}$$

Z uvedeného vztahu a endotermické povahy reakce plyne, že obsah vodíku v roztaveném kovu bude klesat a)

- a) s teplotou systému
- b) s parciálním tlakem vodních par v plynné fázi
- c) s vyšším obsahem kyslíku v kov.lázni
- d) s vyšším obsahem prvků zvyšujících aktivitní koeficienty/H/.

Přenos vodíku ze strusky (kam se dostane z vápna, bauxitu, H_2O atmosféry) do kovové lázně bude klesat a)

- a) s nižším obsahem H_2 ve strusce
- b) s horší tekutostí strusky
- c) s menším mícháním strusky

Jinak ale struska chrání kovovou lázeň před pecní atmosférou, zejména silnější vrstva viskoznější strusky chrání také před obnažením lázně.

U kyselých viskozních strusek lze počítat asi s 5x nižší "průchodností" vodíku, než u dobře tekutých strusek zásaditých.

Z vyzdívky, legur a desoxidovadel se má snížit obsah vodíku nebo vlhkosti důkladným vysušením a předehříváním. U feroslitin, kde je vodík adsorbován na povrchu i rozpuštěn, se doporučuje předehřívání až do "červeného žáru". Obsah H_2 zde bývá dosti vysoký:

u Fe-Si až 20 ml, u Fe-Mn až 40 ml, u Fe-Ti až 110 ml, u Fe-V až 70 ml/100 g.

Chevání dusíku

V ocelích bývá 0,0015 - 0,0220 % N_2 , hlavně dle výrobního pochodu. Rozpustnost v železe uvádí obr. 4.14.

Roztoky dusíku v železe vykazují menší difuzní rychlost dusíku a jeho silnější chemickou vazbu než má vodík. To je také příčinou, že dusík se hůře odstraňuje ve vakuu a že vznikají i nitridy.

Rozpustnost i propustnost dusíku ve struskách závisí na jejich oxidační schopnosti. Stoupá-li oxidační potenciál strusky, rozpustnost N_2 klesá.

Desoxidace oceli

Úkolem desoxidace v ocelářské praxi je snížení obsahu kyslíku na hodnoty zajišťující dobré vlastnosti oceli a spolehlivé odlití ingotů bez větších vad. Používá se k tomu buď desoxidace extrakční (difusní)

$/\text{FeO}/ \longrightarrow (\text{FeO})$ hlavně při výrobě oceli v el.obloukové peci a při mimo-
pecní rafinaci syntetickou struskou

nebo desoxidace srážecí

$/\text{X}/ + /0/ \longrightarrow \text{XO}_{(s,h,g)}$, která je v ocelářství nejčastější.

Srážecí desoxidace

se provádí přísadou prvků, které mají vyšší afinitu ke kyslíku než železo a tvoří sloučeniny nerozpustné v Fe a lehčí než roztavená ocel, takže z ní snadno vyplouvají. Snížení obsahu kyslíku v lázni bude záležet na afinitě desoxidovaďla a na jeho zbytkovém obsahu v lázni po desoxidaci.

Vzniklé produkty desoxidace (nekovové vměstky) musí ale také být z lázně dobře odstraněny.

Rychlost vyplouvání vměstků bude tím větší, čím větší bude poloměr vměstků, čím větší bude tekutost lázně a čím větší bude rozdíl hmotností lázně a vměstků.

Budou-li vměstky kapalně, vytvoří tvar obrácené kapky a vyplouvání se ještě zlepší (vůči tuhým). Kapalně vměstky se navíc mohou ještě spojovat na větší průměr (koalescence).

Vměstky s vysokým mezifázovým napětím na rozhraní vměstek - kov.lázeň (malá adheze, špatná smáčivost s roztavenou ocelí) vyplouvají rychleji než ty, které jsou ocelí dobře smáčeny.

Při výrobě uklidněných ocelí se nejčastěji přidává postupně FeMn, FeSi a závěrem Al. Nejprve vzniklý tekutý MnO během vyplouvání rozpouští tudý SiO₂ a sbylé malé množství kyslíku je nakonec vázáno poměrně drahým Al.

Nekovové vměstky v oceli značně ovlivňují její vlastnosti, svým množstvím, složením, velikostí, tvarem, rozložením aj.

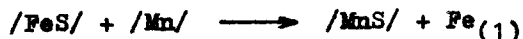
Chemické složení vměstků: kysličníky, siričky, karbidy, fosfidy, nitridy. Dle původu vměstků rozeznáváme: endogenní, vznikají při reakcích v tekuté, tuhnoucí i stuhlé oceli. Je jich převážná část. Exogenní pochází z vnějších zdrojů, z vydívky pece, žlabu, pánve a dále ze strusky stržené do oceli. Tvoří asi 10 % ze všech kysličníkových vměstků.

Kysličníkové vměstky endogenní vznikají při srážecí desoxidaci, při odpichu a lití druhotnou oxidací na vzduchu a také poklesem teplot oceli, vzhledem k exotermní povaze desoxidáčních reakcí. Vznikající vměstky jsou odstraňovány současně probíhajícíím oduhličováním. Obtížnější se odstraní vměstky vzniklé poklesem teploty a druhotnou oxidací na vzduchu.

Siričkové vměstky na rozdíl od kysličníkových nevznikají v roztavené oceli, po přidání desoxidovaďel či legur, protože tyto prvky mají vyšší afinitu ke kyslíku než k síře. Afinita k síře, rozpuštěné v oceli, však s klesající teplotou stoupá. Proto ke vzniku siričku dochází až při tuhnutí oceli, případně i v tuhém stavu při ohřevu ke tváření či tepel.zpracování.

Pokud síra není dostatečně odstraněna při rafinaci, snažíme se vznikající siričkové vměstky alespoň převést na vhodný tvar, co nejméně škodlivý vlastnostem oceli. Forma siričkových vměstků je zejména ovlivněna obsahem kyslíku v tekuté oceli - tedy zbytkovým obsahem a druhem silného desoxidovaďla (Al). Menší vliv mají i další prvky. Vyloučení nízkotavitelného eutektika Fe-FeS na hranicích zrn vede

ke snížení mechanických hodnot oceli a ke vzniku trhlin při tváření. Zajistí-li se v oceli alespoň 10ti násobný obsah Mn vůči síře proběhne v tavenině snadno reakce



Bod tání MnS je vysoký (1620°C) a netvoří tekuté fáze na hranicích zrn, ani při teplotách tváření.

Nitridy v oceli nejběžnější jsou AlN a vzácněji nitridy Zr, Ti, V. Podmínky pro vznik nitridů jsou obdobné jako u siřníků, tedy až při tuhnutí a ve stuhlé oceli, neboť afinita uvedených prvků stoupá s klesající teplotou.

Během krystalizace se může AlN tvořit jen při vysokém obsahu Al (1-2 %) a N. Při běžnějších obsazích Al (0,020 %) a N (0,004 - 0,008 %) se začnou tvořit až při ochlazení ztuhlého kovu (1000°C) a to na hranicích zrn austenitu.

Tento AlN omezuje pak velikost primárních zrn austenitu a jejich růst při ohřevu k tepelnému zpracování. To má vliv na dosaženou velikost zrn v oceli a na celou řadu fyzikálních a mechanických vlastností. Jemnozrnná struktura je žádána při výrobě konstrukčních a nástrojových ocelí a též u ocelolitin.

Difuzní desoxidace (extrakční)

Difuzní desoxidace se provádí ve strusce na rozdíl od srážecí desoxidace, která probíhá jen v objemu kovu. Desoxidační prvek ve strusce reaguje s kyslíkem, čímž se poruší rovnováha mezi kyslíkem strusky a kovu. Proto kyslík z kovu přechází do strusky. Produkty desoxidace tak vznikají ve strusce a neznečišťují ocel oxidickými vměstky.

Desoxidační přísady mají zůstat rozptýleny ve strusce, ne se ponořovat do kovu a mají mít co největší povrch z hlediska kinetiky reakcí. Tyto požadavky splňuje rozemletý koks, nebo křemík, oba nízké hustoty.

Při výrobě vysocelegovaných ocelí se používá extrakční desoxidace pro malý propal legur, protože v peci vzniká redukční atmosféra, a kov i struska mají nízký obsah kyslíku.

Nevýhodou difuzní desoxidace je, že trvá déle, takže možnost naplynění oceli je vyšší.

Extrakční desoxidace se používá převážně při výrobě elektrooceli v obloukové peci a při mimopecní rafinaci syntetickými struskami. V těchto kapitolách je o ní pojednáno podrobněji.

4.3.2. Výroba oceli v konvertorech

4.3.2.1. Zkujňování v klasických konvertorech

V klasických konvertorech se zkujňuje prodmyčáváním surového železa vzduchem ("větrem") obsahujícím kyslík. Vzduch se fouká dnem konvertoru (četné otvory) s přetlakem, aby překonal ferostatický tlak roztaveného železa, které by jinak mohlo otvory zalít. Doprovodné prvky železa se při tom oxidují jednak přímo kyslíkem z plynné fáze, jednak nepřímou oxidem železitým, který vzniká vzdušnou oxidací a rozpouští se v tavenině železa.

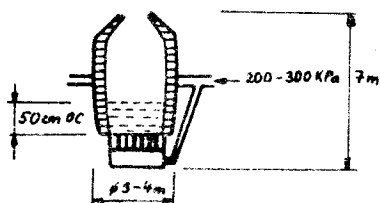
První byly postaveny konvertory Bessemerovy s kyselou vyzdívkou, v nichž se mohly zpracovávat jen surová železa bez fosforu a síry, tedy z čistých rud. Druhé

byly konvertory Thomasovy, zásaditě vyzděné způsobilé pro zpracování surových želez obsahujících fosfor.

V roce 1952 bylo zahájeno zkujňování surového železa čistým kyslíkem (dle původní myšlenky Bessemerovy), tzv. kyslíkovým pochodem. Tlakový kyslík se ale fouká tryskou shora na hladinu surového železa. Vyzdívka kyslíkového konverteru je dvojitá, zásaditá. Pochod je téměř nezávislý na složení surového železa, spracovává železný odpad 15 - 50 % a jako univerzální pochod rychle vytlačuje pochod v martinských pecích.

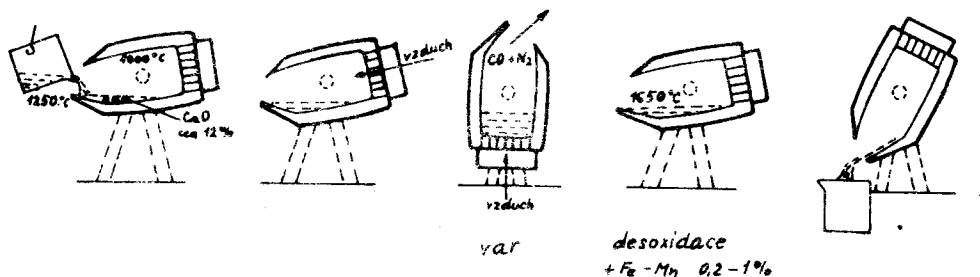
Konverter

Klasický konverter je hruškovitá válcovitá nádoba ze silného ocelového plechu, nahoře zúžená, otočná kol vodorovné osy o 360° . Dno je dvojité, spojené s přívodem vzduchu přes dutý čep, kol kterého se konverter může otáčet bez přerušení přívodu větru. Konverter je vypěchován buď kysleu výduskou z křemene s přísadou žáruvzdorné hlíny, anebo při zásadité vystýlce je obvykle vypěchován páleným zrněným dolomitem smíchaným asi s 10 % černouhelného dehtu. Trvanlivost stěn kyselého konverteru je značná, dosahuje 1000 taveb, kdežto zásadité vyzdívky max. 350 taveb. Dno u kyselých vydrží max. 30, u zásaditých max. 70 taveb. Vyložení dna je méně trvanlivé než stěny, proto je eddělené a výměnné. Dno má ve výdusce asi 250 otvorů o průměru cca 12 mm.



plech tl. 3 mm
zdivo tl. 50 cm
obsah 45-60 t oceli

propad do strusky 6-9 %
výměň z konverteru 6 %
objem strusky $1/4 - 1/3$ sur. Fe
doba 20-30 min.



Obr. 4.15.

Konvertorová nádoba s nosným prstencem a čepy je uložena v ložiskách stejannu. Jeden čep je dutý a přivádí se jím vzduch do vzduškové skříně ve dnu konverteru. Kapacita konvertorů je až 60 t železa, ale jeho objem je 7 - 10x větší, aby se zabránilo stříkání a pění taveniny. Hloubka lázně, důležitá pro průběh reakcí činí 40 - 70 m. Tlak větru je asi 150 kPa. Konvertorový pochod ovlivňuje:

meziťství vzduchu, tlak větru, hloubka lázně, počet a průměr dmýchacích otvorů, teplota a složení surového železa, tvar konverteru a ústí jeho hrdla. Konvertory se staví do skupiny po 1 - 2, z nichž 1 - 3 jsou v provozu, další pak v přípravě nebo opravě.

Thomasův poched

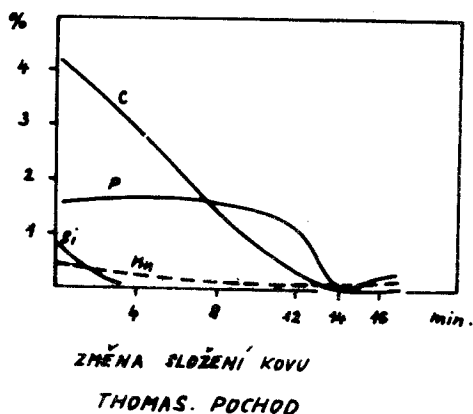
K výrobě se používá roztavené surové železo o teplotě až 1230°C a složení 0,5 - 1,0 % Mn, 0,6 % Si, 1,7 - 2,1 % P, max. 0,1 % S a cca 3,5 % C. Nízký obsah křemíku nutno dodržet, aby nevznikaly potíže při odfosfoření a aby nevznikalo velké množství strusky přidávanými dalšími podíly vápna. Normální spotřeba vápna pro vázání P_2O_5 bývá 19 - 15 % a odpovídá 5 - 7násobku součtu obsahu (P + Si) v surovém železe.

Pracovní postup je následující:

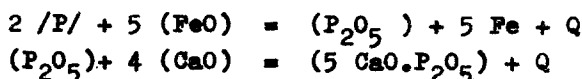
sázení vápna, nalévání sur.železa (příp. část ocel.odpadu do 5 %), dmýchání, stahování strusky, desoxidace, přísady, odpich. Doba tavby činí 40 - 60 min.

První se oxiduje Si a Mn. Následuje uhlíková reakce, vzniká CO, jehož 1/5 shoří hned v konvertoru, zbytek shoří v hrdle dlouhým žl.bílým plamenem. Uhlíkový var je provázen hukotem a duněním. Fosfor v této fázi se oxiduje velmi málo. Vznikající struska je zprvu kyselá a pěnivá. Neutralizuje se vápnem, aby se snížil výhoz pědivé strusky. Po vyhoření uhlíku na 0,05 % začíná oxidace fosforu, která vyžaduje vysoké hodnoty aktivity kyslíku v kovu. Oxidace uhlíku je posunuta až za ox. Si, Mn vlivem kinetických faktorů, zejména pomalým vznikem zárodků CO v kovu.

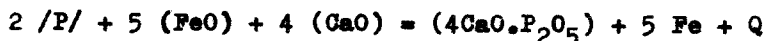
Obr. 4.16. Postup oxidace jednotlivých prvků při Thomasově pochodu



Odfosfoření probíhá hlavně na hranici struska - kov, kde P_2O_5 se absorbuje struskou a reaguje s CaO



Dobré odfosfoření vyžaduje vysokou aktivitu FeO a CaO ve strusce a současně nízkou aktivitu fosforečnanu, dále nízkou teplotu, protože rovnovážná konstanta reakce



klesá s rostoucí teplotou.

Složení konečné strusky při Thomas.pochodu bývá průměrně 53 % CaO, 19 % P_2O_5 , 7 % FeO, 7 % SiO_2 , 4 % MnO. Prodloužením doby foukání se zvyšuje propal železa. Je-li třeba snížit obsah fosforu pod běžný obsah 0,04 %, neprodlužuje se foukání, ale včas se stáhne struska a vytvoří se nevá z vápna a tavidla (ne CaF_2).

Odsíření při Thomas.pochodu je značné, poněvadž probíhá v difuzní oblasti, kde intenzivní míchání lázně proces odsíření urychluje a tím využívá odsiřující

kapacity silně zásadité strusky.

Desoxidace feromanganem se provádí ve sklopeném konvertoru, ale ferossiliciem či hliníkem jen mimo konvertor, aby se nevyredukoval ze strusky fosfor zpět do kovu. Fe-Si se přidává buď do proudu vytékající ocele, nebo do pánve. Množství desoxidovadel bývá 0,2 - 0,8 % váhy ocele.

Vlastní zkujňovací reakce včetně dofukování proběhne asi za 20 minut, desoxidace a odběr zkoušek za 10 minut a plnění s vylitím kovu u strusky asi 17 min.

Ztráty kovu činí asi 10 - 14 % a jsou způsobovány propalem do strusky a do plynů, dále výhozem kapiček.

Thomasův pochod, stejně jako ostatní pochody uskutečňované bez vnějšího přínosu tepla (spalování paliva) v reakčních nádobách (konvertory, předzkujňovací pánve, tandemová pec) je omezen v hospodaření teplem a musí mít zajištěny aktivní položky tepla, hlavně fyzikální teplo surového železa a teplo vybavené exotermickými reakcemi.

Při tepelné bilanci se připočítává do aktivních položek ještě tepelný obsah vzduchu, pasivní položky pak tvoří ohřev oceli, strusky, plynů, diss.teplo vody (vlhkost), únik tepla v konvertoru, reakční teplo endotermní a teplo na roztavení ochladicích přísad (Fe odpad).

Průběh a ukončení zkujňovacího procesu se děje sledováním svítivosti, délky a teploty plamene, která je funkcí teploty a složení lázně, dále také zkouškou strusky a kovu.

Struska z Thomasova pochodu je cenné hnojivo, obsahující P a Ca a podstatně tak zlepšuje ekonomii pochodu; strusky vzniká asi 1/4 váhy ocele. Obsahuje asi 16 - 22 % P_2O_5 , ale hodnotí se jen rozpustný P_2O_5 ; rozpustnost je dána formou, jakou je sloučen ve ztuhlé strusce s ostatními složkami a jemností mletí. Dobře rozpustný je $5 CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ a $\alpha - 3 CaO \cdot P_2O_5$ vznikající při rychlém ochlazení strusky. Při thomasování se nesmí použít kazivec, aby ve strusce nevznikl fluorapatit $9 CaO \cdot 3 P_2O_5 \cdot CaF_2$, který je špatně rozpustný.

Rozpustnost dusíku v železe na konci pochodu je asi 0,04 % N_2 . Záleží na teplotě, na parciálním tlaku N_2 a na chemickém složení taveniny. Na začátku pochodu jeho obsah stoupá, při uhlíkovém varu je ale vymýván bublinami CO, nakonec v posledních minutách při oxidaci fosforu opět stoupá asi na 0,02 % N_2 .

Dusík v nízkouhlíkových ocelích způsobuje snížení plastických vlastností a křehnutí.

Snížení obsahu dusíku lze dosáhnout

- a) udržováním co nejnižší teploty ke konci tavby; snížení teploty se dosahuje přísadou železné rudy, okují, vápence, ocelového odpadu,
- b) zmenšením hloubky kovové taveniny, čímž se sníží doba styku dusíku s roztaveným kovem a sníží se i tlak dusíku,
- c) snížením parciálního tlaku dusíku ve foukaném plynu, např. obohacením větru kyslíkem,
- d) zkrácením doby foukání vzduchu (menší množství N_2).

Použití obohaceného vzduchu kyslíkem přináší tyto výhody:

- a) zlepšení tepelné bilance tavby následkem většího uvolněného tepla při oxidaci. To vede ke zkrácení doby tavby a k možnosti zvýšit množství ocel.odpadu,
- b) možnost zpracovávat sur.železa s nízkým obsahem Si nebo P.

Nevýhodou obohacování vzduchu kyslíkem je snížení životnosti dna konverteru. Vznikl proto pochod nahrazující dusík vodní párou; směs $H_2O - O_2$ pak obsahuje 40-60 % O_2 . Při nízké čistotě kyslíku (96 %) se dosahuje dobré snížení dusíku až na 0,001 %. Pochod je označován jako VLN (Very Low Nitrogen) a je výhodný pro výrobu náročných jakostních nízkouhlíkových ocelí - hlubokotažných a transformátorových plechů. Také obsah vodíku je velmi nízký, ale jen při nízkém obsahu uhlíku.

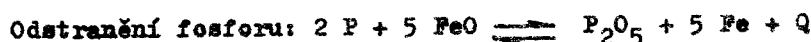
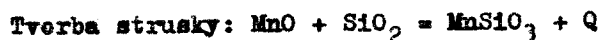
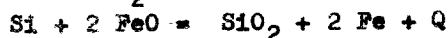
Zajímavou obměnou kyslíkového pochodu je použití kyslíku v Thomasově konverteru. Pochod OEM (Oxygen-Bodenblast Maxhütte), (obr.4.26.) snížil počet dmýchacích otvorů a opatřil je chlazením ochranným plynem. Dosahuje se klidný chod tavby, použitelnost pro sur.železa různého složení, zvýšení výtěžku, možnost větší vsázky i více ocelového odpadu, nízký obsah dusíku a čtyřikrát větší životnost dna.

Na tomto principu byl vyvinut ve VŽKG Ostrava pochod OXIVIT.

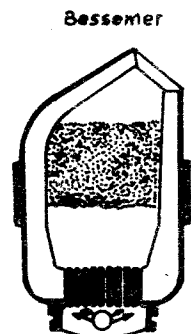
Bessemerův pochod

Je pochod pracující s kyselou struskou v kyselé vyzděném konverteru. Na rozdíl od thomasování surová železa určená pro tento zkujňovací postup obsahují více křemíku, jehož spalováním je zajištěno potřebné teplo k ohřevu vsázky; manganu je zde méně. Fosforu a síry musí být jen minimální množství (0,08 %) protože při kyselém pochodu je nelze odstranit. Struskotvorné přísady se při bessemerování nepřidávají, šrotu lze dávat jen do 5 %. Obvyklé složení sur.železa: 3,5-4% C, 1,0-2,0 % Si, 0,5-1,0 % Mn, 0,08 % P, 0,08 % S. Jeho teplota při nalévání do konverteru 1200 - 1300°C. Zkujňování se provádí ve stejném konverteru jako při thomasování, ale kysela vyzděném a také zde se vítr dmýchá spodem do tekutého železa. Nejprve se spaluje část železa, křemík a mangan a po stoupaní teploty začne spalování uhlíku. Vzniklé oxidy a povrch vyzdívky zreagují vzájemně na kyselou strusku, silně oxidační povahy (FeO).

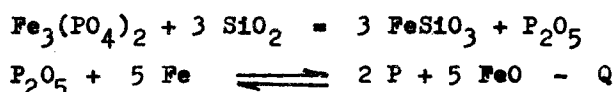
Při zkujňování probíhají reakce:



ale při vysoké teplotě a kyselé strusce:



Obr.4.16.A



Dmýchání větrem se provádí do objevení hnědých dýmů kysličníků železa, což znamená, že uhlík vyhořel a oxiduje se jen železo.

Požadovaný obsah uhlíku v oceli lze dosáhnout dvěma postupy:

buď na základě analýzy se pochod zastaví během oduhličování, nebo se oduhličení provede až do konce a žádaný obsah uhlíku se upraví při desoxidaci uhlíkatou feroslutinou, nebo koksovou drtí, tzv. "nauhličením".

Desoxidaci feromanganem možno provést ve sklopeném konvertoru; ferossilicium nebo uhlík se přidává do proudu oceli při odpichu tavby do pánve. Desoxidací se odstraní FeO rozpuštěný v oceli, který je příčinou lámavosti v červeném žáru a znemožňoval by tváření oceli.

Vlastní zkujňování trvá 10 - 15 minut.

Jelikož čistých rud k výrobě surového železa s nízkým obsahem P, S, ubývá, ustupuje také výroba Bessemerovým pochodem.

4.3.2.2. Výroba oceli v kyslíkových konvertorech

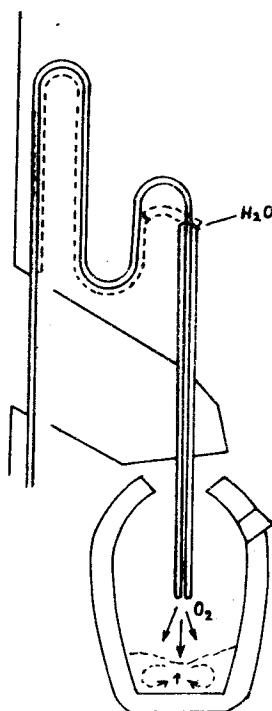
Použití kyslíku v konvertoru navrhl již Bessemer v r.1856, neměl však dostatek kyslíku k dispozici. Teprve v r.1949 byl v Rakeusku novým způsobem výroby oceli dmýcháním čistého kyslíku kolmo na povrch roztaveného surového železa. Byly postaveny dvě kyslíkové konvertorové ocelárny v Linzi a Denovicích, které se tak osvědčily, že se tento výrobní postup rychle rozšířil po celém světě jako pochod L-D. Jeho přednostmi jsou zejména dobrá jakost ocelí, jejich široký výrobní sortiment, použití libovolného surového železa a velkého množství šretu (30-35 %) až i 50 % vsázky. Dále je to proti nístějovým pochodům vysoký výkon, nízké investiční i výrobní náklady a vysoká produktivita práce. Obsah původních konvertorů 15 t se zvětšil na dnešních až 400 t oceli. Zvětšuje se také počet kyslíkových oceláren, takže nejrozšířenější ocel martinská je postupně zatlačována ocelí kyslíkovou.

Princip výroby oceli v kysl.konvertorech je dmýchání kyslíku (99,2 - 99,6%ní) tryskou shora na povrch roztavené vsázky, pod tlakem 0,6 - 1,5 MPa. Tryska tvoří konec dmyšné trubice, vodou chlazené a je vzdálena od hladiny lázně 30 - 180 cm. Konvertor je sklopná hruškovitá nádoba s pevným dnem, nahoře má centrické nebo zešikmené hrdlo, je z ocelového plechu a vyzděná zásaditou žáruvzdornou vyzdívkou.

Proud kyslíku proniká struskou do roztaveného kovu, který je promícháván také uhlíkovým varem. Vzniká jakási emulze kovu a strusky, v níž na velké styčné ploše mohou rychle proběhnout příslušné reakce.

Konvertor má symetrický tvar, poměr výšky k průměru 1:1. Plní se asi do 1/5. V herní části má někdy také odpichový otvor pro ocel. Ve střední válcevitě části je zesílen ocelovým pásem s nosnými čepy, kol nichž se sklápí až o 360°, elektro-mechanickým zařízením. Vyzdívkou má tři vrstvy, tveřené šamotem, dehtodolomitem a magnezitem. Tloušťka dna je až 80 cm, ve stěně až 65 cm. Vyzdívkou vydrží 250-600 taveb. V hlavici dmyšné ocelové trubice je měděná tryska, kterou proniká kyslík hluboko do lázně. Tryska má jeden nebo více otvorů, nebo je uzpůsobena na současné dmýchání prachových přísad.

Obr. 4.17.



Nový proces LD-CL s krouživou tryskou,

zavedený u velkoobjemových konvertorů odstranil nedostatečné promíchávání vyskytující se u stabilních kyslíkových trysek. Trysca se v průběhu foukání uděluje definovaný krouživý pohyb, co zvyšuje promíchávání lázně, zlepšuje styk kovu se struskou a příznivě ovlivňuje parametry procesu. Zlepší se odfosfoření a odsíření a snižuje spotřeba strus.přísad. V průběhu tavby lze do jednotlivých fází technologického procesu zasahovat změnou počtu otáček (1 - 5 ot/min) i změnou poměru rotace trysky.

Použití krouživé trysky potlačuje přeoxidování kovu i strusky. V porovnání s L-D pochodem má se dosáhnout hlubší odfosfoření při nižším obsahu FeO ve strusce.

Sázecí zařízení musí pracovat rychle a spolehlivě, aby nevznikaly prostoje protože zkujňování probíhá velmi rychle. Zavádí se proto plná mechanizace a postupně automatizace. Slouží k tomu sklopná sázecí kerýtká na pojíždějících vzech, nebo velké plechové skříně. Nad konvertory jsou také zásobníky uzavřené dávkovacím podavačem, ústícím do odvažovací nádoby a dál do násypky.

Nauhličovací, desoxidáčnické a legovací přísady se vnášejí do proudu oceli vytékající do pánve mechanizovaným zařízením na pracovní plošině. Ocel se odlévá do pánve na lícím voze, struska do struskových pánví.

Zachycování a čištění konvertorových dýmů

V místě působení kyslíku na železnou lázeň se dosahuje až teplota bodu varu železa 3000 °C; jeho páry jsou unášeny oxidem uhelnatým a vzduchem se oxidují na černohnědé dýmy oxidů železa (Fe₂O₃, FeO). Odcházející plyny dále ještě obsahují SiO₂, MnO, Al₂O₃, CaO aj., celkem až 200 g/Nm³, t.j. až 15 kg na t sur.železa. (1,5 %).

Velikost částiček dýmu je pod 0,8 μ až 0,5 μ. Jelikož objem plynů, jejich teplota, prašnost velmi klesají a prach je navíc velmi jemný, je čištění plynů velmi stíženo. Čistí se na 150 mg prachu/Nm³ (ze 160 g/Nm³).

Plyny se čistí buď mokřým nebo elektrostatickým způsobem. Mokrý čističe (Venturiho pračka + cyklon) jsou účinné, levnější, ale mají velkou spotřebu el.energie, vody a plochy pro odvodňování a sušení kalů. Elektrostatické čističe pracují za sucha nebo za mokra. Při suchém postupu se musí plyny ochlazovat na konstantní teplotu, běžně 150 °C. Sražený prach se oklepává do jínek a vrací se formou pelet, aglomerátu nebo prachu (tryskou) do konvertoru. Mokrý el.filtre pracují s vodní mlhou a sražený kal se z elektrod splachuje vedou. Účinnost elektrefiltrů je vysoká 99,9 %.

Teplota plynů v ústí konvertoru bývá průměrně 1400 °C a jejich výhřevnost asi 9000 kJ/m³.

Teplotu odcházejících plynů se využívá spalinovými kotli v komínu nad konvertorem, čímž se zlepšuje ekonomie pochodu a plyny se ochladí před čištěním. Do komína se přivádí vzduch ke spalování CO, za kotlem se dýmy ochlazují vodními tryskami.

Lepší způsob využití tepla z konvertorových plynů je tzv. uzavřený způsob, pracující bez spalování. Na hrdle je polštář plynu zamezující nasávání vzduchu. Plyn se vede do plynojemu, odkud se odebírá k vytápění pecí v hutí nebo se prodává mimo hut.

Technologie výroby

Surové železo může obsahovat libovolné množství fosforu. Nejvhodnější však zde je martinské sur.železo (3,5% C, 1,5% - 2,5% Mn, 0,5 - 1% Si, 0,3% P, 0,08% S. Obsah křemíku bývá nízký, aby nestoupala spotřeba vápna a tím množství strusky, kyselost strusky, aby nebylo třeba více chladících přísad, aby se nezvětšovalo o-potřeby vyzdívky, nezhoršovalo odfosfoření a odsíření a nezvětšoval výhoz.

Obsah manganu neovlivňuje kyslíkový pochod tak jako u jiných pochodů. Podporuje ale odsířování oceli.

Obsah síry se sníží asi o 50 %. Síra přechází do strusky a větší část do plynů; dmýchá-li se současně prachové vápno, sníží se až o 70 % S. Na dobrém odsíření se podílí také přímá oxidace síry čistým kyslíkem.

Chladící přísady

V kyslíkovém konvertoru se uvolňuje oxidací příměsí tolik tepla, že se kovová lázeň i struska musí v průběhu pochodu ochlazovat. Lázeň se ochlazuje chladícím odpadem, rudou, okujemi, někdy tuhým sur.železem, rudnovápenatými briketami, peletami, aglomerátem. Strusku lze ochlazovat vápnem, vápencem, struskou, konvertorovým prachem. Někdy působí tyto přísady i jako struskotvorné.

Množství chladících přísad se řídí dle teploty a chem.složení sur.železa, teploty konvertoru a dle druhu vyráběné oceli. Přidává se asi 25 % chladících přísad, ale některé modifikované postupy zpracují 25 - 50 % ocelového odpadu. Sázením

ocelového odpadu do konvertoru se ale prodlužuje doba tavby.

Železná ruda jako chladicí přísada má výhody:

urychluje tvorbu strusky, zvyšuje výtěžek oceli, zmenšuje spotřebu kyslíku, zkracuje dobu tavby, ochlazuje lázeň rychleji než šrot, při sázení rudy vyzdívka netrpí tolik jako při šrotu, těžký jakostní odpad se ušetří pro el.pecce.

Používá se čistá ruda s nízkým obsahem SiO_2 , aby se nezvyšovala potřeba vápna a nesnižovala se zásaditost strusky. Výhodné je přidávat rudu pomalu během celé tavby. Rudy se přidává 1 - 7 % vsázky.

Stejně jako ruda i okuje rychle ochlazují a rychle vytváří velmi aktivní strusku. Tím probíhá odfosfoření před oduhličením, což je výhodné pro výrobu uhlíkatých ocelí.

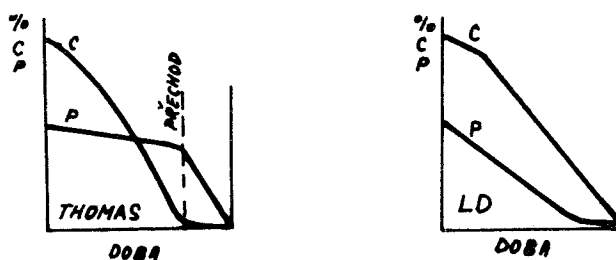
Vápno se používá hlavně jako struskotvorná přísada a teprve druhořadě jako chladicí. Má být čisté, suché, vypálené a kusovité. Na vhodnou kusovitost vápna závisí jeho rychlé rozpouštění a tím i rychlá tvorba reaktivní železnatovápennaté strusky. Tím se zkrátí počáteční dmýchání kyslíku na obnaženou lázeň, což by způsobilo propal železa, opotřebení vyzdívky, trysky. Množství vápna závisí na Si v surovém železe a SiO_2 z rudy.

Prvky obsažené v sur.železe se oxidují buď struskou (jako v SM peci, v el. obloukové peci), ale především přímo plynným kyslíkem. V důsledku intenzivního promíchávání probíhá oxidace velmi rychle.

Kyslíkový pochod se liší od druhých pochodů:

- Kyslík je přiváděn soustředěně na lázeň, má vysoký parciální tlak, podporuje tvorbu emulze struska - kov a oxiduje i strusku (Fe_2O_3). Rozložení kyslíku i ostatních prvků v objemu lázně je velmi rovnoměrné. Tím je vysvětlen i odlišný průběh tavby.

Obr. 4.18.



Kyslík oxiduje krom příměsí i samotné železo na FeO , který je důležitou složkou strusky a také se částečně rozpouští v kovu.

FeO ve strusce zlepšuje rozpouštění CaO a zvyšuje aktivitu strusky.

Do strusky FeO přichází z rudy, z kovevé lázně z oxidace železa.

Rychlost rozpouštění FeO ve strusce je závislá na míchání, na styčné ploše struska - kov, na viskozitě. Množství FeO ve strusce bude dáno:

- množstvím foukaného kyslíku
- dynamickým tlakem kyslíku, určujícím hloubku proniknutí do lázně
- teplotou a viskozitou kovu

- d) velikostí styčné plochy a intenzitou míchání
- e) obsahem kyslíku v oceli.

Pronikání kyslíku do kovu závisí na tlaku kyslíku a na vzdálenosti trysky od lázně.

Snižování trysky a vyšší tlak zvyšuje pronikání do kovu, tedy i míchání a přechod kyslíku ze strusky do kovu. Zvýšení trysky nebo nižší tlak snižuje míchání a stoupá FeO ve strusce.

Průběh oxidace Mn a Si se neliší od jiných zásaditých pochodů, v odfosfoření se liší. U Thomasova pochodu oxidace P probíhá až v poslední fázi, v kyslíkovém konvertoru začíná hned na začátku tavby.

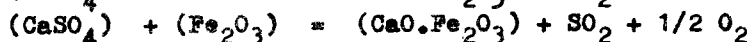
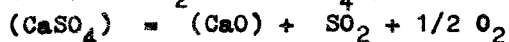
$$\text{Dle rovnovážné konstanty reakce } K = \frac{a((\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)}{a^2_{\text{P}} \cdot a^5_{\text{FeO}} \cdot a^4_{\text{CaO}}}$$

odfosfoření probíhá při: vysoké aktivitě CaO a FeO ve strusce,
nízké aktivitě produktů reakce a
při nízké teplotě (exotermní reakce).

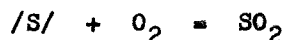
Rozdílný průběh odfosfoření je dán vysokým obsahem FeO ve strusce a její tekutostí hned od začátku kyslíkového pochodu. Vysoká reaktivita této, na FeO bohaté strusky, nahradí i malou počáteční zásaditost.

Odfosfořením a také oduhličením se kyslíkový pochod podobá více SM než Thomasovu. Při L-D a SM pochodu totiž podstatně klesne fosfor ještě při vysokém obsahu uhlíku, kdežto u Thomasova pochodu klesne fosfor až po podstatném snížení uhlíku (na 0,1 % C).

Odsíření v kyslíkovém pochodu je rovněž odlišné. Ze vsázky přechází asi 1/3 do plynů a 1/3 zůstává v oceli. Do plynů ze strusky se patrně dostává těmito reakcemi: $(\text{CaS}) + 2 \text{O}_2 = (\text{CaSO}_4)$, ve strusce zůstává asi 1/2 obs. síry



a z kovové lázně



Shodné s jinými pochody jsou odsířovací reakce na hranici struska - kov. Odsířuje hlavně zásaditá struska, FeO a MnO odsíření snižuje.

Obsah dusíku v kyslíkové oceli bývá 0,002 - 0,006 % a je ovlivňován čistotou dýchávaného kyslíku, obsahem uhlíku v oceli, uhlíkovým varem a rychlostí rozpouštění dusíku v oceli.

Obsah vodíku se pohybuje od 1,5 - 2 ml/100 g oc., zatímco u ocelí SM i u elektrooceli je asi 5 ml. Je to dáno opět vysokou rychlostí oduhličovací reakce (CO) a nízkým parciálním tlakem vodíku v čistém kyslíku.

Důležitým technologickým faktorem LD pochodu je režim dýchání kyslíku, tedy charakter kyslíkového proudu, daný tlakem a spotřebou kyslíku, tvarem trysky a její vzdáleností od hladiny kovu. Spotřeba kyslíku (intenzita dýchání) určuje délku tavby.

Intenzita dmýchání se pohybuje v rozsahu 1,8 - 3,5 Nm³/min/, tedy pro celý obsah konvertoru 60 - 850 Nm³/min.

Použité trysky pracují buď v konstantní vzdálenosti nebo s proměnnou vzdáleností. Vyšší vzdálenost (300 cm) způsobuje působení kyslíku na větší ploše, menším tlakem, což je vhodné pro rychlou tvorbu oxidační strusky, zatímco nižší vzdálenost působí větší pronikání kyslíku do hloubky v tavenině, což způsobuje intenzivnější spalování uhlíku v lázni.

Častěji se pracuje s neměnnou polohou, ale tryska je vícečetvorová. Kyslík zasahuje lázeň na větší ploše, což má význam hlavně u velkých konvertorů, zejména pro tvorbu oxidační strusky.

Vícečetvorové trysky zmenšují výhoz, omezí vířivé proudy kyslíku a je možno pracovat s nimi blíže u povrchu lázně, čímž se snižuje opotřebení vyzdívky.

Vzdálenost trysky od hladiny se řídí také velikostí konvertoru, tvarem trysky a složením vsázky.

Zvyšování intenzity dmýchání kyslíku je ale omezeno zhoršením podmínek tvorby strusky a zvýšením výhozu, snižováním výtěžku oceli.

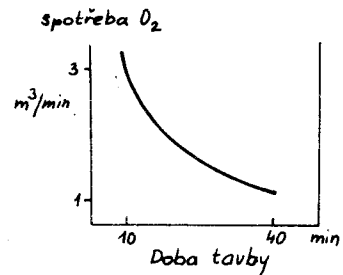
Výtěžky oceli jsou udávány v % vztažených na obsah Fe ve vsázce, nebo v obrácených hodnotách výtěžku, t.j. jako předváha. Bývá asi 1100 kg/l t ingotu (90 %).

Rychlé rozšíření kyslíkových konvertorů je způsobeno jejich obrovskými výkony. Dnešní největší kapacita je 400 t oceli, hodinový výkon 530 t oceli/h.

4.3.2.3. Zkujňování fosforatých želez kyslíkovým pochodem

Při obsazích do 0,5 % P lze pracovat se stahováním jedné strusky, případně i bez stahování. Při vyšším obsahu fosforu se dnes pracuje vesměs se dvěma struskami. Důležité je, aby se co nejdříve vytvořila reaktivní struska, která odfosforuje hned od začátku a obsahuje na konci první periody 20 - 25 % P₂O₅ a asi 10 % FeO. V kovové lázni klesne obsah fosforu na 0,2 % při 0,8 - 1,6 % C. Struska se tvoří vápnem přidávaným do vsázky a během dmýchání. Kazivec se nesmí přidávat, aby nesnižoval rozpustnost P₂O₅ při využívání strusky jako hnojiva.

Vysoký obsah FeO a CaO umožňuje rychlé rozpouštění přidávaného vápna a tím rychlé odfosfoření kovu. Proto se v konvertoru ponechává část konečné strusky, aby odfosfoření proběhlo hned od začátku. Tyto pochody byly zavedeny pod označením LDP (Pompey) a LDK (Krupp).



Obr. 4. 19.

Dokonalejším pochodem je jejich variace OLP a LD-AC.

Pochod OLP (Oxygen Lance Poudre)

Směs kyslíku + CaO (zrna do 2 mm) v měnitelném poměru (1 - 15): 1 se vhání pod tlakem asi 1,5 MPa. Spotřeba vápna se řídí hlavně obsahem P a Si v sur.železe a činí asi 12 %.

Kinetická energie směsi O_2 - CaO je zde vyšší než u LD pochodu, takže plyn proniká do větší hloubky; při jemnějším zrně a velkém reakčním povrohu se rychle tvoří struska a rychle probíhají její reakce. Odfosfoření probíhá současně s oduhlčováním a je ukončeno ještě při vysokém obsahu uhlíku.

První struska se stahuje při obsahu 1 % C a 0,2 % P v kovu a obsahuje až 25 % P_2O_5 , 7 % FeO a 50 % CaO, částečně stažená struska obsahuje ještě 20 % P_2O_5 a 10 % FeO a konečná 10 % P_2O_5 a 20 % FeO, při obsahu 0,01 % P, pod 0,1 % C a pod 0,01 % S v kovu. Častějším stahováním strusky se ale snižuje výkon pece, výtěžek ocele a stoupá spotřeba vápna.

Konečná struska se ponechává v konvertoru na příští tavbu.

LD-AC pochod

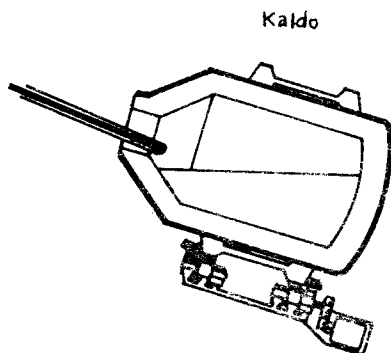
Pracuje se s částí vápna, bauxitem a železnou rudou ve vsázce a asi 5 minut se fouká čistý kyslík. Teprve potom se fouká směs O_2 + CaO. Spotřeba kyslíku je asi 55 m³/t sur.železa.

Kaldo-pochod

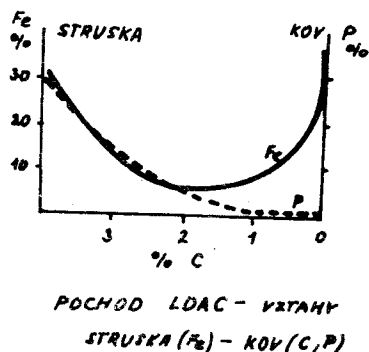
Probíhá v šikmo uloženém otáčecím se konvertoru rychlostí asi 30 ot/min. Podélná osa konvertoru svírá s vodorovnou polohou úhel asi 20°, ale dá se libovolně měnit dle pracovní potřeby (sázení, odpich).

Kyslík se dmýchá nižším tlakem, asi 0,3 MPa šikmo (25°) na lázeň, tryskou vzdálenou od povrchu asi 130 cm. Oxidační reakce probíhají jen na povrchu lázně, prostřednictvím strusky. Vznikající CO shoří v prostoru konvertoru, který je tak ještě více vyhříván a tím i kovová lázeň.

Zkujňování zde je snadnější ovládatelné než u druhých kyslíkových pochodů. Lze ovládat rychlost reakcí a částečně i jejich pořadí. Děje se tak množstvím dmýchaneho kyslíku, vzdáleností trysky a počtem otáček konvertoru.



Obr. 4.20.



Obr. 4.21.

Větším tlakem proniká kyslík hlouběji do lázně, příměsí oxiduje přímo, na úkor oxidace struskou. Tím spíše probíhá oduhličení a snižuje odfosfoření. Snižování tlaku se uplatní opačně.

Zvětšením vzdálenosti trysky proniká kyslík méně do lázně, což zpomalí oduhličení a urychlí odfosfoření.

Zrychlením otáčení konvertoru se shrnuje struska ke stěně a obnažuje se povrch lázně, který se dostává do přímého styku s kyslíkem. Zrychluje se oduhličení a zpomaluje odfosfoření. Naopak zpomalením otáček se rozlévá struska po celém povrchu kovu, kyslík působí přes strusku, což zrychluje odfosfoření a zpomalí oduhličení.

Kaldo pochod se velmi dobře hodí pro fosforatá surová železa.

Tavební postup:

do konvertoru se nalije sur.železo a přidá šrot, 12 % vápna, 14 % Fe-rudy. Spustí se otáčení a dmýchání kyslíku. Prvky se oxidují v pořadí Si, Mn + C + P. Reaktivní struska se stahuje při 0,1 % P a 0,5 % C. Obsahuje asi 20 % P_2O_5 , 53 % CaO, 8 % FeO a 7 % SiO_2 . Pětina strusky se nechá v konvertoru na příští tavbu.

Pracuje-li se s druhou struskou, mívá až 20 % FeO a nechává se jí až 50 % pro příští tavbu.

V důsledku spalování CO v konvertoru je množství vybaveného tepla vysoké a kompenzuje se ocel.šrotem v množství až 50 % váhy vsázky.

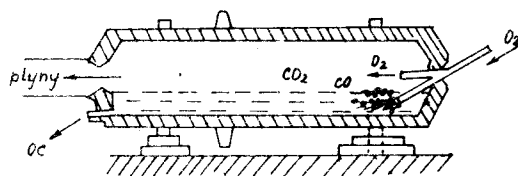
Spotřeba kyslíku zde je cca $60 \text{ Nm}^3/\text{t oc}$.

Výhody: vhodnost pro různé vsázky, vysoký podíl ocel.odpadu ve vsázce, vyšší výtěžek než u LD, spolehlivá výroba oceli s nízkým obsahem P a S (vysoké odsíření až 80 %).

Nevýhody: komplikovanější strojní otáčecí zařízení, investice o třetinu vyšší než u LD. Nižší výkon než LD delší dobou trvání tavby, malá životnost vyzdívky, větší její spotřeba.

Pochod LD-Kaldo je kombinací obou. Konvertor je válec, má 2 trysky (1 MPa, 0,2 MPa). První fáze tavby se vede způsobem LD, druhá Kaldo. Spojuje výhody obou postupů.

Výroba oceli v rotoru je zkujňování kyslíkem v rotační peci. Rotor je otáčející se válec, rychlostí 0,2 - 0,4 ot/min, který je možno ještě naklánět v příčné ose. Má vnější ϕ do 4 m a délku cca 15 m. Kyslík se dmýchá tryskou ponořenou do lázně ke zkujňování a druhou tryskou nad lázeň ke spalování CO z uhlíkového varu. Spalováním CO se vyvíjí značné teplo, takže teplota strusky je vyšší než kovu, což je příznivé pro odfosfoření. Vysoká teplota umožňuje zpracovávat velké množství ocelového odpadu, ale také působí nepříznivě na vyzdívku. Proto byla teplota vyzdívky snižována postupným omezováním sekundárního kyslíku až k jeho zrušení, když se ukázalo, že i tak lze úspěšně odfosfořit a odsířit. Obsah fosforu rychle klesá až na 0,1 % P ještě při obsahu 2 % C, protože se hned zpočátku tvoří silně oxidační struska obsahující až 30 % FeO, a protože je kov se struskou v rotoru dů-



ROTOR

Obr. 4.22.

kladně promícháván. Proto také dochází k dobrému odsíření.

Variantou tohoto pochodu je práce v rotoru ISCOR, který má jen jednu trysku, ale nad hladinou lázně. Struska je zde chladnější než kov.

Obsah dusíku v oceli, dle čistoty kyslíku bývá 0,003 - 0,006 %.

Spotřeba kyslíku činí asi $50 \text{ Nm}^3/\text{t}$ oceli.

Výtěžek je vysoký asi 95 % Fe a patří spolu s rychlým, dokonalým odfosfořením a odsířením k nesporným výhodám rotorového pochodu. Nerozšířil se však pro malý výkon a vyšší provozní náklady.

Jakost kyslíkových ocelí

Kyslíkový pochod se nejprve uplatnil při výrobě nízkouhlíkatých ocelí; mají nízký obsah dusíku, vodíku, kyslíku a fosforu i síry. Stoupajícím dnes množstvím odpadu na vsázce se ale poněkud zvyšuje obsah některých nežádoucích prvků, jako Cu, Ni, Sn a j., které jsou jinak přítomny v nepatrném množství. Ocele z kyslíkových konvertorů se vyrovnají kvalitním ocelím martinským a elektroocelím, mnohdy je i předčí nízkým obsahem znečišťujících prvků i makročistotou oceli, která zajišťuje potřebné fyzikální vlastnosti, zejména plastické v příčném směru. Mají dobrou vrubovou houževnatost, hlubokotažnost, odolnost proti stárnutí a svařitelnost.

Kromě běžných ocelí uhlíkových a nízkouhlíkových se dnes pochodem LD vyrábí i různé ocele legované.

Ocele s vyšším obsahem uhlíku (0,3% C) jako kolejnice, drátěná lana, nástrojové ocele se vyrobí buď úplným zkujněním na čistou ocel a následným nauhličením koksem nebo čistým surovým železem, anebo se zkujňování zastaví na určitém obsahu uhlíku.

První způsob má výhodu v nízkém obsahu fosforu, druhý v kratší době foukání což se projeví nižší spotřebou kyslíku a nižším propelem.

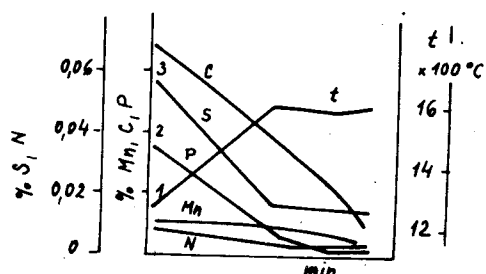
Výroba legovaných ocelí je podmíněna rychlým odfosforněním a odsířením, rychlým nalegováním a následným dostatečným promícháním. Legovací prvky se přidávají ve formě feroslitin, buď roztavené do pánve, nebo se přisazují v tuhém stavu studené, příp. předešťáté. Lázeň je třeba předešťát, aby po nalegování měla předepsanou ličí teplotu.

Ke snížení tepelných ztrát se také používají exotermické feroslitiny.

Řízení kyslíkových pochodů

Ocel je vyrobena, když má žádoucí složení, jakost a teplotu. Zkujňování v konvertoru probíhá asi 30x rychleji než v martinské peci a nelze odebrat vzorky kovu a strusky bez zastavení dmýchání.

Nejstarší a nejjednodušší řízení kyslíkového pochodu je řízení taveb podle času. Lze tak dodat určité množství kyslíku. Tavba se přeručí, změří teplota ,



PRŮBĚH TAVBY V ROTORU

Obr. 4.23.

odebere vzorek k analýze a následuje dofuk.

Použití samočinných počítačů umožnil řídit konvertorový pochod dle matematických modelů, jednak statických, jednak novějších dynamických.

Řízení kyslíkového konvertoru dle dynamického modelu, založeném na teplotě a složení odcházejících plynů a na změření teploty kovu za odběru vzorku je zkoušeno ve VSŽ a bude též v Třinec.železárnách.

Statický model je bilanční rovnice sestavená tak, aby vystihovala pokud možno všechny faktory ovlivňující průběh zkujňování. Z ní lze vypočítat váhu sur.železa, odpadu, vápna, při řadě proměnných, jimiž jsou složení sur.železa, přísad, výška trysky, množství kyslíku a j. tak, aby se dosáhlo určité složení a teplota ocele. Okamžitý výpočet umožní zásah během tavby.

Jednotlivé koeficienty rovnice jsou stanoveny regresní analýzou z provozních dat předchozích taveb.

Přírůstkový model (inkrementní) počítá s hodnotami z časově krátkého, předcházejícího úseku; za nové informace vkládané do počítače se vypouští nejstarší údaje, takže v paměti počítače zůstávají hodnoty asi za 15 posledních taveb.

Dynamické modely, které jsou předmětem stálého studia, respektují okamžitý stav zkujňování a reagují na něj. Od statických modelů se liší zpětnou vazbou, kterou lze ovlivňovat teplotu a složení lázně. Počítač např. přikáže zvýšit množství kyslíku, je-li tavba chladnější než by odpovídalo současnému obsahu uhlíku. Je-li tavba teplejší, přijde pokyn k omezení kyslíku, případně i k přidání chladících přísad. Potiže zde dělá průběžné sledování složení kovu a strusky, ale řeší se nepřímými metodami, např. bilanční analýzou množství a složení spalin, nebo se vychází ještě ze složení strusky po odpichu a ze složení teploty a váhy ocele po odpichu z minulé tavby.

Výroba v kyslíkových konvertorech je vhodná k mechanizaci a automatizaci. Dnes je běžně automatizována manipulace již u mísiče při nalévání, vážení železa v přelévací pánvi, při zavážení zásobníků vsázkovými surovinami, při dávkování přísad chladících, struskovacích, desoxidáčnických, legovacích; automatické je i sklápění konvertoru a pohyb kyslíkové trubice.

V prašném prostředí ocelárny, pro uvedená vážení se používají tensometrické elektronické váhy netrpící otřesy s digitálním a dálkovým přenosem do počítače. Při dmyhání prachových přísad lze nastavit celkové množství a rychlost dávkování a automaticky je plynule vnášet proudem kyslíku do konvertoru.

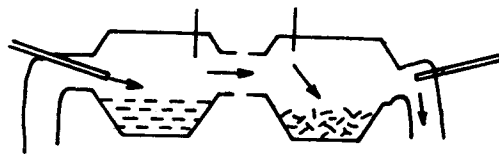
Pohyb dmyšné trubice, vodní chlazení i přívod kyslíku jsou rovněž automatizovány. Při poruše se trubice samočinně vysune a zastaví se přívod vody i kyslíku.

Pomocí analogického počítače je z tepelné a materiálové bilance stanoveno množství železa, odpadu a vápna na vsázce. Počítači se zadá jen chem.složení sur. železa, teplota sur.železa a hotové oceli, hmotnost ochlazovací rudy a okují, zásaditost strusky a vzdálenosti trysky od lázně.

Výroba oceli v tandemové peci

Je kyslíkovým pochodem v nístějové peci. Ta se v podstatě skládá ze dvou martinových pecí spojených za sebou plynovým kanálem. Střídavě v jedné peci se vsázka předehřívá a taví; ve druhé zkujňuje. K ohřevu vsázky se využívá jednak fyzikálního tepla plynů, vznikajících při zkujňování, jednak chemického (CO), tím že se

plyny spalují kyslíkem. Pochod pracuje bez přívodu cizího paliva. Do každé místě je zavedena shora kyslíková tryska pro spalování CO a ze strany pak zasunovatelná kyslíková tryska zkujňující, uložena šikmo k hladině pod úhlem asi 60° . Obě místěje jsou samostatně sklopné. Do odtahových kanálů odchází podobně jako v kyslíkových konvertorech velké množství jemného prachu, který se musí zachycovat. Každá pec má vpředu sázeací otvory, po stranách odtahovací uzavíratelné kanály.



Obr. 4.24.

V tandemové peci se zpracuje surové železo s obsahem fosforu do 0,3 % spolu s ocelovým odpadem (20 - 40 %) a přídatkem vápna (asi 5 %), dle obsahu fosforu. Dle reaktivnosti vápna se daří odfosfoření i odsíření.

V polovině tavby se stahuje kyselá struska obsahující 20 - 30 % FeO, konečná struska je zásaditá s obsahem 15 - 20 % FeO.

Spotřeba kyslíku ke zkujňování je asi $50 \text{ Nm}^3/\text{t}$ oceli, na spalování CO je asi $20 \text{ Nm}^3/\text{t}$ oc. Rychlost foukání kyslíku při zkujňování (asi 120 t/h) ovlivňuje výkon pecí (obr.200 t).

Ve srovnání s martinskou pecí jsou tandemové pece výhodnější v nákladech na palivo včetně kyslíku a až dvojnásobně výhodnější ve spotřebě žáruvzdorného zdiva vztaženo na 1 t vyrobené oceli. (Pec vydrží 400 - 800 taveb).

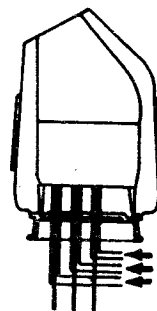
Jakost oceli je rovnocenná v obou zkujňovacích pochodech.

Výtěžek oceli v tandem.pecí je však nižší než v martinské peci a náklady na sur.železo jsou vyšší než za šrot. Výhodou tandemových pecí je, že nevyžadují rekonstrukci ocelárenské haly. Uplatňují se tedy v přechodném období před výstavbou kyslíkových konvertorových oceláren. V ČSSR jsou postaveny ve VŽKG v Ostravě a v NHKG.

Martinské pece upravuje na kyslíkový pochod také postup SIP (Submerged Injection Process), u něhož se dmýchá kyslík do lázně ponořenými dmyšnými s ochranným plynem. Při malé invest.náročnosti se dosahuje zvýšení výrobní kapacity skrácením doby oxidace a tavení. Klidnější lázeň snižuje vývoj hnědých dýmů.

Kombinované kyslíkové konvertorové pochody výroby oceli

Kyslíkový pochod LD a jeho modifikace se podílí dnes 60 % na světové výrobě oceli. Pochod LD byl dlouho považován za optimální ekonomický i metalurgický způsob výroby. Teprve postupné rozšiřování pochodů s foukáním plynů dnem (obr.4.25.), (OBM, LWS, GLU, QEK) vedlo k poznání dalších výhod kyslíkového pochodu, což vyústilo v zavedení pochodů kombinovaných.



OBM

Obr. 4.25.

Kombinované pochody používají foukání přísadami Ar, N₂, CO₂, H₂O, uhlovodíky,

s pevnými přísadami nebo bez nich, buď dnem nebo více tryskami, neb porézními kameny do ocelové lázně. Na lázeň se fouká kyslík shora.

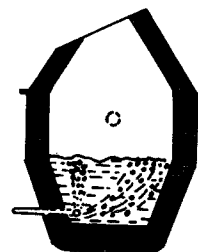
Jsou provozovány tyto pochody:

KMS	je OBM + postranní trysky v ústí pro spalování CO
LBE	LD s dvouokružovou tryskou + inert.porézní zátkou
LD-AB	LD + inert
LD- C	LD + inert poréz.kamenem
LD-OB	LD + O ₂ dne + CO ₂
LD-CD	LD s rotující tryskou
LD-HC	LD s O ₂ s uhlovodíky tryskami
LD-OB	LD + O ₂ foukaný dnem
LD-OTB	LD + O ₂ foukaný dnem
LD-KG	LD + proplachov.plyn dnem(Ar,N ₂)
K-BOP	OBM + O ₂ horem
STB	LD + O ₂ neb proplach.plyn dnem
LD-CL	LD s krouživou tryskou
AOD	duplex: EOP + konvertor s bočním dmýcháním O ₂ +Ar

AOD

Výhody kombinovaných pochodů v porovnání s ostatními konvertorovými pochody lze shrnout:

kombinované pochody se vyznačují především zlepšením podmínek pro míchání ocele a strusky. Mají vyšší výtěžky železa, dosahují bez nadměrné oxidace Fe a Mn nízké obsahy P, S, O, C, N, H v oceli. Spotřeba vápna a dosoxidáčnických přísad je nižší, lze zvýšit podíl chladícího šrotu, lze vyrábět ocel s velmi nízkým obsahem uhlíku, průběh dmýchání je klidný bez výhozu a pění.



Obr.4.26.

4.3.3. Výroba ocelí v martinských pecích

Základní myšlenku Martina pochodu, vyrobit ocel rozpuštěním odpadů kujného železa v roztaveném surovém železe v nístějové peci obsahuje již návrh Reaumurův v r.1722.

Teplota dosahovaná v tehdejších plamenných pecích však nestačila k roztavení vsázky. Teprve Pierre Martin dosáhl potřebné teploty použitím regeneračního ohřívání vzduchu, které zavedli ve sklářských pecích F. a W.Siemens. Proto někdy bývá tento zkujňovací pochod označován jako Siemens-Martinův, v literatuře často skratkou S-M pochod. V S-M peci lze tak i nejměkší ocel dobře roztavit. Martin vyřešil i otázku žárovzdorného materiálu, použitím dinasů, účelný tvar tavící pece, který je v podstatě používán dodnes, stanovil složení vsázky i průběh pochodu.

Šedesátá léta minulého století jsou počátkem mohutného rozvoje železářského a strojírenského průmyslu a budování železniční sítě.

Z válcoven a kováren odpadala značná množství kujného železa, hromadily se staré stroje, kolejnice a jiné staré železo, jež do té doby zpracovávali pochodem paketovacím na svářkové železo.

Výroba v plamenných pecích byla vedena dvěma směry:

1. Martinův pochod tavením sur.železa s odpady kujného železa - pochod odpadkový (30 - 45 % sur.železa)
2. Způsob zavedený Martinovým spolupracovníkem W.Siemensem, t.j. zkujňování sur. železa účinkem rudy bez přísad starého železa nebo jen s menším jeho množstvím - je to vlastně obdoba pudlovacího pochodu - pochod rudný (60 - 75 % sur.železa). Byl však zaveden teprve v zásaditě vyzděných pecích (dolomit, magnazit).

Proti konvertorovému pochodu měl Martinův pochod řadu výhod, jimiž se rychle prosazoval: možnost zpracování různého množství odpadu, různého sur.železa a vyšší kvalitu vyrobené oceli. Podíl Martina pochodu na výrobě oceli stoupal až na 80 %. Po 2.světové válce začal být postup vytlačován výrobou oceli v kyslíkovém konvertoru. Dnešní podíl S-M oceli na světové výrobě je asi 30 %.

Hlavní nevýhoda Martina pochodu - poměrně nízký výkon - je zčásti odstraňována lepším řízením technologie a postupnou intenzifikací pochodu od karburace plamene, použití kapalných paliv až po použití plynného kyslíku.

4.3.3.1. Martinská ocelárna

Základními parametry ocelárny jsou: roční výroba, velikost a počet pecí, zvolená technologie, suroviny, druh oceli, způsob odlévání, velikost ingotů, dále i doprava materiálu, údržba.

Provoz ocelárny je složitý proces s dobře koordinovanou prací všech provozů od hlavní pecní haly a odlévárny přes pomocné provozy jako je šrotiště, sklad surovin, kokil, příprava pánví, zednické práce, údržba, až k hlubinné peci a mísiče.

Martinská pec

S-M pec je nístějová plamenná pec s ohříváním spalovacího vzduchu, příp. i plynu, v níž lze dosáhnout vysokých teplot potřebných pro zkujňování. Ocel se v ní vyrábí ze surového železa i z železného odpadu, příp. také z odpadu legovaného. Z kvalitních surovin lze vyrábět i čisté ušlechtilé ocele.

Pece jsou vyzdívány většinou zásaditě, řidčeji kyselé.

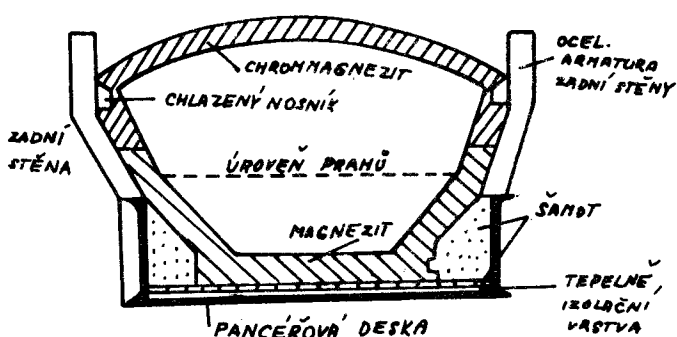
Martinské pece jsou vytápěny palivy plynými, nebo tuhými.

Dle konstrukce se dělí na pevné a sklopné.

Pevné pece jsou během celé tavby ve výpusti pevně uzavřeny a při odpichu se vypouští najednou celý obsah nístěje. Velikost pecí bývá 5 - 500 t oceli, případně až 1000 t, nejrozšířenější jsou na 200 t.

Sklopné pece mají výhodu v tom, že z nich lze taveninu vypouštět po částech, jak ocel tak i strusku, kterou lze tak snadno nahradit čerstvou. To je výhodné zejména při zkujňování fosforatých surových želez, kde je třeba stahovat velké množství fosforaté strusky. Nevýhodou sklopných pecí je, že jsou dražší než pevné a že měrná spotřeba paliva je v nich větší, protože netěsnostmi mezi pevnými hlavami a sklopnou střední částí pece se nasává chladný vzduch.

Na martinské peci rozeznáváme vrchní stavbu pece a spodní stavbu, oddělené pracovní plošinou. K vrchní části patří pracovní prostor tavící pece, t.j. nístěj (půda), přední a zadní stěna, hlavy, plynové a vzduchové kanály a klenba. Ve spodní části jsou struskové komory, regenerátory, rozvodové kanály a rozvodné zařízení spojené komínem. Ocel se vyrábí v pracovním prostoru pece, který se vytápí spalováním předehřátého plynu.



PŘÍČNÝ ŘEZ MARTINSKOU PECÍ

Obr. 4.27.A

Před pracovní plošinou je přední stěna pece s 2 - 5 sázecími (pracovní, zavážecí) otvory, mezi nimiž jsou zděné pilíře. Otvory se uzavírají zavěšenými vytahovacími dveřmi. Jimi se obsluhuje lázeň (příklady, struska, vzorky, kontrola). Ve středu zadní stěny, na nejnižším místě je odpichový otvor, kterým se vypouští ocel.

Celý prostor pece je vyložen žáruvzdorným zdivem. Hlavy pece (3,7) pracují na jedné straně jako hořáky a současně na protější straně jako odtahové kanály spalin. Za 10 - 30 min. (dle fáze tavby) se jejich funkce vyměňuje a tok plynů je opačný včetně regenerátorů.

Horké spaliny odcházejí z pece přes struskové komory (lapače) (6), kde se zachycují prachové částice vápna, rudy, kapky strusky, do regenerátorů, které vyhřívají až na 1300°C. Regener.komory (4,5) jsou vyloženy mřížovím z keramických cidel, nejčastěji šamotových (výplň). Čím má výplň větší hmotnost, tím větší je její tepelná kapacita pro zachycování tepla ze spalin. Průchodnost plynů nemá však být příliš snížena. (Obr.4.14.).

O rozpálené zdivo regenerátorů se při opačném toku plynů ohřívá vzduch ve vzduchových (5) a plyn v plynových regenerátorech (4), oba asi na 1200°C a takto horké hoří v pracovním prostoru pece, kde se tak dosahuje teplota až 1750 °C.

Spaliny odevzdávají v regenerátorech jen asi 70 % odnášeného tepla, zbytek jde do komína. Dalších 15 % lze zachránit spalinovými kotli v nichž se vyrábí pára. Z kotle odchází spaliny asi 200°C teplé do atmosféry.

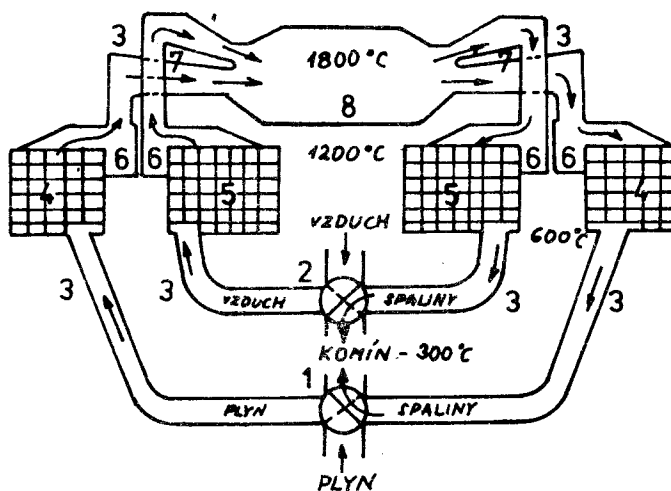
Pece vytápěné tekutým palivem, nebo velmi výhřevným plynem (zemní, koksárenský aj.) mají jen vzduchové regenerátory.

Běžnou konstrukcí je Venturi-hlava a Märzova hlava SM-pece na plynná nebo tekutá paliva s komorami na předmísení paliva a vzduchu. Používá se hlavně pro větší pece, kde je důležité, aby proud vytékajícího paliva byl obklopen shora i z boku proudem vzduchu, takže dojde k lepšímu promísení a zajistí se lepší průběh hoření i lepší tvar plamene.

März-Bölenzova konstrukce pece má přední i zadní stěnu skloněnou nad lázeň, na rozdíl od normálních pecí, kde obě stěny jsou odkloněny. Tím se zmenšuje rozpětí klenby, sníží se tlaky ve zdivu, což zvyšuje i trvanlivost klenby. Menší pracovní prostor snižuje tepelné ztráty, zvyšuje sálání stěn na vsázku, takže se snižuje spotřeba tepla a zkracuje doba tavby. Další výhodou této konstrukce je, že stěny jsou složeny ze snadno vyměnitelných dílů. Zkracuje to opravu pece a šetří se žáruvzdorný materiál.

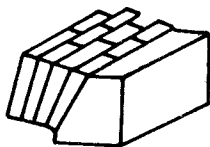
Před regenerátory je umístěno rozvodné, či přeřazovací (reverzační) zařízení (1,2), kterým se mění tok plynu (1), vzduchu (2) a spalinu, střídavě do jedné a druhé strany pece.

Reverzace plamene zajišťuje stejnoměrné vyhřívání celého tavícího prostoru, dosažení vysoké teploty a chrání vyzdívkou před zničením vysokou teplotou plamene na vytápěné straně. Schema martinské pece je na obr.č. 4.27.B



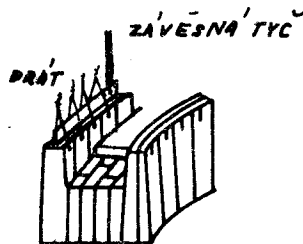
Obr. 4.27.B

Nístej se svažuje ze všech stran k výpusti, která je v zadní stěně. Hloubka lázně je 0,7 - 0,8 m, u největších pecí až 1,5 m. Nístej spočívá na deskách ze silného ocelového plechu, které jsou uloženy na ocelových nosnících a ty na betonových pilířích. Nístej se vyzdíívá magnezitem na sucho a spáry vysypávají práškovým magnezitem. Na vyzdíívce se napěchuje vrstva magnezitodehtové hmoty, která se pak vypálí do slinutí. Někde se půdy napěkají po vrstvách.



VALENÁ KLENBA

Obr.4.28.



ČÁSTEČNĚ ZAVĚŠENÁ KLENBA

Obr.4.29..

Klenba pece se vyzdívá napříč pece. Dle konstrukce jsou klenby valené (obr. 4.28.), hřebenové a zavěšené (obr.4.29.). Valené se vyzdívají jen dinasem, který je lehčí než magnezit. Dnes se používají již málo. U zavěšené klenby mají jednotlivé kameny nahoře otvor, jimž prochází drát nebo tyč a ten cihly drží. Tyto klenby jsou dražší, ale trvanlivější. Lze je použít jen u nesklopných pecí. Zásadité klenby jsou všechny zavěšené. Klenby z chrommagnezitu nebo magnezitechromitu jsou žáruvzdornější a umožňují práci s vysokou teplotou (intenzifikaci spalování, větší výkon).

Kyselé pece, u nichž nepůsobí zásadité prostředí mají dvojnásobnou trvanlivost klenby a vyzdívků, než pece zásadité. Používají se jen pro kyselé pochody.

Ocelová konstrukce pece zajišťuje celé zdivo před rozpadem či zbeřením. Skládá se ze silných kotevních rámu, pancéřových plechů, chladících rámu. Kotevní rám je tvořen soustavou svislých nosníků v přední a zadní stěně. Nosníky jsou nad klenbou spojeny ocelovými táhly nebo U-nosníky a dole příčnými nosníky roštu pece. Zadní stěna po celé výšce, přední po prahu, je od úrovně podkladové desky pokryta ocelolitinovými plotnami.

Každá martinská pec má vlastní komín, který musí mít dostatečný tah k překonání odporu komor a kanálů, aby nasával spalovací vzduch do pracovního prostoru pece. Pro dosažení většího tahu se staví komíny až 125 m vysoké. Nižší komíny potřebují zde tahové ventilátory, nebo vzduch dmýchat odstředivými ventilátory.

Před pecí, na straně sázečních otvorů je pracovní plošina, na níž jsou umístěny ovládací mechanismy pece a měřicí přístroje a příruční sklad pomocných a vsázkových surovin. Po plošině se pohybuje sázeční stroj buď po kolejích nebo po automobilové nápravě. Často je sázeční stroj zavěšen na jeřábové dráze (visutý); stroj vnáší vsázkou do pece pomocí ocelových korýtek. Tekuté surové železo se do pece nalévá z pánve nalévacím žlabem.

Pánev na dopravu sur.železa je z tlustého ocelového plechu a uvnitř je vyzděna šamotem. Po stranách má dva nosné čepy, kterými je pánev zavěšena na jeřábu.

Po každém odpichu tavby se musí opravit vytavená vyzdívká pece drobným žáruvzdorným materiálem, což se provádí ručně lopatou nebo metacím strojem (vrhačem), který je buď mechanický nebo pneumatický (terkretování). Aby se některé části pece nepřehřívaly a nepoškozovaly vysokými teplotami, musí se intenzivně chladit (hlavy, rámy dveří, části nosníků atd.) vodou. Pro jistotu je nutné dvojí potrubí, dvojí zdroj energie. Chladící voda odvádí až 25 % tepla z pecí a u velkých pecí

asi 15 %. Teplota odcházející vody je nízká, takže se nedá využít. Při vyšší teplotě by se tvořila vrstva kotelního kamene, který by zhoršoval přístup tepla, což by vedlo až k propálení stěny chladiče.

Při odpařovací chlazení se přidávají jen menší množství upravené vody, která se z větší části odpaří, čímž se zvětší intenzita chlazení a vyrobená pára (0,1 - 4 MPa) se dá dobře využít.

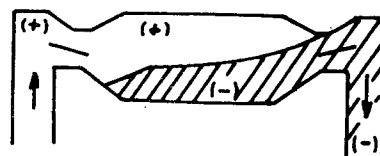
Důležitou částí ocelárny je odlévárna, kde ocel vypuštěná z pece do licích pánví se odlévá do kokil. Pánve jsou zavěšeny na těžkých licích jeřábech; nad nimi jezdí lehčí, rychlejší manipulační jeřáby (stavěcí). Kokily jsou postaveny v licích jamách neb na licích vozech.

4.3.3.2. Regulace tepelného chodu pece

dnes převážně automatická, zajišťuje téměř optimální podmínky pro práci pece. Jedná se o regulaci spalování, tlaku v peci a automatické přeřazování spalin.

Spalování se vede s malým přebytkem vzduchu a teplota nemá klesnout pod 1670°C. Sleduje se teplota a svítivost plamene. Plamen má sahat do 2/3 délky pece a nemá šlehat na klenbu či jinou část vyzdívky.

Regulací tlaku plynu v peci se má jednak zabránit vyšlehávání plamene netěsnostmi pece, jednak snížit nasávání studeného vzduchu. Studený vzduch ochlazuje pracovní prostor, prodlužuje tavbu, zvětšuje spotřebu paliva a poškozuje vyzdívku.



TLAKOVÉ POMĚRY V SM PECI

Obr.4.30.

Na vstupní straně pece je přetlak, na výstupní podtlak (tah komína). Tlak se sníží otevřením kouřového šoupátka.

Tepelná práce pece má významný vliv na technologii i ekonomii procesu, neboť ovlivňuje dobu tavby, produktivitu práce, trvanlivost vyzdívky, měrnou spotřebu tepla a také kvalitu oceli.

Mezi rozhodující faktory zde patří tepelný režim pece a přenos tepla. Rozhodujícím způsobem předávání tepla plamene vsázce je sálání (radiace), až 90 %, kdy povrch horkých hmot plyných, kapalných a tuhých vyzařuje teplo. Asi 10 % tepla se šíří prouděním (konvekci). Nejméně tepla je přenášeno vedením (kondukcí), hlavně u látek pevných.

Množství tepla vyzařovaného povrchem těles tuhých i kapalných je vyjádřeno rovnicí

$$Q = CF T^4 \text{ (kJ/h)}$$

F - povrch těles
 T - abs.teplota
 C - koef.sálání (max. $2 \cdot 10^{-7}$ kJ/h)

Přenos tepla mezi povrchy ohřátými na T_1 a T_2 je

$$Q = CF (T_1^4 - T_2^4)$$

a ukazuje na významný vliv teploty.

Pro přenos tepla sáláním v SM-peci je příznivá:

- a) vysoká teplota klenby
- b) kvalitní svítivý plamen (sálání: plamen - vsázka, nebo
plamen - klenba - vsázka)
- c) malá vzdálenost max. teplot od povrchu lázně.

Přenos tepla konvekcí se uplatní při větší rychlosti plamene nad zahříváním kovem.

Tepelný režim pece zahrnuje tepelný příkon (Nm^3/hod - plynu, GJ/hod), regulaci teploty klenby, teploty mřížoví regenerátorů, tlaku plynů v peci, poměru plyn - vzduch, reverzace aj.

Nejvýznamnější je příkon tepelný, který by měl být, po celou dobu tavby, co nejvyšší. Musí se však omezovat s ohledem na trvanlivost vyzdívky, na nedokonalé spalování, malé odtahové průřezy, které také zavinují vyšlehování plamene z pece, což způsobuje i přehřívání přední stěny pece.

Tepelná bilance martinské pece

Tepelná účinnost SM-pecí je jen 20 - 30 %, u velkých pecí blíží se 30 %.

Zdroje tepla:		Ztráty tepla:	
teplo z paliva	- 65 %	spalinami	- 25 %
reakční teplo	- 22 %	ztráty do okolí	- 4 %
teplo vsázky	- 13 %	nedokonalým hořením	- 13 %
		chladící vodou	- 16 %
		endoter-mní reakce	- 13 %
		odpíchnutá ocel	- 29 %
		a struska	

Měrná spotřeba tepla činí u SM-pece 3 - 10 GJ/t ocele a je závislá na velikosti pece, palivu, druhu vyráběné ocele a na výrobním pochodu.

Automatizace a regulace nejen usnadňují práci, ale zvyšují i výkon pece a uspoří palivo. Automaticky se reguluje zejména spalování, tlak plynů, teplota (příkonem), reverzace a rozdělování spalin.

Intenzifikace pochodu umožňuje, při kvalitnější ocelozásadité vyzdívoce, zvýšení tepelného příkonu (výhřevnější palivo), intenzivnější spalování paliva (lepší mísení, vyšší tlak aj.) a zlepšení přenosu tepla "karburací plamene" olejem, dehtem (zvýší svítivost plamene a tím i sálání).

Další zlepšení znamenal přechod na kapalná paliva.

Vlastní pochod se urychluje přiváděním kyslíku do pece, nejlépe dmýcháním kyslíku klenbovými tryskami shora, vzniká ale mnoho prachových exhalací. Intenzifikace se také dosahuje zrovnoměrněním pochodu, zdokonalením technologie tavby a časovým využitím pece.

Palivo pro SM-pece

Palivo má dávat plamen s teplotou $\text{min. } 1800^\circ\text{C}$ (při regeneraci), mít málo škodlivin (S, mech.nečistoty), rychle a dekonale hořet v pracovním prostoru pece.

Z plyných paliv se dříve užíval: generátorový plyn - průměr.složení: 27% CO , 11% H_2 , 2% CH_4 , 3% CO_2 , 57% N_2 ; byl těžký, takže dával přílnavý plamen, svítivý (dehty).

Nevýhodou je cena (kvalitní uhlí, drahé zařízení i provoz a nelze intenzifikovat).

Byl nahrazen směsným plynem, pak olejem. Byl málo výhřevný cca 6000 kJ/m^3 .

Koksárenský plyn - asi 7 % CO , 57 % H_2 , 26 % CH_4 , 3 % C_nH_m , 2 % CO_2 , 5 % N_2 , má vysokou výhřevnost 16000 kJ/m^3 , míší se proto s jinými plyny, také proto, že má nesvítivý a lehký, nepřiléhavý plamen. Musí se karbonovat.

Směsný plyn - CH_4 , málo N_2 , C_nH_{2n} . Přidává se do jiných plynů pro zvýšení výhřevnosti (36000 kJ/m^3).

Z kapalných paliv jsou to ropné oleje, které se nejdříve používaly ke karburaci nesvítivého plamene směsného plynu, později jako samotné palivo. Topný olej má tyto výhody:

- a) menší množství spalin, zvyšuje teplotu plamenem a zlepšuje přenos tepla na lázeň
- b) intenzivní svítivý plamen
- c) nepotřebuje plynový regenerátor (nižší objem žáruvzdor.zdiva)
- d) není jedovatý, neexploduje
- e) zajišťuje lepší tepelnou účinnost pece
- f) zvyšuje hodinový výkon a časové využití pece.

4.3.3.3. Suroviny pro výrobu ocele v SM-peci

1. Kovové suroviny. Surové železo "martinské" má složení cca 4 % C, do 0,8 % Mn, do 0,9 % Si, cca 0,3 % P, max. 0,06 % S. Z hlediska pravidelného chodu ocelárny je výhodné, když chem.složení železa příliš nekolísá; úpravou technologického postupu lze ovšem zpracovat sur.železo různého složení. Podíl sur.železa ve vsázce bývá různý od 15 do 80 %. Výhodné je, je-li k dispozici sur.železo v tekutém stavu, tedy přímo od vysoké pece.

Ocelový odpad ("šrot") je různé hmoty i různého složení (části strojů, plechy, třísky, kolejnice), takže se musí řezat, stříhat, drtit, nebo drobné kousky slisovat ("paketovat") a zároveň také třídít dle chem.složení zejména u ocelí legovaných dražšími prvky (Cr, Ni, Mo, W aj.).

2. Oxidační přísady zajišťují tvorbu oxidační strusky. Používá se železná ruda, nebo okuje. Mají mít vysoký obsah Fe_2O_3 , nízký obsah hlušiny a zejména nečistot (P,S). Při zkujňování se ruda sama redukuje na železo a o to množství se výroba ocele zvyšuje.

3. Struskotvorné přísady tvoří s produkty zkujňovacích reakcí strusku a také upravují její fyzikální a chemické vlastnosti.

Vápenec. Uvolňovaným CO_2 míchá roztavený kov, zlepšuje přenos tepla i když za cenu spotřeby menšího množství tepla na jeho vypálení. Vápno je hlavní složkou zásaditých vsázek. Má být čerstvé (reaktivní), suché, čisté (SiO_2 2%). Kazivec snižuje viskozitu strusky, chová se chemicky neutrálně, ale při větším množství koroduje vyzdívku. Bauxit je mono nebo trihydrát oxidu hlinitého, znečištěn bývá oxidem železitým a hlavně křemičitým. Může mít až 20 % SiO_2 , který způsobuje kyselou reakci bauxitu; ten je jinak ve strusce neutrální. Používá se ke zvýšení tekutosti husté zásadité strusky. Šamotové úlomky, v podstatě křemičitan hlinitý obsahuje volný SiO_2 a způsobuje také zřídnutí strusky.

4. Nauhličující přísady - koks, antracit, úlomky elektrod, se používají pro zvýšení obsahu uhlíku v kovové lázni, např. při vsázce s nízkým podílem sur.železa. Dnes se osvědčuje vnášení těchto přísad nosným plynem do kovové lázně.

5. Desoxidovadla a legující přísady, se používají ve formě ferrosilitin. Nemají obsahovat nečistoty jako P, S, Si, plyny, vměstky, často i C aj. Běžné jsou FeMn, FeSi, FeCr, potom FeW, FeV, FeTi, FeMo, FeB aj. Ferrosilitiny s více prvky se nazývají komplexní např. silikomangan, silikokalcium, alsical, a jsou výhodné tím, že jejich oxidy vznikají při desoxidaci, tvoří spolu lehké sloučeniny - snadno vyplouvající vměstky.

Jako přísady se používají také čisté kovy jako Ni, Co, Al, nebo i sloučeniny např. CaMoO_4 , NiO.

4.3.3.4. Pracovní postup martinského pochodu

Hlavní operace dělíme na

1. meztavbová oprava pece
2. sázení surovin, ohřev a nalévání tekutého sur.železa
3. tavení vsázky a tvorba strusky
4. dohotovení, rafinace oceli, dosažení chem.složení
5. desoxidace
6. odpis.

Podle složení vsázky rozeznáváme dva martinácké zkujňovací pochody:

1. odpadkový pochod, kde vsázku tvoří ocelový odpad a jen malé množství sur.železa. Sem patří i pochod karburáčnický pracující s minimálním množstvím sur.železa.
2. rudný pochod, kde převážnou část (50 - 80 %) vsázky tvoří sur.železo a menší množství železné rudy.

Rudný pochod. Kyslík potřebný pro dostatečně rychlý průběh zkujňování se dodává přísadou rudy. Množství rudy se vypočte ze složení sur.železa a natavené kovové lázně.

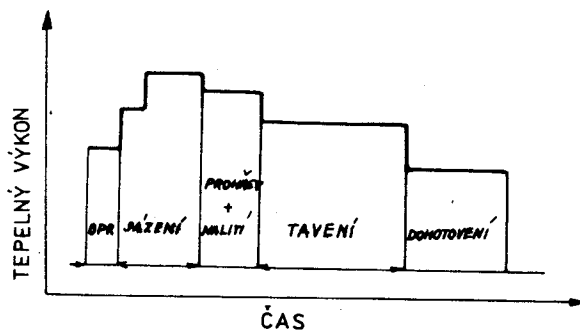
Opravou pece mezi jednotlivými tavbami se zahajuje celý pochod. Po odpisu oceli se uzavře vypouštěcí otvor. Nístej se okamžitě prohlédne, vyspraví, pokryje ochrannou vrstvou buď rudy a vápence nebo kovových odpadů a to dle technologie a zkušeností jednotlivých závodů, urychleně opraví tavící prostor. Tak se ušetří čas i teplo pro zkrácení tavby. Vyzdívka, zahřátá ještě na vysokou teplotu se opravuje nahrazováním drobného záruvzdorného keramického materiálu, který se dobře připeče. Oprava se provádí za stálého vytápění.

Sázení. Na rudu a vápence se zaváží ocelový odpad, která má až 10x větší tepelnou vodivost než ruda, takže přejímá značné množství tepla. Proto v této fázi výroby musí pec mít maximální tepelný příkon, aby se neochlazovala vyzdívka, zejména klenba, pod přípustnou mez.

Prohřev a nalévání sur.železa. Prohřev na dostatečnou teplotu vsázky je nutný, aby nalévané železo nezhoustlo, nebo až neztuhlo. Naopak přehřátá vsázka prudce reaguje s nalévaným železem, struska tvořená hlavně rudou vzkypí a vytéká z pece s nevyužitými oxidy železa. Uhlík zreagoval prudce, ale Si, Mn, P při této vysoké teplotě se oxiduje pomalu. Při správné teplotě, kdy vsázka má teplotu nalévané-

ho sur.železa, probíhá uhlíková oxidace pomalu, struska pění málo a především se oxidují Mn, Si, P, pro jejichž oxidaci je příznivá nižší teplota. Po prohřátí vsázky začne intenzivněji probíhat oxidace uhlíku, struska více pění, začne se odstraňovat z pece, jako prvotní struska.

Tavení. Nalitím sur.železa a stažením strusky začíná perioda tavení tuhých podílů. Během tavení se přidává ruda a upravuje se složení strusky v souladu s teplotou. Ke konci tavení, kdy lázeň již rovnoměrně vaří (CO), provede se analýza kovu (C,P,S) a strusky (FeO, bazicita). Obsah uhlíku má být asi 0,7 % C nad konečným složením ocele a struska má mít asi 16 % FeO a bazicitu asi 2,2. Pokud se tavba intenzifikuje kyslíkem, probíhá oxidace prvků i tavení přirozeně rychleji a spotřeba rudy je podstatně nižší.



Obr. 4.31.

Kromě rud působí na vsázku oxidačně také topné plyny. Vznikající oxidy vytváří s vápnem silně oxidační strusku, která urychluje spalování P, Mn, Si, Al, Ti. Tím stoupá teplota lázně, což umožní spalování uhlíku, které se projevuje varem celé lázně.

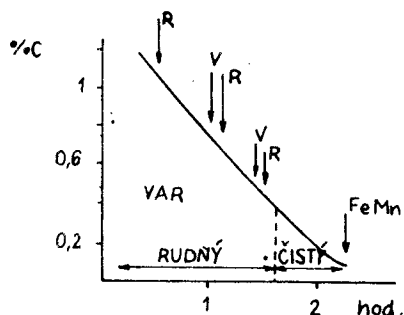
Fosfor přechází do strusky od začátku tavby. Silně zásaditá vápenatá struska s vysokým obsahem FeO značně podporuje rozpouštění vznikajícího oxidu fosforečného. Není-li dosaženo dostatečného odfosfoření, opakuje se stahování strusky. Po stažení strusky se musí okamžitě vytvořit nová struska nahozením vápna na lázeň.

Dohotovení (rafiinační nebo zkujňovací údobí) tavby nastává po roztavení celé vsázky. V této periodě se hlavně rozhoduje o kvalitě oceli; probíhá zde

- oxidace uhlíku na konečnou hodnotu (na chytačku). Přitom vyheřívání ovlivňuje obsah plynů v oceli
- odfosfoření a odsíření
- ohřev lázně na teplotu odpihu
- nastavení chem.složení před desoxidací
- odplynění

V tomto zkujňovacím údobí rozeznáváme uhlíkový var "rudný" a "čistý". "Rudný var" je zajišťován přísadami rudy (rudevání) střídavě s vápnem (nebo dmyňováním kyslíku). "Čistý var" probíhá bez dalších přísad, oxidovadlem je FeO ve strusce.

Obr. 4.32. Oduhličovací křivka
R-dávka rudy
V-dávka vápna



Růda příp. okuje se musí přidávat opatrně, v relaci s teplotou tavby, aby lázeň se neochočila, tím nezhoustla a nezabrzdila se uhlíková reakce.

Po nastavení, na začátku rafinace, má být uhlík asi o 0,7 % C vyšší než konečný obsah uhlíku před desoxidací ("na chytačku").

Pravidelnými dávkami rudy je řízena rovnoměrná oduhličovací rychlost cca 0,5 % C/hod, až obsah uhlíku klesne většinou na 0,2 % C, kdy se sahá k desoxidaci.

V závěru dohotovení ("v čistém varu"), když je dosaženo odpichové teploty, se oxidační tavba ukončuje přidáním desoxidovadel.

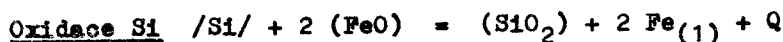
Desoxidace. První desoxidace probíhá již v době čistého varu uhlíkem. Reakce je však pomalá a toto období ani nelze prodlužovat pro nebezpečí naplynění kovu a snížení výkonu pece.

Desoxidace se provádí buď jen v peci nebo jen v pánvi anebo částečně v peci (předběžná desoxidace) a úplně v pánvi (konečná desoxidace).

Pro jakost oceli je výhodnější desoxidace v peci, kde při menší hloubce lázně oxidické vměstky lépe vyplouvají, ale za cenu většího propalu desoxidovadel.

Propal desoxid.prvků závisí na obsahu uhlíku, kyslíku, druhu oceli, druhu desoxidovadla a na způsobu provedení. Bývá 15 - 50 %, jen u Ni, Mo a Cu je propal nulový.

4.3.3.5. Reakce hlavních prvků při martinském pochodu



$$K = \frac{a(SiO_2)}{a/Si/ \cdot a^2 (FeO)}$$

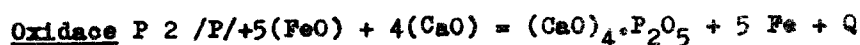
SiO₂ je v železe nerozpustný a reaguje nejprve s FeO a dále: (FeO)₂.SiO₂ + 2(CaO) = (CaO)₂SiO₂ + 2 (FeO) na velmi stabilní sloučeninu.

Pro odstranění Si je vhodná nižší teplota (exotermní reakce), vysoká oxidační schopnost strusky a její zásaditost (CaO). Tyto reakce probíhají velmi snadno a vedou téměř k nulovým obsahům křemíku již i v průběhu tavení vsázky.

Oxidace Mn probíhá dle rovnice /Mn/ + (FeO) = (MnO) + Fe + Q. MnO ve strusce je pouze rozpuštěn. Reakce probíhá do rovnováhy dané teplotou a koncentrací MnO, FeO ve strusce.

Z rovnovážné konstanty reakce a její exotermní povahy vyplývá, že oxidací /Mn/ bude podporovat nižší teplota, vyšší (FeO) a nižší (MnO).

Při nestažené strusce a stoupající teplotě může probíhat i zpětná redukce Mn do kovu.



Z celkové rovnice a její rovnovážné konstanty se po určitém zjednodušení dostane výraz pro obsah fosforu v kovu

$$\% /P/ = \frac{\% P_2O_5}{K \cdot (\% FeO)^5 \cdot (\% CaO)^4}$$

který určuje podmínky odfosfoření: nízký obsah (P₂O₅), vysoký obsah (CaO) a (FeO) a nižší teplota daná exotermní povahou reakce.

V martinské peci lze tyto podmínky dodržet pouze v údobí tavení, kdy lze odstranit fosfor z kovu, kdežto v další fázi se pouze zabezpečuje dosažení odfosfoření a vytváří podmínky k zabránění zpětné redukce fosforu. K zpětné redukci může dojít v závěru tavby, kdy narůstá teplota a provádí-li se desoxidace při strusce s vyšším obsahem P_2O_5 a SiO_2 a s nedostatečným množstvím CaO a FeO .

Předejít redukci fosforu lze zředěním strusky vápnem nebo stažením strusky a vytvořením nové vápenaté. Také je třeba udržovat nižší teplotu, pokud to dovolí tekutost strusky a lázně.

Odsíření v martinských pochodech probíhá hůře než-li pochodech konvertorových či v elektropecích. Probíhá hlavně dle reakce $FeS + (CaO) \rightarrow (CaS) + (FeO)$, která je slabě exotermní, takže teplota by jí neměla příliš ovlivňovat. Přesto vyšší teplota příznivě ovlivňuje odsíření zvýšením aktivity (CaO) a snížením viskozity strusky.

Odsíření v podmínkách martinské pece podporuje

1. rychlé vytvoření strusky chránící vsázku před nasířením z plamene
2. zvyšování obsahu (CaO) až do 45 % a snižování (SiO_2) pod 10 %
3. snižování viskozity strusky ovlivňující difuzní děje i aktivity složek.

4.3.3.6. Odpadový pochod

Odpadový pochod se liší od rudného především složením vsázky, v níž převládá kovový odpad nad surovým železem, obsahuje jen málo nebo žádnou rudu a používá se v ní vápno místo vápence.

Při zavážení pece se sází na dno lehký odpad, chránící nístěj před mechanickým poškozením a před připékáním vápna. Na odpad přijde vápno, pak těžší odpad a nakonec pevné nebo tekuté surové železo. Prohřev, příp. nalévání tekutého železa zde většinou odpadá.

Jelikož vsázka obsahuje menší množství doprovodných prvků, tvoří se struska pomaleji a v menším množství, takže stahování strusky často odpadá. Struska se stahuje někdy při vyšším obsahu fosforu 2x anebo se stahuje je-li třeba zrychlit přenos tepla do lázně. Stahováním strusky se ovšem pochod prodlužuje a zdražuje.

Při vsázce složené jen z ocelového odpadu je třeba zvýšit obsah uhlíku přísadami nauhličovacími jako antracitem nebo koksem; jedná se pak o pochod odpadový karburační. Jeho význam spočívá s úspore surového železa.

Odpadovým pochodem pracují závody, které mají dostatek vlastního ocelového odpadu, nemají vysoké pece a dováží proto tuhé surové železo.

Kovová vsázka má 65 - 80 % odpadu a 20 - 35 % sur. železa. Po roztavení má mít o 0,35 - 0,50 % C více než bude lázeň mít před desoxidací. Je-li nataveno "tvrdě" (vyšší uhlík) přísazuje se železná ruda, nebo se dmýchá plynný kyslík. Je-li natavení "měkké" (nízký obsah uhlíku), lázeň se nauhličuje buď koksem se slonky elektrod nebo surovým železem, aby reakce při zkujňování mohly dobře probíhat.

Zásaditost strusky po roztavení vsázky má být asi 1,8, před desoxidací asi 2,7.

Pokud má závod k dispozici tekuté surové železo, jeho použitím se skrácuje celková doba tavby, ušetří se tepelná energie a klesnou i ztráty propalem.

Karburační pochod. Při tomto pochodu se nepřidává do vsázky surové železo, takže ve vsázce chybí jeho uhlík. Ten se tedy musí přidávat formou nauhličovacích látek, aby tavba měla hladký průběh, aby se uplatnil var.

Karburační pochod se uplatňuje při nedostatku surového železa, příp. při jeho vysoké ceně. Vsázka je tedy levnější a tavba má menší propal. Nevýhodou je menší výkon pece, způsobený dalším tavením nízkouhlíkaté vsázky při vyšší teplotě, tím trpí i vyzdívka a je vyšší spotřeba paliva a karburační látky, která dodá i nežádoucí síru.

Výroba technicky čistého železa

se provádí zásaditým pochodem odpadovým a získá se železo 99,84 - 99,94 %ní a má 0,02 % C, 0,03 % Mn, stopy Si, 0,02 % S a 0,005 % P.

Výroba probíhá při vysoké teplotě, při silně oxidační a zásadité strusce a probíhá pomalu, čímž se prodlužuje a prodražuje. Vysokou teplotou pec velmi trpí. Desoxiduje se hliníkem a odlévá neuklidněná.

Výroba slitinových ocelí v martinských pecích

Legované ocele se vyrábí hlavně v pecích elektrických, ale také v martinských. Vyrábí se z čistého, tříděného legovaného odpadu (často je barevně označován dle legur).

Složení kovu i strusky včetně její viskozity se sleduje po roztavení, na začátku čistého varu a před desoxidací.

Ruda se přisazuje až po úplném roztavení vsázky. Struska je silně bazická a má ke konci čistého varu bazicitu oca 3; konečná struska mívá nejméně 40 % CaO. Složení oceli se přesně upravuje během čistého varu.

Legované ocele mají mít nižší obsah vměstků, proto desoxidace se provádí pečlivě a přísady se přesně váží. Většinou se provádí předběžná desoxidace v peci.

Nízkouhlíkatá ocel manganová se desoxiduje silikomanganem.

Chromová ocel se leguje s FeCr po předběžné desoxidaci. Legované ocele s Si, Ti, Al, V se desoxidují a legují v pánvi během vypouštění z pece.

Po naplnění pánve se na povrch nasype vápno nebo pálený dolomit pro nahuštění strusky. Tím se zastaví chemická reakce mezi struskou a kovem.

Výroba nerez. ocelí v martinské peci z odpadu

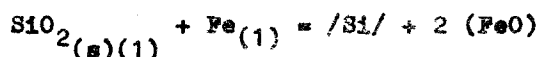
Fracuje se s čistým tříděným odpadem nerez. oceli, bez surového železa a struskotvorných přísad v zásadité peci. Vsázka má mít asi 1 % Si, který zabráňuje oxidaci. Struska se redukuje přísadou Fe-Si a tekutost zlepšuje kazivcem nebo bauxitem.

Pokud se tavba urychluje dmýcháním kyslíku do lázně, snižuje se současně obsah uhlíku, což u austenitické oceli je výhodné. V současné době se používá málo.

4.3.3.7. Kyselý pochod

se dnes používá velmi málo, jedině jako duplexní pochod, kdy se fosfor a síra odstraní pochodem zásaditým a tavba se dokončí v peci kyselé, kde se provede pak rafinace. Odsíření a odfosfoření v kyselé peci není možné.

Zvláštností zde je možnost vyredukování křemíku z vyzdívky pece nebo ze strusky do kovové lázně



při vysoké teplotě a strusce bohaté na SiO_2 .

Výhody kyselého pechoodu spočívají hlavně v dosahovaných lepších vlastnostech ocelí jako jsou mechanické hodnoty v příčném a tg. měru, odolnost proti vložkám a dřevitému lomu apod. Jsou tak vyráběny oceli pro velmi náročně zalomené hřídele, dělové hlavně aj. i za cenu vysokých nákladů.

4.3.4. Elektroocel

Elektroocelí je nazývána každá ocel vyrobená v peci, ve které jako zdroj tepla slouží elektrický proud. Vyrábějí se zde hlavně ušlechtilé ocele uhlíkové a slitinové, na něž jsou kladeny zvláště vysoké jakostní požadavky (fyzikální vlastnosti, čistota) a veškeré vysoce legované ocele a speciální slitiny, které se v jiných pecích nedají vyrobít, nebo jen neekonomicky.

V elektrických pecích se dosahuje snadno vysokých teplot, které lze dobře regulovat. V el. pecích jsou také malé ztráty kovu propalem, což je zvláště významné při výrobě ocelí s drahými slitinovými prvky.

V el. obloukové peci lze snadno vytvořit dobře tekuté silně zásadité strusky, které umožňují snížení obsahu nečistot jako síry, fosforu, kyslíku a nekovových vměstků ve vyráběné oceli.

Hlavní nevýhodou el. pecí je však drahý el. proud a případně drahé elektrody.

Z elektroocelí se odlévají v ocelárně ingoty nebo ve slévárně přímo odlitky, ocelolitina.

4.3.4.1. Pece k tavení oceli a litiny

Používané el. pece se rozdělují dle způsobu přeměny el. energie na energii tepelnou: na odporové, indukční a obloukové.

Odporové el. pece

se prakticky pro výrobu ocelí nepoužívají, leda jen pro tavení malého množství oceli ve výzkumu. Častěji se používají pro tepelné zpracování oceli.

Ro tavení mají tvar ležatého válce, jehož středem prochází grafitová topná elektroda. Chlazenou objímkou se do ní přivádí střídavý 1-fázový proud o 20-75 V a vysoké intenzitě asi 6 kA. Elektroda se rozžhává a sálavým teplem prohřívá prostor pece. Snadno se dosahuje vysoké teploty - horké strusky. V otočné peci se rychle natavuje vsázka. Za provozu nevznikají v síti el. nárazy.

Odporovým materiálem bývají slitiny železa, SiC-tyče (sility) nebo tyče z molybdenu, wolframu či grafitu.

Indukční el. pece

jsou v podstatě transformátorem, jehož sekundární vinutí tvoří kovová vsázka, později tavenina. Jí protéká střídavý proud nízkého napětí, velkou intenzitou, která se mění v Joulovo teplo. Působením elektrodynamických sil se tavenina pohybuje.

Indukční ocelářské pece se dělí podle kmitočtu proudu na

- a) HF-nízkofrekvenční s jádrem, s horizontálním otevřeným žlábkem
- 0,5 - 7 (25) Hz
- b) HF-nízkofrekvenční s jádrem, se svislým uzavřeným kanálkem
- 0,5 - 25 Hz

- c) pece na síťové napětí a síťovou frekvenci, bez jádra, kelímkové
- 50 - 60 Hz
- d) SF-středofrekvenční, bez jádra
- 500 - 800 Hz
- e) VF-vysokofrekvenční, bez jádra
- 300 000 - 800 000 Hz
(1200 - 3000 V)

Výhodami indukčních pecí je: vznik tepla přímo v kovu, snížená možnost znečištění a nauhličení oceli, rovnoměrný ohřev, malý propal, malé ztráty tepla, možnost snadné regulace teploty, jednoduchá konstrukce pece, umožňující i snadné použití vakua.

Nevýhodami pak jsou: nereaktivní chladná struska, špatné využití proudu (malý účinek), nákladné generátory nebo měniče proudu (u NF); pohyb kovu snižuje životnost vyzdívků.

Nízkofrekvenční pece

typu "Kjellin" s otevřeným horizontálním žlábkem, ve kterém se nachází roz-tavený kov, ustupují pro řadu nedostatků pecím s vertikálním uzavřeným kanálkem s kelímkem.

Tavícím prostorem kanálkové pece je kelímk, z něhož spodem vychází dva ka-nálky, vedou kolem primární cívky s jádrem a vrací se zpět do kelímku. Vše je ulo-ženo ve vyzdívkě. Kov se v kanálku silně ohřívá a stoupá do kelímku.

Zvláštní konstrukce je bezjaderná kelímková indukční pec se síťovou frekven-cí 50 - 60 Hz vhodná pro tavení litiny šedé, temperované, ocelolitiny, oceli a to na odlitky, ingoty a předlitky. Začínají se uplatňovat i rafinační postupy, zej-měna když stále stoupá cena grafitových elektrod (5000 DM/t). Odsíření, odfosfo-ření lze provést v zásaditě vyzděné peci (nejlépe chrommagnezitem) vápenatou strus-kou bohatou na FeO. Probíhá zde i oduhličení. Foukání prachových rafinačních pří-sad tryskou ponořenou hluboko do kovové taveniny je další úspěšné řešení.

V rafinačním uspořádání má kelímková indukční pec na síťovou frekvenci stej-né metalurgické možnosti jako pec oblouková, ale má ještě tyto výhody:

1. menší hlučnost
2. méně se přehřívá vsáska, takže vzniká méně kouře, který je také ohladnějíší
3. pro el.síť znamená jen ohmické zatížení, při $\cos \varphi = 1$, jalový proud je kompen-zován kondenzátory, tedy pravidelný 3-fázový proud, bez rázů. Pec lze napojit i na slabší síť, která by nesnesla el.obloukovou pec
4. lázeň je promíchávána
5. sázení do tekuté lázně umožňuje: použít lehký šrot, rychlé natavení, malé ztráty legur
6. pec nepotřebuje drahý vysokofrekvenční generátor
7. tyto pece budou vhodné i pro velkovýrobu ušlechtilých ocelí.

Velikost pece je však omezena z konstrukčních důvodů, dnes asi do obsahu 75t.

Středofrekvenční pece

jsou značně rozšířené a proti obloukovým výhodné z několika hledisek:

1. lze vyrábět ocel s nízkým obsahem uhlíku

2. natavená ocel má menší obsah plynů (v el.oblouku se molekuly plynů štěpí na atomy a ty snadno vstupují do oceli)
3. elektrodynamické míchání lázně zajišťuje tepelnou i chemickou homogenitu a urychluje vyplouvání vměstků
4. přesná regulace teploty.

Hlavní nevýhodou je chladná struska a kyselá vyzdívka /zásaditá málo vydrží/ které znemožňují odsíření a odfosfoření oceli. Tento nedostatek se dnes již začíná obcházet dýmčáním práškových chemikálií inertním plynem do taveniny oceli.

Středofrekvenční pece se používají velmi často ve slévárnách litiny a oceli.

4.3.4.2. Výroba oceli v středofrekvenčních a vysokofrekvenčních pecích

V těchto pecích se vyrábí hlavně legovaná ocel přetavováním. Oxidační tavení se deponuje provádělo málo, pro porušování vyzdívky. Struska proti jiným pecím je chladná, hustá a málo reaktivní. Vsázkou tvoří čistý, tříděný odpad legovaných ocelí.

Potíže při tavení vznikají vytvoří-li se tzv. mosty, visící část neroztavené vsázky; pak na dně vzniklá tavenina se přehřívá a nasycuje kyslíkem, tím se přeoxiduje lázeň; tato přehřátá lázeň může i porušit dno kelímku.

Strusketvorné přísady u kyselých pecí tvoří hlavně skleněná drť, u zásaditých vápno s kazivcem, nebo syntetické zásadité strusky.

Indukovanými vířivými proudy se lázeň promíchává a to tím intenzivněji, čím je el.příkon vyšší. Hladina kovu se zvyšuje u středu pece. Proto se struska hromadí u stěn kelímku, který poškozují mechanicky i chemicky.

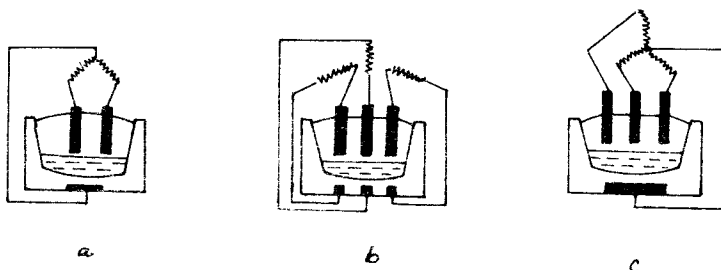
Po natavení se ocel analyzuje a pak nauhličí a doleguje na žádané složení. Má-li potřebnou teplotu, provede se srážecí desoxidace. Desoxidovadla se přidávají v pořadí dle afinity ke kyslíku, poslední pak hliník, nebo komplexní desoxidovadlo. Pak se odlévá do lící pánve nebo přímo do kokily.

U nových pecí zásaditě vyzděných se vytváří struska z vápna, kazivce a do té se přidává během rafinace mletý koks, FeSi a hliník. Struska se stahuje.

Protože se pracuje u VF pecí pod vysokým napětím, je nutná opatrnost při práci.

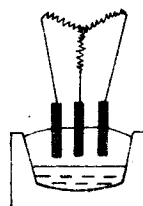
4.3.4.3. Obloukové elektrické pece

Pro výrobu ocele používají se hlavně pece s přímým obloukem s nevodivým dnem, kde oblouk vzniká mezi elektrodou a vsázkou. Téměř se nepoužívají pece s nepřímým obloukem (nad lázní) a z pecí s přímým obloukem pece s půdní elektrodou (s vodivým dnem).



Obr.4.33. Obloukové pece s půdními elektrodami

Obr.4.34. Oblouková pec
ocelářská s přímým obloukem
s nevodivým dnem



Pece mají obvykle tři elektrody. Konstrukce pece se používají buď pevné, nebo sklopné, které se sklápí na obě strany, sázeční i odpichovou. Pece mají vždy tlumivky pro zmírňování proudových nárazů v síti při tavení vsázky a transformátor k regulaci napětí od 80 - 300 V. Automaticky se reguluje vzdálenost elektrod od vsázky.

Vyzdívka obloukové pece

byla většinou zásaditá, méně často kyselá. Dno nístěje se zhotovuje tak, že na ocelový plášť se položí tepelně izolační vrstva mleté křemeliny a lehčeného šamotu nebo šamotové moučky, dále vrstva magnezitových nebo dinasových tvárníc a na ně se pěchuje nejsilnější vrstva z dolomitové či magnezitové hmoty, u kyselých pecí vrstva žáruvzdorné hmoty z křemenného písku a žáruvzdorného jílu tmelené vodním sklem.

Stěny pece zásadité se vyzdívají z tvárníc, nebo se pěchují, anebo se sestavují z hotových bloků. Materiálem je magnezit, chrommagnezit, dolomito-dehtová hmota, magnezit-dehtová hmota.

Klenba se převážně vyzdívá cihlami chrommagnezitovými nebo magnezitochromovými. Musí se však izolovat spec.batonem od chladících kovových kroužků elektrod, jelikož za vysokých teplot cihly se stávají elektricky vodivými.

Klenbu nejvíce poškozují: vysoká teplota, dlouhé ponechání hotové oceli v peci, prodlužování tavby zbytečně velkým množstvím strusky, příliš řídká struska odrážející teplo na klenbu, prudké ochlazování při sázení, prachové podíly vsázky, použití kyslíku.

Klenba se vyzdívá i opravuje na šabloně mimo pec.

Klenba zásaditých pecí vydrží 100 - 250 taveb, je-li dinasová jen 50 - 90. V kyselých pecích však kyselá klenba dinasová má životnost 2x větší než u pecí zásaditých. Kyselá vyzdívka vydrží 250 - 300 taveb.

Natáčení spodku pece s nístějí kolem svislé osy rozšiřuje oblast působení elektrod. Zkracuje se doba tavení a zmenšuje vypalování půdy pod elektrodami. Tuto konstrukci mají nové vysokovýkonné pece (UHP).

Otevírání pece pro sázení

Obloukové pece se zaváží vsázkou horem sázečními koši. K tomu slouží mechanismy, které umožní odsunutí víka pece nebo vytažení nístěje. Podle způsobu otevírání pece rozeznáváme:

- a) pec s vyjížděcí vanou - je nejrozšířenější
- b) pec s odjíždějícím víkem
- c) pec s otočným víkem - je nejlepší. Klenba není vystavena třesům, délka krátké sítě (přívodu proudu) se neprodlužuje, konstrukce je jednoduchá a ovládání vyžaduje méně energie.

Konstrukce ocelářských obloukových pecí

Dno a plášť pece ze silného ocel. plechu 12 - 20 mm jsou spolu spojeny klíny či šrouby.

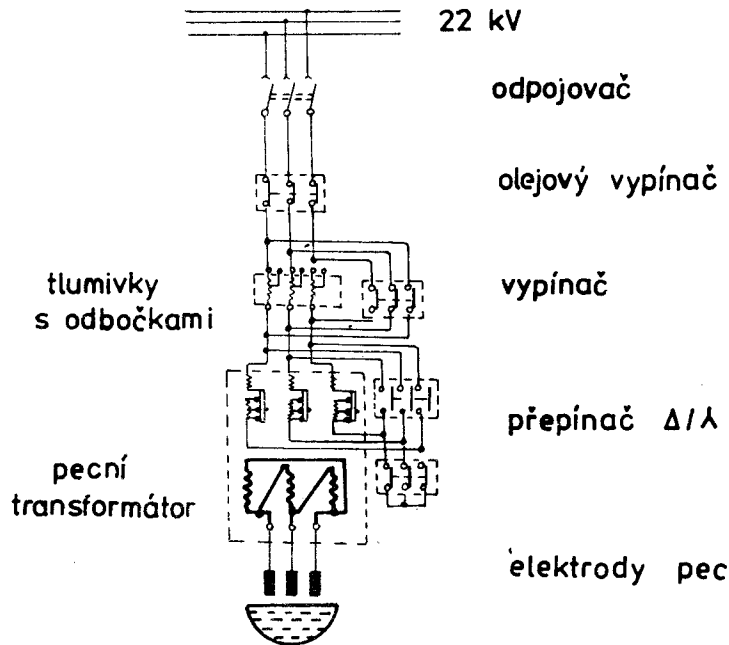
Materiál dna s elektromagnetickým míchačem láně musí být nemagnetický, aby nedocházelo v něm ke koncentraci magnetických siločar a tím ke snižování účinku míchače.

Stěny pláště jsou šikmé (5 - 7 - 15 °) pro lepší soudržnost, životnost a opravy vyzdívky.

Chlazení obloukové pece vodou je nutné pro zvýšení životnosti a mechanické pevnosti pece. Chladí se rám klenby, vyzdívka klenby u elektrod, držáky elektrod a přívodů proudu, rám pracovního otvoru a vypouštěcí otvor a dno i stěny, dvířka a víko. Spotřeba vody pro 80 t pec je asi 60 m³/hod.

Elektrické zařízení obloukové pece

Elektrický proud se odebírá ze sítě o napětí 6 - 35 kV a transformuje se pro pec na 60 - 300 V.



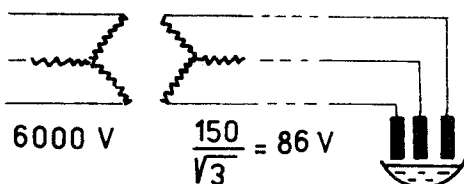
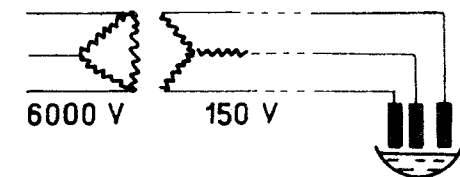
Obr. 4.35. El. zapojení obloukové pece na síť

Před transformátor se zapojuje tlumivka, která tlumí svou indukci proudové nárazy do sítě, hlavně při natavování tuhé vsázky na začátku tavby a udržuje stálý oblouk. Tlumivka působí jako indukční i ohmický odpor. Po roztavení se oblouk ustálí a tlumivka se vyřadí. Podle potřeby se upravuje velikost samoindukce tlumivky pomocí odboček na vinutí. Tlumivka není potřebná u velkokapacitních pecí, kde indukční odpor transformátoru je dostatečně veliký.

Intenzita el. proudu se mění dle délky oblouku. Zkracováním (snižování elektrod k lázni) se intenzita zvyšuje až do zkratu, prodlužováním oblouku při neměnném napětí se intenzita proudu snižuje až do jeho zhasnutí.

Napětí sekundárního proudu se mění změnou počtu závitů primárního či sekundárního vinutí anebo změnou způsobu zapojení primár.vinutí transformátoru. Přepojením z "trojúhelníků" do "hvězdy" se sníží sek.napětí v poměru 3 : 1.

ZAPOJENÍ TROJÚHELNÍK-HVĚZDA



ZAPOJENÍ HVĚZDA-HVĚZDA

SCHEMA REGULACE NAPĚTÍ ZAPOJENÍM

Obr. 4.36.

K peci se přivádí proud tzv. "krátkou sítí", která se skládá z přípojníc, svazku ohebných měděných kabelů, měděných pásnic, z ramena a držáků elektrod. Vedením protéká sem od transformátoru proud několik desítek tisíc ampér a proto aby se zabránilo velkým el.ztrátám, musí být vedení co nejkratší a bývá vodou chlazené.

Elektrody pece mají být dobře vodivé, hutné, mechanicky pevné hlavně v ohybu a čisté s min.množstvím popela. Lacinější uhelné se vyrábí z antracitu, naftového koksu, přírodního grafitu a kamenouhelného dehtu. Jejich měrný odpor je 40-55 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$. Grafitové elektrody se vyrábí z naftového koksu a čisté smoly a jsou vypalovány při vysoké teplotě, kdy dochází ke grafitaci. Měrný odpor grafitovaných elektrod vysokojakostních je 4-7 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, u běžné jakosti 8-12 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$.

Spotřeba elektrod v pecích obsahu 40 - 120 t, kdy tavba trvá 2 - 3 hod. a při spotřebě energie 500 kWh/t oceli, činí 4 - 5 kg elektrod/t oceli. Ale při nižší úrovni zařízení při vícestruskové technologii a špatné úpravě šrotu prodlužuje se doba tavby na 4 - 7 hod., zvyšuje se spotřeba el.energie na 600 - 800 kWh/t oceli a tím i spotřeba elektrod stoupá na 5 - 8 kg eld/t oc. Snížení jejich spotřeby lze dosáhnout snížením jejich opalu, zkrácením doby tavby a zlepšením jakosti.

Začínají se používat elektrody alitované (potažené vrstvou hliníku), které mají nižší opal a vyšší vodivost, která umožňuje použití elektrod o nižším průměru.

Cena grafitových elektrod je podstatně vyšší než uhlových. V minulých letech stoupla např.během dvou let z 20 na 40 tis.Kčs za t elektrod. Jelikož veškeré elektrody jsou do ČSSR dováženy, je třeba s nimi zacházet maximálně ekonomicky. Např. nezvyšovat jejich opal dlouhým sázením pece, kdy rozžhavené elektrody jsou dlouho na vzduchu mimo pec, nebo zabránit jejich lámání správným rozložením vsázky v peci, nebo spojováním elektrod "nibly" provádět pečlivě, aby přechodový odpor byl minim.

Automatická regulace pohybu elektrod

nahradila regulaci ruční založenou rovněž na sledování změn hodnot napětí a proudu na elektrodách. Dnes je pohyb elektrod ovládán výhradně automatickými regulátory různých typů, jako kontaktním, elektromagnetickým apod. Tím je zajištěn snadný a rychlý pohyb elektrod nahoru i dolů, potřebný při změnách výšky kovu při natavování (lámání elektrod), při ubývání elektrod a posléze i pro klidné hoření oblouku.

Dnešní nové pece mají počítačem řízenou regulaci elektrod, umožňující hospodárný provoz pece vyváženým napětím oblouků všech elektrod.

Indukční míchání

kovové lázně je podstatně účinnější než desavadní ruční namáhavé promíchávání hřebly. V podstatě je to dvoufázový elektromotor, jehož stator je pevně zabudován pod dnem pece a rotorem je rostavený kov v peci. Ve vinutí statoru vzniká otáčivé el. magnetické pole, které proniká dnem a vyzdívkou do kovové lázně, kde indukuje el. proud a ten vytváří své magnetické pole. Vzájemným působením magnetických polí indukovaného proudu a točivého statoru vzniká pohyb kovové lázně ve smyslu otáčení magnetického pole statoru.

Pro dobrou účinnost míchače je potřebný dobrý průnik mag. pole konstrukcí a vyzdívkou pece. Ty mají být co nejmenší tloušťky a plášť z nemagn. oceli. Dále je třeba kvalitní vyzdívkou, neboť trpí pohybem lázně a nelze snížením její životnosti i vlivem přílišného zeslabení konstrukce riskovat protavení dna pece a salití míchače. To znamená vždy ekonomické stráty, výrobní i investiční. Současně se míchače jen dovážejí (švédská ASEA, SSSR) za ceny značně vysoké. Použití míchače přináší tyto výhody:

- a) homogenuje lázeň co do chem. složení i teploty, které lze tak udržovat v užším rozmezí, zvláště u pecí velkoobjemových a při výrobě vysokolegovaných ocelí,
- b) urychluje chemické reakce, zejména v redukčním údobí výroby oceli, kdy je lázeň v klidu,
- c) snadněji se stahuje struska, která je odstředivě tlačena k obvodu pece,
- d) zmenšuje se množství vměstků oxidických, vlivem dokonalejšího stažení oxidické strusky, siričkových, vlivem lepšího odsíření při intenzivním míchání rozhraní struska - kov,
- e) výrobní náklady se snižují kratší dobou tavy, použitím méněkvalitního šrotu (více S) a feroslitiny a lepší jakostí vyrobené oceli.

Vedle vysoké investiční ceny je třeba počítat se zvýšením spotřeby el. energie o 6 - 8 kWh/t oc.

Intenzifikované obloukové pece dnes používají chladiče stěn a klenby (vodou chlazené stěnové panely). Docílí se úspora žáruvzdorného materiálu, zvětší se vnitřní průměr pece, sníží se opotřebení stěn a vznikají předpoklady pro práci s dlouhým obloukem (vysoké napětí a nižší proud. hustota), kdy klesá spotřeba elektrod až na 4 kg/t oc. a spotřeba el. energie zkrácení doby tavy; sníží se také přestoje opravami.

Stále více jsou zaváděny velké EOP o kapacitě 100 - 400 t ocele s velmi výkonnými transformátory označované jako UHP (Ultra High Power) pece. Použití vysoce výkonných trafo umožňuje vysoké amperické příkony, při nichž klesá podíl sálavého tepla z oblouku elektrod a stoupá podíl odporového tepla vyvinutého průchodem proudu struskou a lázní event. nerostavenou vsázkou. Zatím co odporové teplo se prak-

tický 100% zužitkuje pro tavbu, je přenos sálavého tepla podstatně nižší, protože se rozděluje mezi vsásku a vyzdívku. Část energie oblouku se předává vsázce konvekci t.j. proudem vysoce nahřátého plazmatu.

Při vysokých amperických příkonech je oblouk velmi klidný a tím poškození vyzdívky relativně nízké. Počítačem řízená regulace elektrod zajišťuje rovnováhu napětí oblouků všech elektrod, tedy vyvážený přívod proudu. Použití vodou chlazených panelů je běžné. Pec bývá i doplněna o kyslíko-plynové hořáky, dále o odsávací a odprašovací zařízení.

Tato technická zdokonalení vedla ke zkrácení doby tavení tuhé vsázky, čímž se podstatně zvyšuje výkon pece. Proti běžné BOP má UHP pec nižší spotřebu elektr. energie a grafitových elektrod.

Stále více uplatňovaná kombinace UHP pece s mimopecní rafinací s vakuováním vede ke zvýšení jakosti oceli při kratší době tavby.

Další podstatnou změnou BOP je stabilní pec s výpustí ve dně (CPF systém); odpadá složité naklápění, má kratší a jednodušší napojení na trafo, snadné napojení vody a odsávání, což značí nižší investice, nižší spotřebu el.energie a možnost stavby větších pecí. Další výhody: plné využití stěn.chladnic, snížení výskytu lomů elektrod a snížení odpichové teploty.

Novým vývojovým stupněm el.pecí je pec plazmová, která zachovává konstrukci BOP, ale zdrojem tepla jsou plazmové hořáky (2 nebo 4). Délku plazmy lze měnit napětím, teplota v peci je až 1800°C. Předností je nízká hlučnost, nízký propal legur a nezávislost na dovozu elektrod.

4.3.4.4. Výrobní pochody v el.obloukových pecích

V el.obloukových pecích je možné použít kyselé i zásadité strusky a lze v nich pracovat s tuhou i tekutou vsázkou. Převážná část výroby v obloukových pecích se však provádí v pecích zásaditých a s tuhou vsázkou.

Z ekonomických důvodů se v el.pecích vyrábějí hlavně kvalitní ušlechtilé oceli. Používají se čisté, upravené vsázkové suroviny se zřetelem na kvalitu vyráběné oceli, usnadňuje se jimi průběh pochodu, zkracuje doba tavby a tím snižuje spotřeba elektriny.

Proti pochodu martinskému je výroba v zásadité el.obloukové peci výhodná hlavně možností vytvoření redukčního prostředí, které umožňuje snížit obsah FeO ve strusce, což je výhodné i při legování oceli. Propal legur je pak nízký.

Další výhodou redukční fáze tavby je velmi dobré odsíření, které je spojeno s dobrým odkysličením, jak také vyplývá s hodnot aktivit kyslíku a síry v oceli. Svědčí o tom i hodnota rozdělovacího koeficientu síry, která je u SM pecí $L_s \sim 8$ a el.obloukové asi $L_s \sim 80$.

Nevýhodou redukčního údobí tavby v el.obloukové peci je prodloužení doby tavby.

Výroba oceli v zásadité obloukové peci

je dělena na dva způsoby: a) pochod s oxidačním údobím
b) pochod bez oxidačního údobí

Výroba oceli s oxidačním údobím tavby

se nejvíce používá a zejména při výrobě ze základních vsázkových surovin, tedy z nízkolegovaného ocelového odpadu spolu s nauhliňujícím prostředkem. Do pece

se přisazují oxidovadla, ruda a okuje. Při uhlíkovém varu se ale také oxidují slitinové prvky jako Mn, Cr, W, V aj. a to buď částečně, nebo úplně přecházejí do strusky a po jejím stažení jsou pro tavbu straceny. Výhodou tohoto silně oxidačního pochodu ale je, že se vyrobí ocel největší čistoty. Tavba oxidací se dělí na tato údobí: a) oprava vyzdívky

- b) sázení
- c) tavení vsázky
- d) oxidační údobí
- e) redukční údobí a legování
- f) konečná desoxidace a odpích

a) Mezitavbová oprava vyzdívky pece

Opravují se stěny opotřeбенé hlavně v úrovni hladiny strusky, v tzv. struskovém pásu (s.čáře). Prohlubeniny v nístěji hlavně pod elektrodami se zbaví zbytku oceli, aby nahozený materiál se dobře s půdou spojil a nevyplaval při tavně na povrch. Oprava se provádí nahozením, nebo metáním drobného magnezitu (zrna 1 cm) na žhavou vyzdívku, k níž se připeče. Používají se mechanické či vzduchové pneumatické vrhače (torkretování). Oprava má být rychlá (10 - 15 min.), aby pec sbytečně nechladla, neboť na rozdíl od SM pece se provádí při vypnuté peci.

b) Sázení se provádí při vypnuté peci, sázecími koši horem do otevřené pece. Aby pec sbytečně nechladla musí se provádět rychle, většinou jednorázově jedním košem, asi za 15 minut. Ztráty tepla při tomto postupu jsou nižší, než-li by byly při dlouhodobém sázení pracovním otvorem.

Hmotnostní složení vsázky a její rozložení ovlivní průběh a dobu natavení. Optimální je umístit asi 25 % lehkého šrotu a třísek na dno pece, které chrání půdu před poškozením těžšími kusy vsázky. Pak asi 35 % těžkého odpadu sázet pod elektrody, kde je vysoká teplota a 40 % středního odpadu vyplní vzniklé prostory.

Do vsázky zásadité oxidační tavby patří ještě nauhličovadlo (sur.železo nebo koks), železná ruda a vápno či vápenec. Ruda působí již při natavování oxidačně na křemík a fosfor. Vápno vytváří krycí strusku, která chrání lázeň před větším naplyněním a váže SiO_2 a P_2O_5 . Nauhličovadlo se zavází košem, vápno a ruda pracovním otvorem.

c) Tavení vsázky

Ve vsázce kol elektrod se vytavují díry "krátery", čímž elektrody postupně klesají do vsázky a oblouk je zakryt ve vsázce. Tehdy lze přepnout transformátor na maximální příkon, aby tavení proběhlo co nejrychleji. Při natavování se spotřebuje přes polovinu celkové el.energie na celou tavbu. Pod elektrodami vzniká tekutý kov. Nahazuje se sem vápno, aby vznikla struska chránící kov před oxidací a naplyněním. Nad hladinou kovu hoří oblouk klidněji a může se tlumivka postupně vypnout.

Kolem kráterů zůstává vsázka viset, vznikají "mosty", které zpomalují natavení a bývají příčinou lámání elektrod. Mosty se odstraňují dmýcháním kyslíku železnými trubkami, nebo kysl.tryskami v klenbě u velkých pecí. Plyný kyslík se také dmýchá na velké kusy vsázky ležící mimo elektrody, čímž se roztavení vsázky značně urychlí.

Tavení vsázky se také urychlí v pecích s otočnou nístějí. Elektrody se z kráteru vytáhnou, nístěj se pootočí o 30° a vytvoří se nové krátery. Chemické reakce zde probíhají obdobně jako u SM-pochodu. Vynořívá pomalu C, Si, Mn, P z kovové lázně a jejich oxidy přecházejí do strusky. Oxidovat se mohou i další kovy, přítomné

ve vsázce jako Cr, V, W, Ti aj.

Výhodné je i vyhořívání fosforu již během natavování, zatím co u Thomasova pochodu odfosfoření probíhá až ke konci tavby.

Údobí tavení vsázky končí jejím rostavením. Snižuje se napětí, čímž se zkrátí oblouk a neotavuje se vyzdívka pece.

d) Oxidační údobí tavby

začíná po rostavení vsázky. Probíhá zde uhlíkový var kovové lázně:



Vznikající CO rozpouští v sobě plyny rozpuštěné v oceli a vynáší i nekovové vměstky. Varem se lázeň homogenizuje (teplota, složení).

Před uhlíkovým varem je však nutné provést hlavní část odfosfoření, které je silně exotermní povahy, zatím co oduhličení je reakce slabě endotermní.

Pro odfosfoření lze splnit v obloukové peci všechny podmínky: nízká teplota, vysoká bazicita strusky, vysoká oxidační schopnost strusky, stahování strusky sklopením pece.

Odfosfoření se provede přísadou železné rudy a po 5-10 minutách stažením strusky. Nová struska se vytvoří nahozením čerstvě páleného vápna, kazivce, šamotu nebo bauxitu, které se přidávají po dávkách spolu s rudou či okujemi. Přísady se přidávají dle průběhu varu a vzhledu strusky.

Místo rudy se v oxidačním údobí používá často foukání plynného kyslíku na povrch lázně pod tlakem cca 0,8 MPa.

Var lázně je nyní intenzivní, struska pění. Fosfor klesá asi na 0,020 %, snižuje se obsah plynů, vměstků a teplota stoupá. Po poslední dávce rudy probíhá 10 - 15 minut "čistý var", kdy uhlík reaguje jen s kyslíkem rozpuštěným v oceli. Obsah uhlíku se sleduje analýzou a oduhličení se zastavuje, když se blíží požadovanému obsahu uhlíku v oceli. Stáhne se oxidační struska a provede předběžná desoxidace uhlíkem a feromanganem, čímž se ukončí oxidační údobí.

Během oxidačního údobí se zásaditost strusky zvyšuje (přísadami CaO), oxidační schopnost se drží na 10 % FeO. Trvání této oxidační části tavby bývá 60-80 min.

e) Redukční údobí

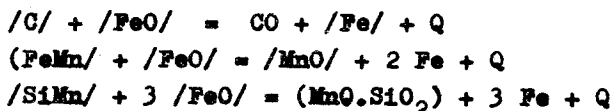
zahraje: předběžnou srážecí desoxidací
extraktní (difuzní) desoxidací a odsíření
legování oceli
konečnou srážecí desoxidací a odpich

V tomto údobí lze legovat ocel s malými propaly, ale ocel je zde vystavena snadnějšímu naplynění. Jsou zde příznivé podmínky pro difuzní desoxidaci, která se provádí buď pod "bílou" nebo pod "karbidickou" černou struskou.

Směsi tvořící tyto redukční strusky se skládají z vápna, koksově či elektrodové moučky, kazivce a mletého Fe-Si. Bílé strusky obsahují málo uhlíku a používají se pro výrobu nízkouhlíkatých ocelí. Tvrdší oceli nástrojové se desoxidují pod struskami karbidovými, obsahují více uhlíku a mají intenzivnější desoxidáční účinek.

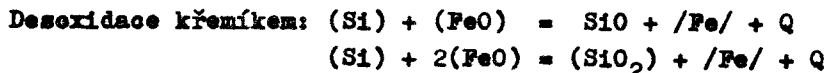
Předběžná srážecí desoxidace se provádí po stažení oxidační strusky; jako desoxi-

devidlo se používá mletý koks, elektrody, uhlíkatý Fe-Mn, nebo nízkouhlíkatý Si-Mn. Probíhají reakce



Tím se sníží obsah kyslíku v oceli a možno pak provést difuzní desoxidaci struskou.

Difuzní desoxidací se ještě dále sníží obsah kyslíku jak v kovu, tak i ve strusce a proběhne i důkladné odsíření.



Železný monooxid (SiO) se usazuje na chladnějších místech pece. (SiO₂) reaguje s vápnem strusky



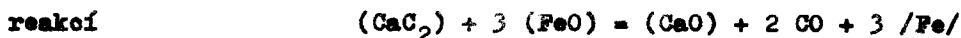
Při ochlazení sloučenina (2 CaO.SiO₂) mění modifikaci, při čemž nastává zvětšení objemu. Tyto strusky se proto při ochlazení rozpadají na bílý prášek. Odtud název desoxidace bílou struskou.

Provedení difuzní desoxidace bílou struskou

Po předběžné desoxidaci FeMn se vytvoří strusková pokrývka z CaO + CaF₂ (asi 4:1). Po jejím roztavení se nahodí mletá redukční směs vápna, kazivce a koksu (cca 5 %). Uhlík z části shoří, z části se spotřebuje na odsíření (jako CaO₂). Proto se přidává ještě Si jako FeSi. Desoxidace trvá asi hodinu, kdy aktivita strusky se udržuje přihazováním směsi koksu s ferossiliciem a hustota se reguluje vápnem nebo kazivcem. Obsah FeO ve strusce klesne až na 1,5 % FeO.

Desoxidace uhlíkem

probíhá po vzniku karbidu



Desoxidují zde dva prvky současně (Ca a C), což se projevuje účinnější desoxidací karbidickou struskou, kdy obsah FeO ve strusce klesá až na 0,3 % FeO.

Nevýhodou je možnost nauhličené oceli až o 0,1 % a vyšší obsah vměstků v oceli vlivem větší hustoty a nižší viskozity strusky.

Proto se před odpichem přeměňuje karbidická struska na bílou přidávkem vápna a kazivce a vpuštěním vzduchu do pece.

Provedení difuzní desoxidace karbidickou struskou

Karbidické strusky mají více koksu než bílé. Postupuje se takto: po stažení strusky se nahodí vápno a kazivec, roztaví se a do této strusky se přidává směs vápna, koksu a kazivce s vysokým podílem koksu. Kyslíčnky FeO a MnO přecházející z kovu difuzí do strusky se redukuje zpět do lázně. Produktem desoxidace je CO, který neovlivňuje složení strusky a CaO, který zvyšuje její zásaditost.

Zásaditost karbidické strusky během desoxidace stále stoupá, zatím co u bílé strusky klesá.

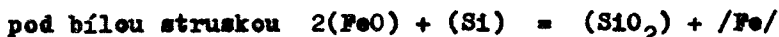
Odsíření během desoxidace

je závislé na obsahu kyslíku v oceli; čím nižší bude obsah kyslíku v lázni, tím hlouběji odsíření proběhne.

Proto při dobré desoxidaci jsou optimální podmínky pro odsíření.



Odšerpáváním (FeO) redukcí se umožňuje úplnější odsíření:



Současně se redukuje i /FeO/ v oceli, tedy snižuje se aktivita kyslíku v oceli a tím zvyšuje aktivita síry. Souhrnně lze odsíření pak popsat reakcí



Současná desoxidace a odsíření jsou příčinou, proč lze v el.obloukových pecích důkladněji odsířovat, než v pecích SM.

Difuzní desoxidace i odsíření je závislé také na rychlosti difuze částic k rozhraní kov - struska a na přechodu přes toto rozhraní. Podstatně se zvyšuje s rostoucí teplotou a mícháním. To nejlépe umožňuje el.oblouková pec s el.magnet. mícháním lázně.

Karbidickou struskou lze tak snížit obsah síry v tekuté oceli až na 0,003% S.

Podmínky pro dobré odsíření v redukčním údobí el.obloukové pece lze shrnout:

1. dostatečné množství strusky a to silně zásadité
2. vysoká teplota
3. nízký obsah FeO a MnO ve strusce.

e) Legování ocelí

se provádí během redukčního údobí. Kovy, které se snadněji oxidují (Si, V, Al) se přidávají ke konci tavby, ty které jsou stálější v lázni (Ni, Mo, Cu) možno dávat již do vsázky.

Nutno přihlídnout i k rychlosti rozpouštění, je-li malá, je nutno zahájit dříve i za cenu určitého propalu; ten v obloukové elektrické peci, vzhledem k redukční atmosféře a redukční strusce bývá malý.

Při výrobě vysoce legovaných ocelí je vhodné šetřit drahou el.energií tím, že legury se předeheřejí lacinějším palivem mimo obloukovou pec.

Konečná desoxidace a odpich

Zde se používá desoxidovadel s velkou afinitou ke kyslíku, hlavně hliník, nebo také komplexní desoxidovadla jako CaSi, CaSiAl, MnSiAl. Účelem desoxidace je maximální snížení obsahu kyslíku, aby při lití a tuhnutí, kdy klesá teplota a ocel se může ještě naoxidovat, neprobíhala znovu uhlíková a další reakce se vznikem CO a oxid.vměstků. Desoxidační přísady se dávají do pece, do proudu ocele na žlab, nebo do pánve.

Tavba je hotová, když má požadované chemické složení, správnou licí teplotu a je desoxidovaná. Pak se provede odpích - ocel se vypustí z pece do licí pánve.

Výroba oceli bez oxidačního údobí (přetavování)

se provádí v zásaditých el.obloukových pecích a slouží k výrobě vysoce legovaných ocelí z legovaného odpadu. Tento způsob je velmi rozšířen.

Odpadá při něm oxidační údobí, takže celá tavba se vede redukčně. Vsázka proto nemá obsahovat oxidy a vodu, tedy rez a vlhkost. Skládá se převážně (80%) z leg. odpadu, který složením odpovídá vyráběné značce oceli a z odpadu čisté(P,S) měkké oceli.

Vypuštění oxidace znamená snížení propalu drahých legur, možnost vynechat stahování strusky ale také nemožnost provést odfosfoření oceli. Dále jelikož odpadá var oceli, mají oceli vyšší obsah plynů, hlavně dusíku a případně i vměstků. To lze zlepšit použitím vápence místo vápna ve vsázce, aby se uvolňoval CO_2

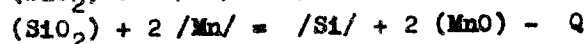
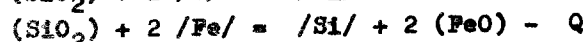
Po natavení se vytvoří redukční struska bílá nebo karbidická a jelikož kovová lázeň není příliš nakysličená, je redukční údobí kratší.

Upraví se chem.složení, teplota, konečná desoxidace a provede odpích.

Tím, že při této výrobě odpadá oxidační a část redukčního údobí, zkracuje se doba tavby, zvyšuje výrobnost pece a snižuje se spotřeba el.energie. Využitím legur odpadu se ušetří až 60 % feroslitin.

Výroba oceli v kyselé obloukové peci

se dnes používá řídce, např. pro ocel na odlitky. Hlavní důvod je, že kyselou struskou nelze kovovou lázeň odfosfořit a odsířit. V kyselé strusce obsahující cca 50 % SiO_2 jsou oxidy FeO a MnO vázány na křemičitan, čímž reakční-oxidační schopnost strusky je snížena. Kyselé struska má vyšší viskozitu než zásaditá, takže musí probíhat při vyšší teplotě. Ta umožňuje průběh endotermických reakcí



lázeň homogenizuje a odplyňuje. Zvyšuje se obsah (Si) v ocel.lázní. Desoxidaci zajišťuje vyredukovaný křemík a také schopnost kyselé strusky rozpouštět FeO z kovové lázně. Kyselé struska rozpouští FeO snadněji než zásaditá. Konečná desoxidace se provádí s FeMn nebo hliníkem.

Výhodou kyselé tavby je lacinější vyzdívka, nižší měrná spotřeba el.energie, nižší obsah plynů v oceli v důsledku propustnosti viskozní strusky pro plyny z pevné atmosféry a lepší tekutost oceli.

Duplexní výroby elektreoceli

jsou kombinované výroby ze dvou i více pochodů, při čemž se spojují výhody a potlačují nevýhody jednotlivých postupů. Příkladem je kombinace

Martinská pec - el.oblouková pec

V martinské peci se vsázka nataví, odfosfoří, oduhlíčí a desoxiduje. Tekutý poloprodukt se přelee přes pánve do el.obloukové pece, kde se dle potřeby nauhlíčí a pod redukční struskou ohřeje, desoxiduje, odsíří, leguje a odleje. Dosahuje se výborné jakosti oceli, při značné úspoře el.energie.

Na výrobu 1 t oceli v el.obloukové peci se běžným postupem spotřebuje 500 - 700 kWh a doba tavby je 4 - 7 hodin. V duplexním pochodu v el.obloukové peci se sníží spotřeba el.energie na 200 - 250 kWh/t i elektrod na 3 kg/t, dále potřebná doba klesne na 2 h, takže výrobnost se zvětší 2 - 3x. Pak tavba v el.peci je poloviční vůči peci martinské; musí proto na jednu pec obloukovou pracovat dvě pece martinské.

Postup je výhodný při drahé el.energii a levném palivu pro SM pec. Nyní po zdražení fosilních paliv duplexní pochod není již natolik výhodný jako dříve.

Také celkové náklady na výrobu oceli duplexem jsou vyšší a proto se již používá málo.

4.3.5. Srovnání ocelářských pochodů a jejich další vývoj

Způsob výroby se projevuje na vlastnostech oceli především obsahem některých doprovodných prvků a nekovových vměstků.

Kromě elektrooceli má z běžných výrobních pochodů nejlepší jakost ocel vyrobená v kyslíkových konvertorech. Obsah vměstků, fosforu, síry a dalších znečišťujících prvků, je nižší než u oceli martinské. Kyslíková konvertorová ocel má nízký obsah dusíku, což vede k výraznému zvýšení houževnatosti, plastických vlastností a ke snížení přechodné teploty. Svařitelnost ocelí z kyslík.konvertoru je lepší než z martinské pece. Čistota kyslíkových ocelí se uplatňuje všude tam, kde velké množství nekovových vměstků ovlivňuje mechanické a funkční vlastnosti výrobků, např. únavové vlastnosti pružin, hřídelů, životnost ocelí na kuličková ložiska aj.

Pro uhlíkové oceli jsou nejvhodnější kyslík.konvertory, ale úspěšně se v něm vyrábějí i ocele legované.

Legované a vysokolegované oceli se dosud vyrábí hlavně v el.pecích obloukových a indukčních. Stále více se používá vakuových pecí a pánví, v nichž se snáze dodržuje obsah snadno oxidovatelných prvků.

Pro mechanické a technické vlastnosti ocelí má kromě chem.složení, způsobu výroby a odlévání, velký význam také tepelné zpracování ocelí.

Z hlediska ekonomického (vč.pořizovacích nákladů) vycházel jako nejvýhodnější kyslíkový konvertor. Předpokládá se, že 20 - 30 % výroby oceli případně v budoucnu na elektroocel a zbytek na kysl.konvertory. Intenzifikovaný SM-pochod zůstane zachován pouze k vyrovnávání bilance kov.odpadu a nebude v celosvětovém měřítku kryt větší podíl než 10 %.

V současné době jsme svědky úspěšného nástupu pánvové metalurgie, která po dalším osvědčení a rozšíření asi podstatně pozmění celkovou strukturu výroby oceli.

Svoji úlohu zde sehraje šrot, t.j. jeho cena, kvalita a výskyt ve vztahu k surovému železu a také k předredukovaným peletám či druhým produktům bezkoksové metalurgie.

4.3.6. Mimopecní rafinace oceli.

Pro některé účely použití ve strojírenství se požaduje ocel mimořádné čistoty, s nejmenším množstvím nežádoucích prvků, vměstků a plynů. Oceli tak vysoké čistoty se nedají vyrobit obvyklými metalurgickými pochody. Proto byly zavedeny způsoby dodatečné rafinace, které se vkládají do výrobního postupu oceli při rafinaci, odlévání nebo až po ztuhnutí oceli.

Mimopecní rafinace sice zvyšuje cenu oceli, ale zato se zlepšují mechanické a technologické hodnoty oceli. V konstrukci se dosahuje úspor materiálu, spolehlivost a životnost součástí se podstatně zvyšuje, zmetkovitost ocelí i výrobků snižuje.

I když mimopecní rafinací se zpracovávají jen některé oceli, lze očekávat, že úsilí o vyšší kvalitu a čistotu oceli zahrne časem všechny oceli od měkkých až po vysoko legované.

Metody mimopecní rafinace:

1. Rafinace syntetickými struskami
2. Elektrostruskové přetavování
3. Vakuové rafinační přetavování
4. Vakuové odlévání
5. Vakuové zpracování s odléváním za atmosferického tlaku
6. Rafinace inertními plyny.

4.3.6.1. Rafinace syntetickými struskami

vyrobeného tekutého kovu se provádí vhodně sestavenou směsí látek struskové povahy. Rafinace prováděná mimo pec využívá kinetické energie kovu při vytékání z pece nebo z pánve k mohutnému promíchání obou fází. Zvětšením jejich stykové plochy a zmenšením tloušťky jejich vrstev se mnohonásobně zrychlí rafinační účinek strusky.

Rafinace tekutými struskami se uplatňuje na odsířování, desoxidaci a snižování obsahu vměstků. Zvyšuje se výrobnost pecí, uvolňuje se dříve jejich kapacita, zejména významné u el.pecí, snižuje zmetkovitost a šetří se i žáruvzdorný materiál a struskotvorné přísady.

V ocelářských pecích by trvalo dosažení td. rovnováhy většiny reakcí dlouhou dobu, která by byla z ekonomického i technického hlediska neúnosná.

Rafinace se provádí tak, že na lehčí fáze - strusku v pánvi - se z výšky nalévá fáze těžší - ocel. Tím jsou zajištěny podmínky pro příznivou kinetiku reakcí, difuze a vyplouvání vměstků z oceli a to již mimo oc.pec, která je uvolněna pro další tavbu.

Pro odsíření se používají strusky vápenaté (50 %) s přísadou Al_2O_3 (40 %), MgO a SiO_2 . Stoupající teplotou a snižující se viskozitou rychlost odsíření stoupá. Viskozitu i bod tání strusky snižují: CaF_2 , Al_2O_3 , Na_3AlF_6 aj. Odstraňování vměstků je ovlivněno zejména zákonitostmi povrchových jevů; i tomu vyhovují strusky bohaté CaO , které vykazují malou smáčivost kovu.

Rafinace tuhými syntetickými struskami. Provádí se jednou nebo směsí více látek, velmi jemně mletých. Používají se soda, vápno, karbid vápenatý, hydrid vápenatý aj.

Výhodou tuhých rafinačních přísad je, že nepotřebují pec na jejich roztavení. Ocel se však ochladí. Nevýhodou je také nutnost velmi jemného mletí s ohledem na potřebnou reaktivnost; nutno počítat s velkým úletem jak při mletí, tak při rafinaci; vysoká prašnost zhoršuje pracovní prostředí.

Tuhé strusky se uplatňují hlavně pro odsíření, ale tekuté strusky mají lepší a širší rafinační účinek.

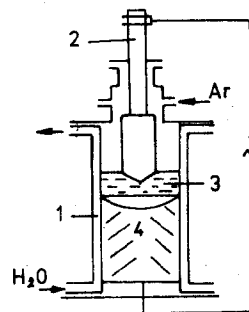
Exotermické strusky jsou tuhé strusky obsahující metalotermickou směs, která se zapaluje stykem s tekutou ocelí a vlivem reakce se taví.

Tuhé strusky mohou být do oceli také vnášeny v proudu plynu j. dusíkem, argonem.

4.3.6.2. Elektrostruskové přetavování oceli

se provádí přetavováním ocelové elektrody v měděném vodou chlazeném krystalizátoru. Elektroda se utavuje Joulovým teplem vznikajícím průchodem el. proudu roztavenou rafinační struskou.

Pec je napájena jedno- nebo třífázovým proudem. Krystalizátor (1) je měděná vodou chlazená kokila, bezedná, což umožňuje jeho pohyb během přetavování vzhůru. To umožňuje přetavovat vysoké ingoty. Průřez je kruhový, někdy tvarovaný.



ELEKTROSTRUSKOVÁ PEC

Ubr. 4.37

Elektroda (2) je z oceli, která se rafinuje.

Složení strusky je různé: $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$, $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{MgO}$, $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ aj. Struska má chránit legury před oxidací (C, Cr, Ni, Mn, V, W, Mo), má mít rafinační účinky, j. odsiřovací schopnost, propustnost pro plyny. Důležitá je vhodná el. vodivost strusky, ovlivňující výrobnost a spotřebu el. proudu.

Odsiřování a vyčištění ocelí od vměstků je velmi dobré. Zlepšuje se i makro- a mikročistota oceli. Dosahují se vysoké pevnostní i plastické vlastnosti.

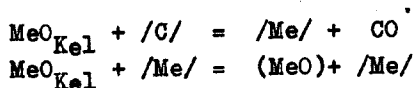
Proti obloukovému vakuovému přetavování má ESP řadu výhod jako: použití střídavého proudu, jednoduché zařízení, nízké investiční náklady a snadné řízení.

4.3.6.3. Vakuové rafinační přetavování.

Vakuování tekuté oceli se provádí buď v obloukové indukční nebo elektronové peci.

Vakuové tavení v indukčních pecích umožňuje odplynění oceli (O, N, H), vyplouvání vměstků vlivem unikajícího CO, legování taveniny a odlévání oceli do ingotu.

Nedostatkem vakuového tavení je opotřebení vyzdívky, kterou se znečišťuje ocel; probíhají zde reakce kovu s vyzdívkou, které při nízkém tlaku probíhají rychleji než při atmosferickém tlaku



Nevýhodou je složitost zařízení.

Obloukové vakuové tavení

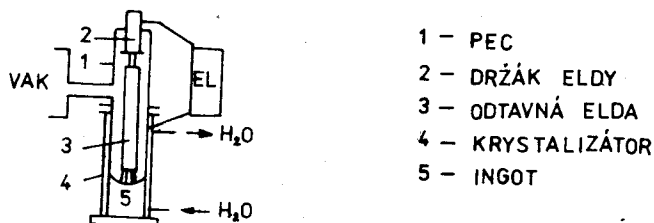
se používá hlavně k přetavování oceli, kde dochází k:

- a) odplynění
- b) tavení v čistém krystalizátoru ($\text{Cu-H}_2\text{O}$) - ocel se neznečistí žáruvzdorným materiálem kelímku
- c) vodním chlazením krystalizátoru lze usměrnit krystalizaci
- d) obloukové pece mají větší kapacitu (až 100 t) než indukční.

Používají se pece s jednou odtavnou elektrodou z rafinované oceli, napájenou stejnosměrným proudem. Nově se staví pece třífázové.

Průměr elektrody je menší než ingotu, aby bylo dosaženo rovnoměrné teploty, dobrého odplynění a žádané struktury ingotu.

Obr. 4.38.



Přetavováním se odstraňují i vměstky, které vyplouvají. Nepříznivé je vypařování manganu (až 30 %).

Elektronové vakuové přetavování oceli pomocí svazku elektronů. Je možné přetavovat do kokil i do forem. Kov je zde možné udržovat delší dobu tekutý, takže vyplouvání nekovových vměstků je snadnější.

V peci jsou dvě elektronová děla tavicí a jedno svařovací a kokila. Přetavované tyče se podávají do pece a automaticky navařují. Ocel pod dopadem elektronů se taví a kape do kokily. Ocel se dobře odplyní a zbaví vměstků, tím že zde setrvává, pod proudem elektronů, delší dobu v roztaveném stavu (obr. 2.28.).

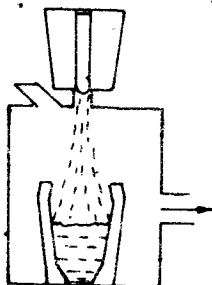
Rafinace v elektronové peci je ještě dokonalejší než-li v obloukové vakuové peci.

4.3.6.4. Vakuové odlévání - vakuování v proudu

- se provádí: a) litím do kokily v kesonu (komoře)
b) litím do kokily s utěsněným víkem

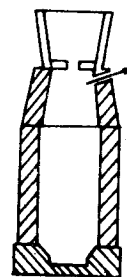
Ocel pohlcuje při výrobě značné množství plynů, které se v ní rozpustí a zhoršují mechanické vlastnosti (O, H, N). Obsah rozpuštěných plynů se dá výrazně snížit odléváním ve vakuu, kdy prostor nad tekutou ocelí je bez plynů

Obr. 4.39.a)



PÁNEV-KOKILA

Obr. 4.39.b.



VAK. KOKILA

V kesonu se umístí kokila, vytvoří vakuum a z pánve nebo mezipánve se ocel vypouští do kokily. Stálým odsáváním se velmi dobře odplyní. Po odlití ingotu se zruší vakuum a ingot se nechá tuhnout za norm.tlaku. Ve větších kesonech (vak.komorách) lze odlévat i více kokil, případně i odlévat spodem.

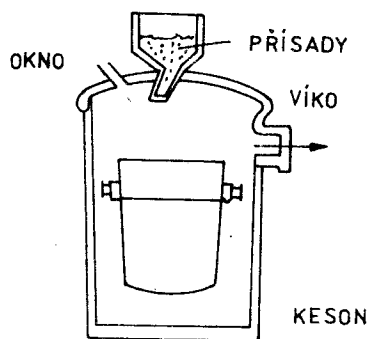
Bez kesonu se vytváří vakuum přímo v kokile, na které je vyšší hlavový nástavec s víkem a mezipánví. Za stálého čerpání, těsně pod víkem, se ocel odlije. Tuhnutí probíhá již na vzduchu po zrušení podtlaku.

4.3.6.5. Vakuové zpracování s následným odléváním na vzduchu se provádí:

- a) v pánvi - obr. 4.40.
- b) v proudu oceli - do pánve - obr. 4.41.
- c) zdvižným způsobem (D-H) - obr. 4.42.
- d) oběžným způsobem (R-H) - obr. 4.44.

a) Vakuové odplynění v pánvi je provozně jednoduché a běžně používané. Snižuje se jím obsah vodíku pod kritickou mez pro vznik vloček, takže se odstraní zdlouhavé a nákladné protivločkové žihání výkovků či vývalků.

Hlavní částí zařízení je podtlaková komora (keson) uzavřená víkem s násypkou pro přidávání desoxidovadel a legur. Důležité je těsnění, které musí vydržet vyšší teplotu i značný tlak; bývá azbestové s grafitem, pryžové aj. Chladí se vodou. Pro odsávání plynů se používají paroproudé ejektorové vývěvy, které jsou nejlepší a nejehospodárnější.



Obr. 4.40.

Vakuování v pánvi vyžaduje asi 15 min., bez zřetele k velikosti pánve.

Při podtlaku asi 25 kPa se začne vyvíjet prach, který ztěžuje sledování povrchu a odsávání. Je složen z 50 % z alkalických kysličníků (K_2O) původem ze šamotové vyzdívky.

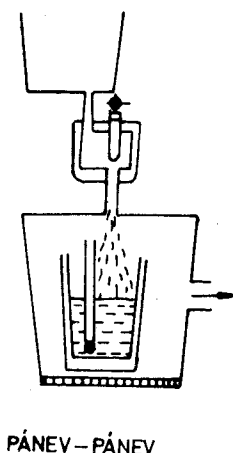
Většinou se pracuje s tlaky 1,4 kPa, max. 0,1 kPa. Při nižším tlaku se začínají rozkládat oxidy vyzdívky a redukovat uhlíkem.

Nevýhodou této metody je, že odplyňování probíhá hlavně v horních vrstvách a je tím nerovnoměrné. Také odstraňování kyslíku a dusíku není dobré.

Odstranění těchto nedostatků se dosáhlo kombinací s probubláváním Ar nebo N_2 . Dostačuje doba 6 min, prodlužování nemá podstatný vliv na odplynění. Obsah H_2 klesne pod 2,5 ml/100 g, dusík se sníží o 1/3 a kyslík o 50 %.

Vakuové zpracování v proudu oceli je rovněž rozšířené. Probíhá při lití z pánve do lící pánve nebo do kokily postavených v kesonu. Vstupem proudu oceli do evakuovaného prostoru, proud se rozšiřuje do kužele, který se skládá z velkého množství kapiček. Zvětšením povrchové plochy kovu probíhá intenzivní odplynění za současného zrychlení povrchových reakcí.

Obr. 4. 41.



PÁNEV - PÁNEV

c) Zdvižné vakuování D-H

Ocel z pánve se nasává hrdlem do vakuované komory nad pánví a zase vypouští zpět. Nasávání je umožněno pohybem komory, nebo pánve nahoru a dole. Nasaje se vždy asi 1/20 - 1/10 pánve, takže cykly se opakují, až obsah pánve projde asi třikrát komorou.

Vyzdívka je silně namáhaná, především hrdlo, které má životnost asi 10x menší než komora (35 taveb).

Značné tepelné ztráty během vakuování si vyžadují přídatné topení (el.grafit.odpor. tyče, plyn, olej) nebo dostatečné předehřívání ocele nebo vak.zařízení.

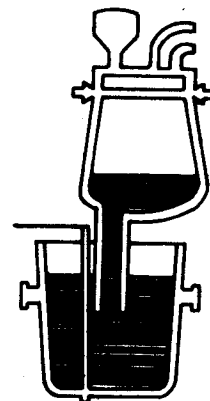
Ve vakuu se hladina oceli zvedne o 140 - 150 cm. Celková doba vakuování je asi 20 minut. Zvedání a spouštění komory vyžaduje velká množství energie, při čemž 2/3 dodané energie se spotřebují na ztráty třením tekutého kovu.

Během vakuování klesá a stoupá tlak po každém cyklu jak ukazuje jeho časový průběh na grafu (obr.4.43.). Odplyňování nastává především na začátku pochodu. Uhlíkovou reakcí se odstraňuje kyslík, uvolňuje se CO, který vymývá z oceli i vodík.

Po dosažení odplynění se přisazují do pánve desoxidační, příp.legovací přísady. Hned po skončení desoxidace se ocel odlévá do kokil.

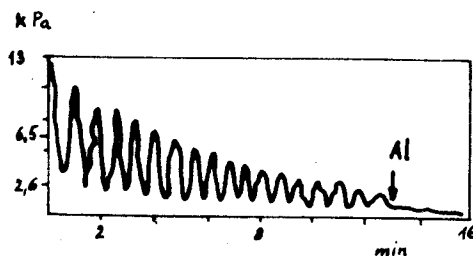
Předností vakuového způsobu D-H je možnost plynule kontrolovat obsah kyslíku v oceli na základě materiálové bilance oxidických sloučenin v odsávaných plynech, pomocí počítače či nomogramu.

Předností je i možnost dolegování s dobrým promísením a vysoké výtěžky feroslitinových prvků.



DH

Obr. 4.42.



Obr. 4.43.

Odplyněním se dosahuje 1 - 1,7 ml H₂/100 g z 5 ml/100
a 0,003 % O₂ z 0,025 %.

Metoda i zařízení prodělává nadále vývoj, např. se kombinuje s mícháním taveniny argonem v hrdle a komoře, nebo i s elektrickým ohřevem.

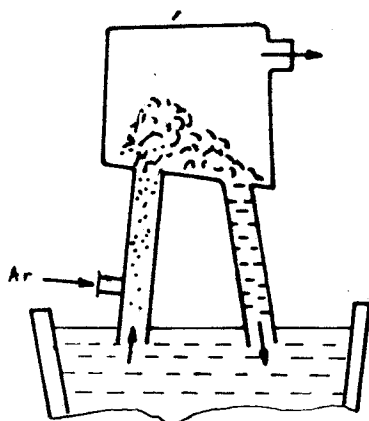
d) Oběžné vakuování R-H

Průběžné odplyňování se provádí ve vakuové komoře, kam se ocel čerpá "Ar-plynovým čerpadlem", hrdlem ponořeným do oceli v pánvi. Odplyněná ocel klesá druhým hrdlem do pánve.

Směs oceli s argonem je lehčí, takže stoupá do komory, později hlavní hnací energií dodávají plyny uvclňované z oceli.

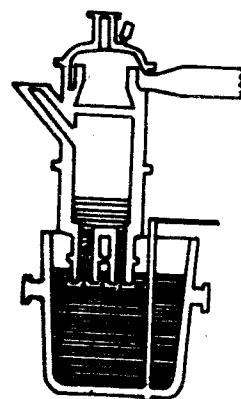
Do komory nad hladinu lze také na začátku foukat kyslík pro oduhličení oceli (pochod RH-OB).

Obr. 4.44



ZPŮSOB R-H

Obr. 4.44.



RH

Uvedené metody vakuového zpracování kdy "nehotová" ocel se odpichne v nejvhodnějším stavu pro vakuování a legovací prvky se přisazují během nebo až v závěru vakuového zpracování, má řadu výhod: přesnější nastavení chem.složení,
úsporu desoxidáčnických a legovacích prvků,
vyšší stupeň čistoty - vměstky jsou menší
a rovnoměrně rozložené,
odplynění,
vyšší výtěžek - vyšší ekonomika,
zlepšení hl.plastických vlastností ocelí.

4.3.6.6. Rafinace oceli inertními plyny

v pánvi i v peci je intenzivně studována a provozně zkoušena. Rozpouštěné plyny lze z oceli odstranit především do plynné fáze. Množství plynu odstraněného z oceli za jednotku času udává vztah

$$\frac{dV}{dt} = A \cdot D \cdot \frac{dc}{dx}$$

kde A je plocha mezifázového rozhraní kov - plyn, D difuzní koeficient plynu, $\frac{dc}{dx}$ koncentrační spád mezi kovem a plynnou fází.

Z toho pro rychlé a úspěšné odplynění vyplývají tyto podmínky:

- a) vytvoření max.rozdílu koncentrací mezi plynem a kovem (použití čistého proplachovacího plynu)
- b) docílení velké styčné plochy (jemné rozptýlení plynu v kovu).

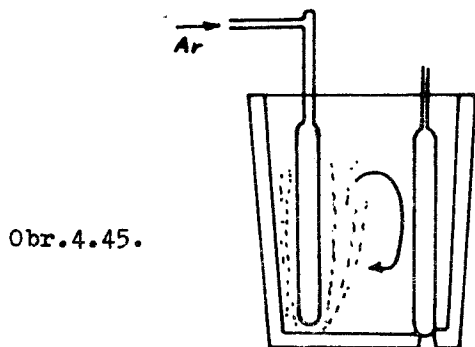
Odplynění se provádí buď s CO, produktem uhlíkové reakce při varu nebo při vakuování, anebo inertním plynem. Lze použít i tuhé látky, které se v žáru rozkládají a vznikající plyny nebo páry rafinují ocel (poly tetra fluor etylen).

Do bublinek těchto plynů přechází plyn z oceli a vedle toho se uplatní floatačním účinkem na nekovové vměstky.

Prouděním plynu se ocel homogenizuje tepelně i chemicky. Odstraňováním CO se podporuje uhlíková reakce.

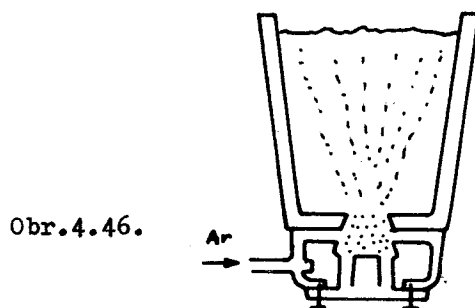
Pro určité snížení vodíku je třeba určité množství inertního plynu. Záleží i na velikosti mezifázového rozhraní (velikost i počet bublin) a na době styku bubliny s ocelí.

V praxi se rafinace provádí hlavně argonem, méně dusíkem. Přivádí se "falešnou" zátkovou tyčí, což je jednoduché (obr.4.45.), ale plyn se v kovu nedostatečně rozděljuje. Lepší je přívod plynu porezní tvárnici ve dně pánve (obr.4.46.), nebo porezními spoji mezi vyzdívkou.



Obr.4.45.

FALEŠNÁ TYČ



Obr.4.46.

PORÉZNÍ TVÁRNICE

Zvláštní je přívod plynu tryskou shora na hladinu oceli v pánvi, kombinovaný promícháváním indukovanými proudy. Snížení vodíku se má dosahovat až o 70-90 % a dusíku přes 40 %.

Také při této rafinaci existuje nebezpečí zpětného naplynění oceli z atmosféry nebo i rozpouštěním oxidů z vyzdívky pánve.

Při správném provedení rafinace plyny lze dosáhnout odplynění i odvměstkování téměř stejně dobré jako vakuováním oceli. Výhodou promývání plynem však jsou podstatně nižší provozní a investiční náklady. Zjištění optimálních podmínek je ale technicky náročné. Použití plynové metody je zvláště vhodné pro menší provozy.

Promývání argonem zlepšuje tekutost oceli, proto se používá před plynulým odléváním.

4.3.6.7. Vývoj pochodů mimopecní rafinace.

Mimopecní rafinace oceli se provádí v pánvi popsány způsoby (přeléváním tekutými struskami, profukováním plynů, dmýcháním prachových přísad a vakuováním) buď jednotlivě nebo jejich kombinací, podle toho, jaký druh oceli se má vyrobit, jak čistá je roztavená surovina a jaké jsou podmínky v závodě. Vznikly tak pochody spojující probublávání s vakuováním, dmýchání prášků s vakuováním a ohřevem,

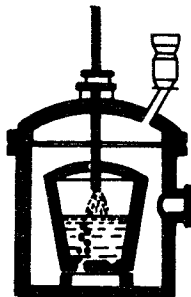
elektrostruskové přetavování s vakuováním, vakuová uhlíková desoxidace apod. Mož-
no se i počítat kombinaci pece s dmýcháním.

Významnější používané nebo vyzkoušené pochody jsou:

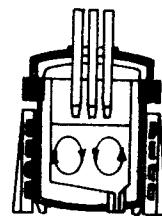
VOD	Vacuum - Oxigen - Decarburatation, Ar spodem, O ₂ horem (obr.4.46A)
DH	Dortmund - Hörder, vak.mech.míchání
RH	Ruhrstahl - Heraus, vak. -"-
VAP	Vacuum - are - Degazing, el.ohřev
VCD	Vacuum - carbon Desoxidation
CAB	Calcium - Argon -Bearbeitung, vak., dmýchání Ca, Mg
TN	Thyssen - Niederrhein, vak.dmýchání tryskou Ca + CaO
SL	obdobný TN
GLU	vak.,dmýchání O ₂ , Ar, pára H ₂ O, lze legovat uhlíkatý FeCr
RH-OB	Oxigen blowing, foukaný O ₂ na hladinu - oduhličení
ASEA - SKF	- el.oblouk.ohřev, vak.el.mag.mích.,fouk.(obr. 4.46B)
Finkl	-"- míchání foukáním
Heurtey-SAFE	-"- vak.mích.foukáním trubkou ve stěně
LF	pánvová pec, raf.struska se stahuje, Ar, vak.ohřev el.obl.
KQQ	UHP, fouk.1)O ₂ +CaO 2)Ar+CaO+CaC ₂ keram.tryskou dveřmi pece. Odpich.směs (ocel + struska) se přelívá do pánve
AOD	Ar-O ₂ -Decarburization, konvertor bokem foukaný Ar+O ₂ , lze legovat s uhlí- katým FeCr, výroba ELC oceli = Extra Low Carbon
VŠŠ	vakuum - struskové zprac. (sloupce tekuté strusky) - SSSR

VOD

Obr. 4.46.A



Obr.4.46.B



Uvedené způsoby mimopecní rafinace oceli, nazývané také pánvová metalurgie nebo sekundární metalurgie procházejí rychlým vývojem a stále širším uplatňováním pro řadu výhod, které přinášejí:

Ocel je homogenní z hlediska chem.složení a teploty. Má nízký obsah vodíku, dusíku a kyslíku.

Lze dosáhnout hluboké oduhličení, odsíření (až 0,001% S), příp.odfosfoření. Ocel má nízký obsah vměstků, jsou menší, stejnoměrně rozptýleny a mají opti-
mální globulární tvar (modifikací lze ovlivnit jejich morfologii).

Lze provést dobrou desoxidaci a přesné legování dokonce při úspoře těchto přísad.

Zavedením ohřevu v pánvi se rozšiřují rafinační možnosti. Lze nastavit přes-
ně teplotu i složení.

Zvýšená čistota ocele a kontrolovaný výskyt vměstků přináší zlepšené a izo-
tropní vlastnosti ocele, zejména plastické vlastnosti v příčném směru, vru-
bovou houževnatost za nízkých teplot aj. Zlepšená vlastnost čisté oceli zna-
mená i lepší podmínky pro plynulé odlévání.

Vývoj technologického pochodu výroby oceli směřuje k tomu, že základní výrobní zařízení primární metalurgie (kyslíkový konvertor, el.UHP pec a z části SM pec) bude sloužit výlučně k tavení oceli. Rafinace, desoxidace a legování se přenáší do pánve jako prvku sekundární metalurgie. Přináší to zvýšení výkonu základního zařízení a využívání pánvové metalurgie splňuje současně požadavky na vyšší kvalitu ocele a požadavky nastupujícího plynulého odlévání.

4.3.7. Současná výroba surového železa a oceli v ČSSR

Naše hlavní železárenské výrobní závody jsou v Košicích (VSŽ), Ostravě (NHKG-Kunovice, VŽKG-Vítkovice), Třinci (TŽ VŘSR), na Kladně (SONP Poldi) dále v Královědvorecké (KDŽ), v Podbrezové (Šverm.železářny) a v Hrádku u Rekycan (ŽB Cerkev). Řada oceláren je pak ve strojírenských závodech FMHTS a FMVS, z nichž k významnějším patří obor.podniky ČKD a Škoda.

Vysokopeční závody vyrábí ročně asi 10 mil.t surového železa, z toho asi 5% pro výrobu litiny. Pece mají užit.objem asi 1080 m³ (Ostrava) a 1770 m³ (Košice); pracují s větrem 1030 - 1145 °C, při spotřebě koksu 472 - 518 kg/t s.ž. a s basicitou strusky 1,1, které odpadá oca 610 kg na 1 t s.ž. Aglomerát pro VP se vyrábí na Dw-L pasech o ploše 75 - 100 m², z rud dovezených z 80 % ze SSSR, 10 % z KS a asi 10 % z domácích surovin. Spotřebu vápence, koksu a žáruvzdorných hmot kryje-me z vlastních zdrojů.

Celková roční výroba oceli v ČSSR činí asi 15 mil.t, z čehož na martinskou ocel připadá 64 % (43% tandem.pece) na kysl.-konvertorovou ocel 23% a na elektro-ocel 13%. Máme asi 45 martinských pecí o obsahu 30-60 t oceli, tandemových obs. 200t, März-Boelens 230t, přes 30 pecí elektrických převážně obloukových obsahu 6-30-100t a 5 kyslíkových konvertorů LD obsahu 100-120-150t a konvertor Oxivit spodem dmýchavý.

Minopeční rafinace oceli v ČSSR se provádí v řadě závodů: v menším měřítku elektrostruskovým přetavováním, vakuovým, obloukovým přetavováním a ve větším objemu vakuováním pochody DH, VOD, RH, Vakuvit, kesonovým způsobem a profukováním An.

Plymulé odlévání oceli je zavedeno v kladenských provozech v provedení vertikálním, velké zařízení je v košickém závodě, dále v Podbrezové. Horizontální zařízení plynulého odlévání bude v Třineckých železárnách a v Hrádku.

Plymulé odlévání šedé litiny - horizontální pracuje v Královědvoreckých železárnách.

4.4. Odlévání oceli

Hotová tekutá ocel se po odpichu do pánve odlévá do kokily, kde ztuhne na tzv. ingot, nebo se odlévá plynalým litím na předlitek. Tyto polotovary se dále tváří válečováním nebo kováním. Poměrně malá část oceli slouží k výrobě ocelolitinných odlitků.

Tuhnutí oceli má velký vliv na její konečné vlastnosti. Uplatňuje se při něm krystalizace, uvolňování plynů, segregace a pod. jevy. Ocel dobře vyrobená v peci, může být znehodnocena při odlévání - tyto vady obvykle nelze odstranit.

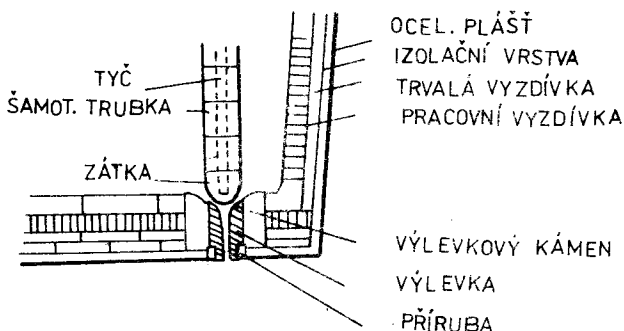
Po ztuhnutí se z ingotu stáhne kokila - "stripování" a ingot se dopraví do válečovny. Před tvářením se ingot prohlídí a povrchové vady, příp. některé vnitřní se odstraňují, aby nezmetkovaly polotovary nebo i hotové výrobky.

4.4.1. Vybavení odlévárny

Licí pánve jsou ze silného ocelového plechu, uvnitř s žárovzdornou vyzdívkou z kvalitního šamotu. Mají pojmout celou tavbu pece a část strusky. Největší jsou asi do 400 t. Na okraji mají hubici ke slévání strusky, ve dně otvor k vypouštění oceli (výlevku), který je uzavírán keramickou zátkou, ovládanou přes zátkový mechanizmus.

Výlevky podobně jako zátky jsou šamotové, uhlíkové, magnezitové. Výtokový otvor výlevky je dle druhu oceli, způsobu lití a velikosti ingotu ϕ 20 - 80 mm. Hustší ocele, legované Cr, Al, Ti aj. potřebují otvor větší.

Obr. 4.47.



Stále více se uplatňuje šoupátkový uzávěr licích pánví. Destičky uzávěru jsou korundové nebo magnezitové.

Vyzdívka pánve vydrží asi 10 - 20 taveb. Novým způsobem úpravy vyzdívkou pánve je tzv. slingrování, t.j. metání žárovzdorné hmoty mezi pánve a vloženou šablou. Uspoří se materiál i práce. Před odléváním se pánve předehřívá až na 1000 °C. Pánve se přenáší jeřábem pomocí čepů, které jsou po stranách pánve přivařeny k ocelovému prstenci.

Aby se ocel při lití nerozstříkala, tekla jednosměrně, používají se licí nálevky, nebo mezipánve.

Kokily jsou kovové formy, do kterých se odlévá ocel. Zhotovují se z kvalitní šedé litiny, někdy legované chromem či niklem. Bývají opatřeny nástavcem s tepelně izolační vložkou. V kokile ztuhlý blok oceli se nazývá ingot.

Dle druhu odlévané oceli a dle dalšího zpracování ingotu mají různý tvar a velikost. Příčný průřez bývá čtvercový, pro válcovny, obdélníkový pro lití plochých (bramových) ingotů na válcování plechů, kruhových pro odlévání slitinových ocelí a trub a posléze osmihranný na ingoty pro kovárny.

Kokily jsou uvnitř konické (úkos 3 %), většinou nahoře i dole otevřené, na dosedací ploše opracované. Stavějí se na litinové licí podložky, tzv. "desky".

Váha ingotu bývá od 100 kg (speciální a rychlořezné oceli) až do 200 t (pro kovárny).

Délka ingotů je omezena unikáním plynů z oceli, tvorbou bublin a z nich podélných trhlin. Délka kokily k jejímu průměru bývá 3:1.

Stěny kokily mají být dosti silné, aby zajistily její pevnost a odvod tepla dostatečnou hmotností.

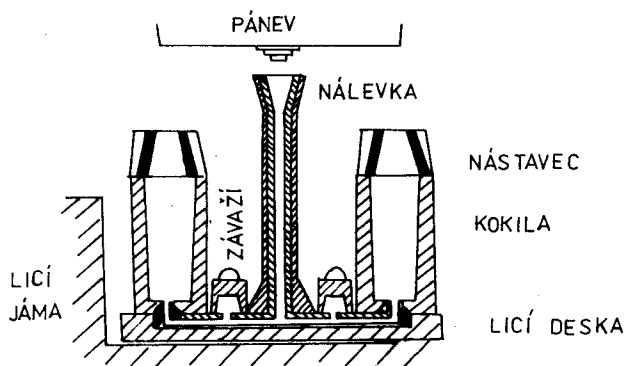
Před odléváním musí být kokily suché, uvnitř čisté a teplé 100 - 200 °C, opatřené kokilovým nátěrem, pokud se neodlévá pod licím práškem či struskou, dehtový lak nebo grafit chrání kokily před oxidací a snižuje výskyt povrchových vad ingotů.

Ocel se odlévá do kokil buď horem, nebo spodem.

Při lití horem do otevřených kokil (bez dna) se staví kokily na litinovou licí podložku, chráněnou před přímým proudem ocelové taveniny, ocelovou destičkou, případně šamotovou tvárnicí.

Kokily se staví na dno licí jámy, nebo na plošiny licích vozů.

Při odlévání ingotů spodem se ocel leje do nálevky ("licí kůl"), stéká do šamotové "hvězdice" zazděné do středu licí desky. Odtud se ocel rozděluje do několik šamotových kanálků v licí desce a jimi vyúsťuje do kokily spodem. Po každém odlití se odstraňují šamotové kanálky se ztuhlou ocelí ("kosti a kořeny") a nálevka i licí deska se znovu vyzdívá. "Spodem" lze odlévat současně i desítky malých ingotů.



Obr. 4.49.

4.4.2. Změny v oceli při odlévání.

Během odpichu, v pánvi a při lití probíhá řada dalších dějů fyzikálních a fyzikálně-chemických.

Působením vzduchu se ocel naoxidovává, zvýší se i obsah dusíku a z vlhkosti obsah vodíku. Současně postupně teplota oceli klesá, což usnadňuje exotermní reakce desoxidovadel s rozpuštěným kyslíkem (vznikají oxidické vměstky). Klesající

teplotou zároveň stoupá viskozita oceli, takže vznikající vměstky hůře vyplouvají.

Žáruvzdorný keramický materiál výpustí, žlabu, pánve, nálevky a licích kanálků je pak zdrojem exogenních vměstků a případně i vyššího vodíku při špatném vysušení vyzdívky.

Reakcí strusky se šamotem se může snížit zásaditost strusky a i snížit obsah P, S ve strusce; v důsledku změny rozdělovacího koeficientu se ocel obohatí fosforem a sírou.

V kokile pak ocel tuhne postupně od stěn a ode dna ke středu za vzniku dendritů. Tyto krystaly mají nižší obsah C, P, S, zatím co v tavenině se jejich obsah zvyšuje. Příčinou tohoto odměšování (likvace) je termodynamika rozdělení prvků v systému tuhá-tekutá ocel. Směrem ke středu ingotu se tedy tekutá ocel obohacuje nečistotami a doprovodnými prvky a proto tuhne později. Největší množství příměsí je v osové části ingotu, zvětšuje se tedy od stěny ke středu a od paty k hlavě. U neuklidněných ocelí je nejvíce doprovodných prvků v horní třetině ingotu, u uklidněných je pod staženinou.

V horní hlavové části ingotu také vznikají, smršťováním původního objemu taveniny, dutiny (staženiny) a řediny.

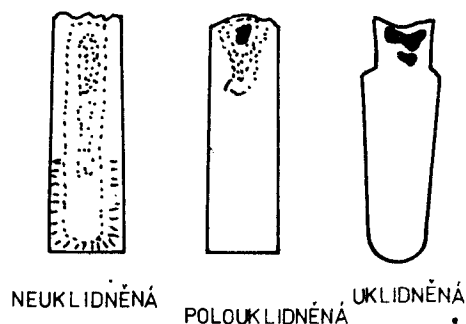
Krystalizaci ingotu ovlivňuje tloušťka a tepelná vodivost materiálu stěny kokily, dále u oceli chemické složení, teplota a rychlost lití a pohyb oceli v kokile.

Zmenšováním objemu oceli při tuhnutí, uvolňováním plynů při chladnutí, tvorbou vměstků a odměšováním vměstků, chem.prvků, plynů, vznikají jevy vedoucí k chemické a fyzikální nestejnoro-dosti, která značně zhoršuje jakost oceli.

V ingotu uklidněné oceli se vyskytují tzv. stvolové vycezeniny ("A"-vycezeniny, segregace) vznikající patrně vyplouváním vodíku při tuhnutí a zaplňováním vznikajících dutin "matečnou taveninou" bohatou na S, P a C. Jiným druhem jsou mezerové, trhlinové vycezeniny ("V" - dle jejich tvaru na Baumanově otisku podélného řezu ingotu) vznikající zaplňováním mezer a trhlin tuhnoucího ingotu matečnou taveninou.

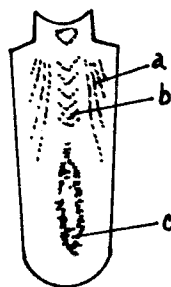
Při tuhnutí a chladnutí oceli dochází ke zmenšení jejího objemu (cca o 6 %) a tedy i ke zmenšení vnějších rozměrů tuhnoucího ingotu. Vznikají mikroporozity, staženiny, řediny a trhliny uvnitř ingotu. Objem staženin a ředin bývá cca 3,2 %. Jejich rozmístění a tvar závisí mimo jiné také na typu konicity kokily a na její stíhlosti, t.j. na poměru výšky k průměru ingotu.

Kokily zúžující se směrem vzhůru mají "kladnou konicitu" (typ A), směrem dolů



ROZMÍSTĚNÍ BUBLIN A DUTIN V INGOTU

Obr. 4.50.



- a, b - kladně segregované oblasti ingotu
- c - záporně segregované oblasti ingotu
- a - stvolové vycezeniny (A)
- b - trhlinové vycezeniny (V)

Obr. 4.51.

"zápornou" (typ V). Lepší podmínky pro dosazování tekutého kovu mají kokily záporné konicity.

4.4.3. Odlévání uklidněné oceli.

Spodem se ocel leje do vtokové nálevky zprvu zvolna, aby se nerozstříkala. Rychlost lití se volí dle teploty, velikosti ingotu a dle chemického složení. Bývá 1 - 5 t/za min, hlava se plní pomaleji. Během lití na stoupající hladině se tvoří oxidová vrstva "licí kůra", která se nesmí přilepit na stěnu kokily, aby nevznikaly povrchové vady ingotu. Lití končí naplněním hlavových nástavců.

Horem se leje ocel někdy přes mezipánev, aby se snížil ferostatický tlak oceli a s více výlevkami je možné plnit současně i více kokil. Aby se ocel nerozstříkala, leje se zprvu pomalu, pokud se nevytvoří polštář tekutého kovu.

Uklidněná ocel je důkladnou desoxidací (Mn, Si, Al) zbavena kyslíku natolik, že ani naoxidování při odlévání nemůže způsobit uhlíkovou reakci, takže ocel při lití i tuhnutí se chová klidně.

Při chladnutí odlévané oceli a hlavně při tuhnutí se zmenšuje její měrný objem (asi o 6 %). Tím se zmenšuje rozměr ingotu, vznikají mikroporozity mezidendrity a vznikají staženiny, řediny a trhliny uvnitř ingotu (asi 3 % u běžných ocelí).

Aby se zabránilo vzniku dutin a porovité struktury v ingotu, je třeba vytvořit v hlavě ingotu rozervoár roztavené oceli po celou dobu tuhnutí. To se dosáhne snížením tepelných ztrát tekuté oceli v hlavovém nástavci nebo dodáním tepla, nebo doléváním oceli.

Sálání hladiny oceli snižují izolační zásypy, přenos tepla do nástavce snižují jednorázové porovité lehčené izolační desky.

Jako dodatečný zdroj tepla slouží exotermické zásypy na hladině oceli, které omezují sálání, izolují a navíc teplo uvolňují. Exotermní ohřev oceli v hlavě ingotu se dosahuje také vložením exosměsi do výdusky nástavce. Je to způsob účinný, ale drahý.

Ohřev lze provést ještě el.obloukem neb plynovým hořákem.

Dolévání oceli se provádí přímo do hlavových nástavců, kde ocel vyplní staženinu, ohřeje zbývající tekutou ocel a usnadní tak soustředění staženiny do hlavy.

Ocel ztuhlá v hlavovém nástavci, obsahující značný podíl nečistot, plynů i dutin, se při tváření odděluje a proto je také nazývána "ztracená hlava".

4.4.4. Odlévání neuklidněné oceli

Spodem.

Kokily nemají nástavce. Podmínkou dobré jakosti ingotu je intenzivní var oceli v kokilách.

Horem se odlévá přímo z pánve do kokily rovněž bez hlavového nástavce. Teplota ocele je nižší než při lití spodem (cca o 40 °C). Rozstříkování se omezuje pomalým litím, než se vytvoří vrstva tekuté oceli, pak se leje rychleji, ale stejnoměrně. Po odlití, když ocel začíná tuhnout od stěn, vytváří "rámeček" ("rámuje"), pokládají se na něj, do kokily, těžká litinová víka. Tímto "víkováním" se ochladí povrch, ztuhne silná vrstva oceli a var oceli se potlačí. Zabrání se tím vzdušné oxidaci a hlavně odchodu CO, čímž dojde ke zvýšení tlaku v ingotu a zastavení uhlíkové reakce. Vyšším tlakem se omezí i vznik dutin a ředin.

Kdyby se var v kokile nepřerušil, narůstal by ingot do výšky a na povrchu by se tvořily "květákovité" nakupeniny, nárůsty.

Při výrobě oceli neuklidněné je desoxidace provedena jen natolik, aby zbylý kyslík spolu se vzdušnou oxidací a poklesem teploty při lití stačily podmítnit uhlíkovou reakci a to hned od začátku lití.

Struktura ingotů neuklidněné oceli má řadu shodných rysů s ocelí uklidněnou. Shodná je vrstvička neorientovaných krystalů na stěně kokily, pásmo sloupcovitých krystalů a vnitřní pásmo (jádro) neorientovaných rovnoosých krystalů.

Rozdílné je rozdělení staženiny na řadu menších dutin (bublin) obsahujících CO, H₂ a stupeň homogenity likvujících prvků po průřezu i výšce ingotu.

Uvnitř pásma sloupcovitých krystalů, je pásmo vnějších primárních podlouhlých bublin (2-7 cm) ("plástvové bubliny"). Dále ke středu, rovnoběžně s boční stranou po celé výšce, na rozhraní jádra ingotu je řetízkovité pásmo vnitřních sekundárních kulovitých bublin. V jádru ingotu pak jsou ojedinělé bubliny, nepravidelně uspořádané.

Bubliny se při dalším zpracování tvářením svaří. Podmínkou ale je, aby "tloušťka zdravé kůry" byla dostatečná (3-4 cm), aby při ohřevu nedošlo k jejímu propálení, nebo při válcování k protržení a tím k zoxidování vnitřních stěn bublin, které by se pak nesvařily a vznikaly by povrchové trhliny.

4.4.5. Odlévání polouklidněné oceli.

Ocel se desoxiduje na takový obsah kyslíku, že při lití "nevaří", ale ke konci po utužení hladiny oceli začne mírně probíhat uhlíková reakce, takže objem vzniklého CO vyrovná úbytek objemu oceli, ke kterému dochází při tuhnutí. V první fázi se tedy ocel chová jako uklidněná.

Dosažení takto přesně vyvážené desoxidace je značně obtížné a volí se cesta schůdnější taková, že se ocel vyrobí i odlévá neuklidněná a před koncem lití se tekutá část oceli uklidní přísadou hliníku do horní části ingotu. Pochod se také nazývá "chemickým víkováním".

Porovnání uklidněných, neuklidněných a polouklidněných ocelí uhlíkových.

Legované oceli jsou převážně odlévány jako uklidněné s ohledem na požadovanou vyšší chem. homogenitu.

Z hlediska výtěžků je výhodnější výroba oceli neuklidněné. Její další výhodou je kratší dohotovení, menší spotřeba desoxidovadel, větší životnost kokil, menší pracnost při stavění kokil (nástavby, vložky), odpadají náklady na izolační vložky a zásypy a lepší tvařitelnost.

Nevýhodou neuklidněné oceli je značná chem. nehomogenita, větší sklon ke stárnutí (vyšší obsah kyslíku, dusíku, není-li zbytkový Al), nelze vyrábět vývalky málo pretvářené, u nichž pak nedojde ke svaření dutin ingotu.

Polouklidněná ocel má výhody ocele neuklidněné a navíc lepší chem. homogenitu a nižší sklon ke stárnutí.

4.4.6. Porovnání lití horem a spodem.

Lití horem

Výhody: jednoduchá lící souprava, malá spotřeba žáruvzdorného materiálu, tím i málo exogenních vměstků. Lití při nižší teplotě, kokila se plní stále stejně teplou ocelí.

Nevýhody: lze odlévat jen jeden, max. 4 ingoty současně. Povrch je horší a musí se čistit. Nelze sledovat hladinu oceli v kokile.

Lití spodem

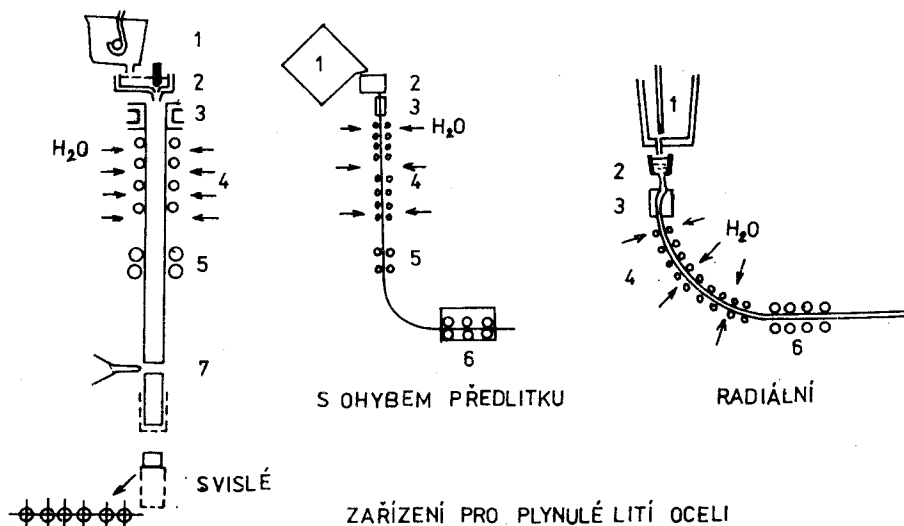
Výhody: možnost odlévat mnoho ingotů současně (i 60). Lepší povrch ingotu než při lití horem. Nepatrná povrchová úprava. Stoupající hladina v kokile je přístupná.

Nevýhody: složitá, velká a pracná odlévací souprava. Spotřeba šamotu velká, možnost znečistění oceli exogenními vměstků. Vyšší teplota lití. Ve spodu kokily je krystalizace stále rušena přítokem oceli. Ztráty oceli ztuhlé v nálevce a rozvodných kanálech ("kořeny", "kosti" - až 10 %).

4.4.7. Plynulé odlévání (kontilití).

Odlévání do kokil neumožňuje podstatné další zvyšování produktivity a automatizace. Proto se od r. 1943 začalo zavádět plynulé lití oceli podle principů použitých v metalurgii neželezných kovů. Lití oceli však znamenalo nové problémy, plynoucí z vysoké teploty tuhnutí, z vysokého tepelného obsahu, z nižší tepelné vodivosti roztavené oceli, z větší kapacity výrobních jednotek aj. K prudkému rozvoji tohoto perspektivního postupu došlo asi v r.1965.

Prvá a stále ještě budovaná zařízení pro plynulé odlévání (ZPO) oceli jsou ve svislém (vertikálním) provedení, kde slítek během celé svislé dráhy není ohýbán. Zařízení se skládá z mezipánve (2), krystalizátoru (3), sekundárního chlazení (4) s vodícími válečky (4), z tažných válců (5) a z dělicího ústrojí (7).



Obr. 4.52.

Ocel dopravená z ocelárny ve sklopné nebo odlévací pánvi se potom regulovaně vpouští do mezipánve. Ta přivádí potřebné množství oceli do krystalizátoru, rozděljuje ji do více proudů, snižuje energii dopadu oceli do krystalizátoru a zachycuje ještě stržené vměstky.

Důležitou částí "kontilití" je měděný krystalizátor, vodou chlazený, s vnitřním příčným průřezem dle žádaného profilu předlitku. V něm probíhá částečné tuhnutí licí kůry. Ochlazováním vznikne vzduchová mezera mezi kůrou a stěnou krystalizátoru. Předlitek je nepřetržitě vytahován z krystalizátoru a napomáhá tomu i oscilační pohyb krystalizátoru ve svislém směru; předchází se jím i vzniku příčných trhlin v kůře.

Krystalizátor je uvnitř na pracovní ploše mazán olejem.

Z krystalizátoru je částečně ztuhlý předlitek vytahován do pásma sekundárního chlazení s vodní sprchou, kde je veden soustavou válečků. Zde se dokončuje ztuhnutí tekutého jádra slitku. Ochlazovací rychlost rozhoduje o kvalitě oceli, např. o porovitosti, dutinách, segregaci, jemnozrnnosti struktury, nebo o pnutí, trhlinách apod.

Z pásma chlazení postupuje předlitek do tažných válců, určujících licí rychlost.

Následuje dělení předlitku řezacím hořákem $O_2 - C_2H_2$ nebo tlakovými nůžkami.

Pomocným zařízením je zátkový mechanismus, který tvoří dno krystalizátoru při zahájení lití.

Novější systém kontilití je zařízení s ohybem ztuhlého předlitku za tažným ústrojím před dělicím ústrojím, který nepotřebuje tak vysokou nosnou konstrukci a současně i hloubku pod úrovní ocelárny.

Nejvýhodnější v tom směru jsou radiální zařízení kontilití, u nichž je předlitek zakřivován již v krystalizátoru. Nevýhodou zde je nutnost rovnacího ústrojí (Obr. 4.52. - 6).

Plynulé odlévání přináší proti ingotovému řadu výhod. Větší výtěžek oceli (cca 10 %), nepotřebuje náklady na kokilový park, na jeho opotřebení, údržbu, k tomu potřebné prostory, fyzicky náročné skládání a rozebírání licích soustav, dále nepotřebuje hlubinné pece ani hrubou válcovací trať; časové zkrácení, vyšší produktivita práce, menší spotřeba paliva, menší potřebná plocha, vyšší chem. homogenita předlitku, rovnoměrnější mechanické vlastnosti vývalku, možnost odlévat předlitky tvarované v příčném průřezu, zlepší pracovní prostředí a bezpečnost práce.

Další výhodou je možnost automatizace, při těsné vazbě na ocelářský agregát a válcovnu.

Pro roční objem odlité oceli vychází proti kokilovému lití i nižší náklady na 1 t oceli a to nejen při vysokých objemech výroby, ale i při malých (miniocelárny).

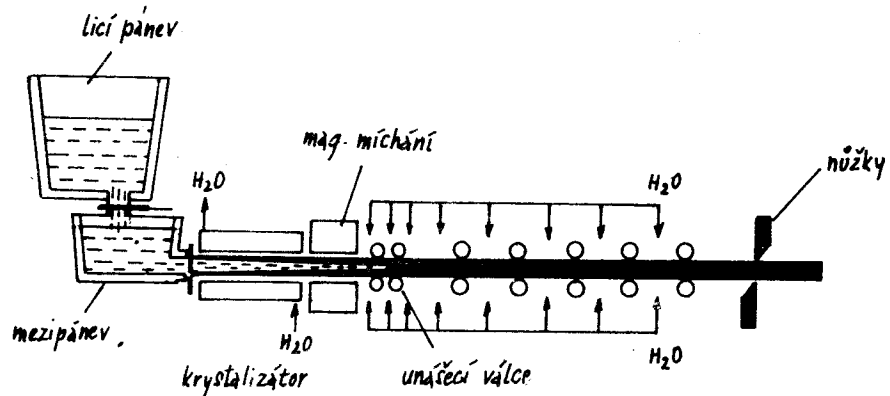
Vývoj technologie i zařízení plynulého lití dále pokračuje. Odlévají se průřezy čtvercové, obdélníkové, kruhové, kruhové duté, bramové předlitky (až 2000 x x 300 mm).

Novou úpravou vertikálního ZPO je rotační odstředivé kontilití pro kruhové slitky (do ϕ 300 mm). Vytahovací jednotka, vodící válce i krystalizátor rotují kolem osy kontislitku, takže třením se přenáší rotace na slitek. Příznivé a symetrické ochlazování, lepší kontakt kovu s krystalizátorem, pravidelné rozdělení maziva,

šroubovitý postup tekutého kovu způsobují rovnoměrné rozdělení kovu, shromažďování strusky a vměstků v klidném středu menisku, odkud se občas odstraňují. Rotace a šikmý vtok oceli umožňuje vyplouvání vměstků a brání tvorbě trhlin.

Struktura slitku je jemnozrná, povrch kvalitní, bez otlaků od vibrace krystalizátoru. Slitky lze přímo válcovat bez úpravy.

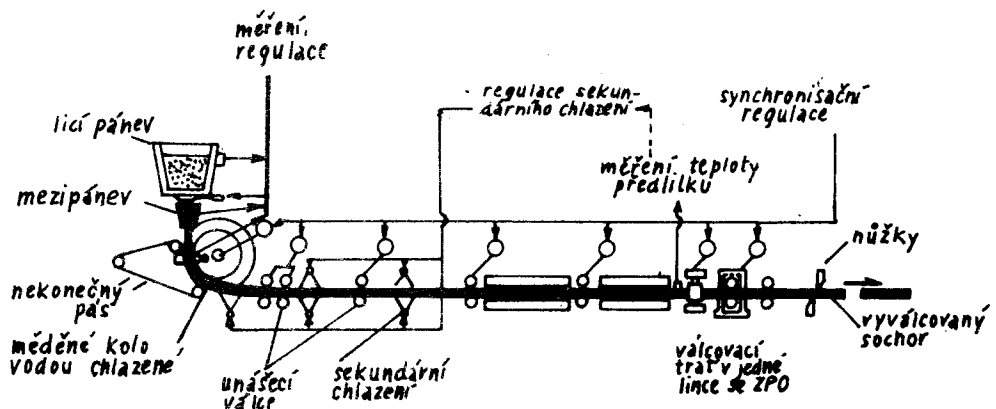
V současné době se zavádí horizontální zařízení pro plynulé odlévání oceli (HZPO), jehož princip ukazuje obr. 4.53. Má následující výhody: nízkou výšku, nedochází k oxidaci lícího proudu, nedochází k ohybu slitku, lze lépe automatizovat a investiční náklady jsou nižší. Vlivem elmagetického míchání se získá homogenní slitek, proti ingotům má podstatně vyšší čistotu.



Horizontální ZPO

Obr. 4.53.

Na odlišném principu "kolo - pás" pracuje nově rotační ZPO s vysokou lící rychlostí 50 t/h, které je spojeno s tvářením.



Rotační ZPO

Obr. 4.54.

Životnost chlazeného žlábkového Cu-kola je vysoká. Ocelový pás o síle 2,6 mm z norm.uhlíkové ocele vydrží vlivem intenzivního chlazení 100 hodin. Jeho maximál.

teplota je 300 °C. Lichoběžníkový předlitek opouští lící kolo s kúrou jen 20 mm a proto nedochází ke vzniku vnitřních trhlin. Předlitek je plynule tvářen na kvadrat 130/130 mm. Celý proces je automatizován a řízen počítačem. K₀kila je mazána řepkovým olejem. Kvalita slitku je stejná jako u jiných ZPO. Předností technologie pro přímé přetváření plynule odlitých předliteků je především využití tepelného obsahu předlitku, úspora materiálu, pracovních sil a energie.

4.5. Tváření oceli.

Po odlití vyrobené oceli následuje pro vyvolání trvalé deformace tváření oceli na žádaný tvar, kdy se dosáhne přemístění materiálu beze změny objemu a bez porušení.

Napětí vyvolané vnějšími silami musí být větší než mez kluzu a menší než pevnost. Tváření se provádí: a) rázy - kování, ražení (buchary, lisy)

b) působením klidných sil - válcování, lisování, tažení (válcovací tratě, lisy).

Dle teploty tváření: a) za studena - pod rekrytalizační teplotu materiálu u oceli < 700 °C, ocel zpevňuje, snižuje tážnost

b) za tepla - nad teplotu rekrytalizace u oceli 900 - 1300 °C, zlepšuje se houževnatost, tážnost a zjemňuje zrno.

Největší objem oceli se zpracuje válcováním asi 80 %, zbytek pak jde na odlitky, lisování, kování, tažení aj.(obr.1).

Kování rozeznáváme

a) volné - údery nebo tlakem, materiál se může bez omezení rozšiřovat

b) zápuštkové - materiál je vtlačován údery či tlakem do kovové formy "zápušky". Výrobní cena je často značně vysoká, takže tento způsob se hodí jen pro seriovou výrobu.

Válcováním se materiál rozšiřuje, ale především prodlužuje. Provádí se na válcovací stolici. Válcce jsou buď hladké (na plechy, pásy) nebo kalibrované (na profilové železo). Válcovací stolice se stavějí do tzv. tratí, které se dělí na:

- | | | |
|--------------|----------------------------|-------------------------------|
| a) hrubé | b) střední | c) jemné |
| a) přípravné | b) předválcové (sochorové) | c) dohotovující (dokončující) |

Bloky (z bloomingu) kruhového nebo čtvercového průřezu o straně 14 - 35 cm se vyválcují na sochory o straně 5 - 13 cm.

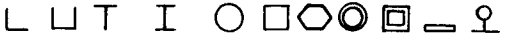
Bramy (ze slabbingu) dávají vývalek, ploštiny obdélníkového průřezu (6x180, až 30x300 mm).

Na válcovací trati

a) hrubé se vyrábí profily nad 60 mm průřezu

b) střední - profily ve velikosti 30 - 60 mm

c) jemné - pásy, tyče pod 30 mm průřezu.

Tváření ingotu - slitku - rázy: kování	$\left\{ \begin{array}{l} \text{volné} \\ \text{ražení} \end{array} \right.$	
		zápustkové (serie)
	- působením klidných sil: lisování	
		tažení
		<u>válcování</u> - 80 % oceli
-I-	$\left\{ \begin{array}{l} \text{za studena, } 700 \text{ } ^\circ\text{C} - \text{ pod rekrystalizační teplotou oceli} \\ \text{za tepla, } 900-1300 \text{ } ^\circ\text{C} - \text{ nad} \end{array} \right.$	-"- -"- -"-
Válcovací tratě		blooming - bloky ϕ 14 - 35 cm \rightarrow sochory ϕ 5-13 cm \rightarrow vývalky slabbing - bramy 13x20cm, - 20x90 cm — ploštiny 6x180 mm, - - 30x300 mm
Válcovací tratě	$\left\{ \begin{array}{l} \text{hrubé } \phi \text{ válců } 50 \times 70 \text{ cm} \\ \text{střední} \\ \text{jemné} \end{array} \right.$	- rozměr vývalků - nad 6 cm  - rozměr vývalků - 3 - 5 cm - rozměr vývalků - pod 3 cm

4.6. Výroba litiny.

Litiny jsou slitiny železa s vyšším obsahem uhlíku nad 2 %. Nad touto koncentrací jsou ve struktuře samostatné křehké, netvárné fáze, cementit, grafit, jako složky eutektika, které prakticky neumožňují tváření.

Litiny se vyrábí přetavováním slévárenského surového železa s vratným materiálem ze sléváren (nálitky, vtoky, odpad) a s přísadou odpadové oceli, kterou se upravuje potřebné složení vsázky. Jako palivo se používá slévárenský koks. Litiny se taví nejčastěji v šachtové peci - v kuplovně, nebo v pecích elektrických, indukčních.

Hlavním představitelem litin je šedá litina. Obsahuje lupínkový grafit, který dává lomu barvu světle až tmavě šedou. Šedá litina s lupínkovým grafitem se dle způsobu výroby dělí na obyčejnou a očkovanou. Očkování přísadou Fe-Si do roztažené litiny ovlivní tvorbu pravidelných jemných lístků grafitu, které jsou pak příčinou zvýšené pevnosti.

Ve strojírenství připadá na odlitky asi 20 %, ostatní částí výrobků (80 %) jsou z oceli tvářené a mechanicky opracované (obr.1). Odlitky se převážně vyrábí z šedé litiny (80 %), pak z oceli na odlitky (15 %) a z temperované litiny (5 %).

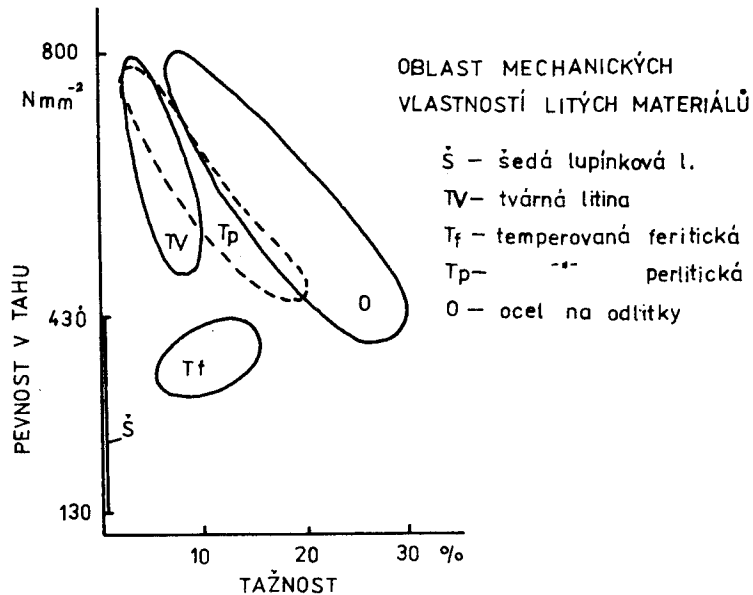
Jakostnější jsou litiny tvárné, v nichž je grafit vyloučen ve tvaru kulových zrn.

Litiny bílé obsahují uhlík ve formě cementitu, vlivem nižšího obsahu křemíku. Jsou tvrdé a křehké. Žiháním bílé podeutektické litiny se vyrábí litina temperovaná s menší tvrdostí a dobrou pevností i houževnatostí, vlivem jemně vyloučeného grafitu. Vhodnou ochlazovací rychlostí (formou) a složením litiny lze vyrobit litinu skořepovou, která tuhne v jádře průřezu šedě a na povrchu do určité hloubky bíle.

Zvláštní skupinu tvoří litiny legované, které dle druhu a obsahu přísad mají lom bílý nebo šedý. Obsah přísad bývá značně vysoký a ovlivňuje se jimi záruvzdor-

nost, korozivzdornost; nízkolegované litiny mají zlepšené vlastnosti mechanické, fyzikální nebo technologické.

Uvedené druhy litin mají široký rozsah pevnostních hodnot, jak ukazuje přehledný graf



Obr. 4.55.

Perlitická temperovaná litina a litina tvárná se pevností vyrovnají ocelolitně. Velikost a hmotnost odlitků z perlitické temperované litiny je však omezena do cca 50 kg, kdežto z tvárné litiny lze odlévat i mnohatunové odlitky. Nevýhodou všech litin (kromě oceli) je jejich špatná svařitelnost. Nejjednodušší výrobní technologii má šedá litina, pak následuje litina tvárná a temperovaná. Nejobtížnější je výroba odlitků z oceli.

4.6.1. Výroba odlitků z šedé litiny,

se provádí tavením v kuplovně a odléváním do forem.

Kuplovna (kupolní pec) je šachtová pec, (obr.11) vnitřního průměru 800-1200mm. Ocelový plášť, úzký vysoký válec, je vyložen šamotovou vyzdívkou. Ve spodní části jsou kolem dokola dmyšní otvory, jimiž se vhání do pece vzduch (vítr) potřebný na spalování koksu. Na dně pece je vypustný otvor pro tekutou litinu a nad ním (na opačné straně) otvor pro vypouštění strusky. Často se staví kuplovny s přípeční jámkou, ve které se hromadí kov i struska a mohou se dobře od sebe oddělit. Toto předpecí může být i pohyblivé, pojízdné, někdy i ohříváné.

Šachta bývá vysoká asi 5 m a ústí do plechového komína. V horní části má na straně zavážecí otvor. Plní se koksem a kovovou vsázkou (sur.železo, vratný odpad litiny, ocelový odpad). Spalováním koksu vzniká vysoká teplota potřebná k roztavení vsázky. Používá se také přehřátý vzduch na 300 - 500 °C (horkovzdušné kuplovny) jímž se dosahuje vyšší teploty roztavené litiny a snížení spotřeby drahého koksu. V kuplovně nastává pouze přetavování kovové vsázky, metalurgické procesy probíhají jen omezeně. Litina ve styku s koksem a plyny se trochu nauhličí, stoupne i trochu obsah síry, kdežto obsah Mn, Si klesá. Teplota litiny na žlábků při vypouštění je asi 1360 - 1420 °C.

Výkon pece se řídí jejím průměrem. Na 1 m² průřezu se vytaví asi 7 t litiny. Spotřeba koksu bývá 12 - 16 % hmotnosti vsázky kovu.

Do vsázky kromě železa a koksu se přidává také struskotvorná přísada, vápenc (4% hmotnosti železa), který se po vypálení slučuje s oxidy Mn, Si, Fe, s popelem koksu a se zbytky písku na slévarenském odpadu, na lehcetavitelnou strusku.

Složení šedé litiny bývá 3 - 3,5 % C, 1,6 - 3,6 % Si, 0,6 % Mn, 0,2 - 0,6 % P, 0,05 % S. Obsah uhlíku a křemíku a jejich vzájemný poměr nejvíce ovlivňuje vlastnosti a strukturu litiny.

Běžná šedá litina má pevnost v tahu 120 - 300 Nmm⁻². Je dobře obrobitelná, chemická odolnost není velká, povětrnostní odolnost je lepší než u oceli. Je křehká, nemá téměř žádnou tažnost. Litiny s pevností nad 300 Nmm⁻² se získávají očkovaním Fe-Si.

ČSN (421241) rozlišuje celkem 6 jakostí nelegované šedé litiny s lupínkovým grafitem, které se vzájemně liší mechanickými vlastnostmi. V materiálových listech je až dosud minimální pevnost v tahu udávána posledním dvojčíslím šestimístního označení v kp.mm⁻²: 422410, 422415, 422420 - 422435. První dvojčíslí (42) značí hutní skupinu materiálu, druhé dvojčíslí (24) značí šedou litinu, třetí dvojčíslí (10-35) označuje nejmenší požadovanou pevnost v tahu.

Šedá litina má vůči oceli malou pevnost, asi poloviční (200 Nmm⁻²). Zlepšení lze dosáhnout vytvořením čistě perlické struktury nebo zlepšením tvaru a rozdělení grafitu (očkování).

Očkovaná litina se vyrábí vnášením asi 0,5 % očkovaadel (Fe-Si, Fe-Si-Ca) do přehřáté roztavené litiny, vhodného složení a to buď na žlábek nebo do pánve. Dosažuje se pevnosti až 400 Nmm⁻².

4.6.2. Výroba odlitků z tvárné litiny.

Tvárná litina (modulární, se sferoidálním grafitem) má podstatně vyšší houževnatost i pevnost než šedá litina, což se dosahuje přísadou malého množství 0,2-0,6 % hořčíku, příp. ceru. Tím se grafit vylučuje v zrnité formě a zjemní se i zrna perlitu. Průměrné složení litiny bývá 3,6 % C, 0,6 % Mn, 2,7 % Si, 0,1 % P, 0,02 % S a 0,05 - 0,1 % Mg, příp. 0 - 3 % Ni.

Při výrobě se natavuje litina dostatečně teplá a do pánve se leguje hořčík nebo jeho slitina a pak se provede očkování s Fe-Si. Vzhledem k reakci Mg+FeS = MgS + Fe má být obsah síry ve vsázce nízký. Hořčík se dávkuje s ohledem na uvedenou reakci, na vypařování, na vyplouvání a na oxidaci v dostatečném množství vhodnými technologickými postupy. Pracuje se ponořováním příp. v inertním plynu, nebo ve vakuu.

Mechanické vlastnosti tvárné litiny lze dále zlepšit tepelným zpracováním: žháním k odstranění pnutí (600 - 650 °C) nebo žháním ke zlepšení tažnosti a houževnatosti (850 - 900 °C). Zušlechtním tvárné litiny (kalením a popouštěním) lze dosáhnout pevnosti až 800 Nmm⁻².

Tvárná litina je dnes důležitým konstrukčním materiálem. Hodí se tam, kde šedá litina svou pevností a křehkostí nevyhovuje a kde odlitky z ocelolitiny nelze použít pro jejich obtížnou výrobu. Odlévají se z ní i součásti, které dříve se vyráběly tvářením, jako klikové hřídele, ojnice, ozubená kola, oběžná kola čerpadel aj.

4.6.3. Výroba odlitků z temperované litiny.

Pro tuto výrobu se volí takové složení výchozí litiny, aby po odlití ztuhla bíle a při následném žhání ("temperování") se mohl cementit rozložit na grafit a ferit či perlit. Je třeba uvážit vliv všech prvků stabilizujících cementit. Přibližné složení je 2,5 - 3,3 % C, 0,6 - 1,3 % Si, 0,2 - 1,2 % Mn, 0,1 % S. Vyloučený "temperovaný uhlík" není pak lupínkového tvaru, ale tvoří zde kompaktní zrna. Takováto struktura zajišťuje vyšší pevnost i houževnatost, při dobré obrobitelnosti. Mechanickými vlastnostmi tvoří temperovaná litina přechod mezi ocelí na odlitky a šedou litinou. Nelze z ní však vyrábět velké odlitky (přes 30, maximálně 100 kg), protože používaná podeutektická litina má zhoršenou zabíhavost a větší smrštění.

Rozklad cementitu se provádí žháním při 900 - 1050 °C. V neutrálním prostředí se získá litina s černým lomem (grafit + ferit nebo grafit + perlit), v oxidačním prostředí (vzduch, Fe_3O_4) litina s bílým lomem, kde dojde k povrchovému či úplnému oduhličení.

Litina s černým lomem. Zde proběhne grafitizace, aniž se odstraní uhlík. Při prvním stadiu grafitizace (900 - 1050 °C) rozpadne se cementit na grafit a austenit. Rozpad podporuje vyšší teplota, nižší obsah uhlíku a větší obsah křemíku, ale jen do omezené výše. Vysokou teplotou vzniká nepříznivý členitý grafit, deformují se odlitky a více se opotřebí pec. Nízký uhlík zhorší slévateľnost bílé litiny a vysoký křemík způsobuje vylučování grafitu již při tuhnutí odlitku. Při druhém stadiu grafitizace se austenit rozpadá při teplotě perlitické přeměny buď při pomalém ochlazování na ferit a grafit (litina feritická) nebo při rychlejším ochlazování jen na perlit (litina perlitická). Rozpad je regulován i složením výchozí bílé litiny.

Celý cyklus - ohřev, žhání, chlazení - trvá při oxidačním oduhličovacím pochodu 60 - 120 hodin, při neutrálním pochodu, bez oduhličování (feritická nebo perlitická litina s černým lomem) také jen 12 - 20 hodin.

Výroba temperované litiny začíná natavením v kupolní peci, nebo v el. indukční peci a odlitím do forem. Odlitky se vyjmou, očistí a vloží buď volně do pece, nebo do hrnců, v nichž se zasypávají buď neutrálním zásypem (písek) nebo oxidačním (ruđa, okuje) a ty pak do pece. Dnes se stále častěji používají tunelové, průchozí pece s kontrolovanou atmosférou.

Žhání se provádí dle přesného teplotního programu.

Temperovaná litina se používá na drobné součástky s dobrou pevností a houževnatostí, které by bylo obtížné odlévat z oceli, nebo tvarovat obráběním. Jsou to součásti automobilů, zemědělských strojů, stavební kování, fitinky instalaterských potrubí aj.

4.7. Feroslitiny.

Feroslitiny, t.j. slitiny železa s jinými prvky se používají při výrobě oceli k desoxidaci a k legování kovů do oceli. Použití feroslitin místo čistých kovů je výhodnější, jelikož se lépe rozpouští v lázni oceli, lépe se v ní ponožují (nižší propal) a výrobně jsou lacinější. Při výrobě feroslitin se nejvíce uplatňuje el. energie, takže jejich výroba představuje hlavní část elektrometalurgie. Kromě el. obloukových pecí slouží k jejich výrobě i pochody metalotermické a z malé části výroba ve vysoké peci (Fe-Si, Fe-Mn).

Někdy se uplatňuje také pánvová metalurgie, vakuové způsoby výroby i prosté syntetické tavení v el.indukční peci (dražší komplexní desoxidovadla).

Výroba feroslitin souvisí s technickým rozvojem průmyslu, neboť podmiňuje výrobu čtených jakostních ocelí.

Surovinou pro výrobu feroslitin jsou přírodní rudy, rudné koncentráty a oxidy. Redukovadlem bývá uhlík a kovy s vyšší reaktivitou. K provedení redukce je zapotřebí vyšších teplot. Proto zdrojem tepla bývá el.proud, nebo kov s vysokou afinitou ke kyslíku, vyrobený zase elektrotermicky.

Při elektrotermické redukci kyslíkatých surovin uhlíkem mluvíme o karbotermickém pochodu. Při něm je velká spotřeba tepla, jednak pro tavení surovin, jednak pro dodání potřebné reakční energie pochodům endotermně probíhajícím; proto se provádí v el.pecích vysokého výkonu. Lze je provádět nepřetržitě nebo po šaržích odpichovým způsobem, pokud teplota tání vyráběné slitiny leží dostatečně nízko, aby umožňovala odpich kovu i strusky. U těžkotavitelné slitiny, kterou nelze vypustit tekutou, pracuje se způsobem blokovým.

Karbotermicky s odpichem se vyrábí:

Fe-Si : 30 - 98 % Si, Fe-Cr : 4 - 9 % C, Fe-Mn : 5 - 7 % C, FeNi, FeP, FeSiCr, FeSiMn, FeZrSi, CaSi, SiAl, FeAlSi, FeAlSiMn, aj.

Karbotermickým blokovým způsobem: FeW, SiC.

U některých kovů je jejich afinita k uhlíku značně velká. Při tavicím procesu pak vznikají slitiny s vysokým obsahem uhlíku.

Tyto uhlíkaté slitiny např. FeCr, lze po odpichu strusky rafinovat rudou a tak oduhličít až asi na 1 % C (FeCr - affiné).

Vyrábí-li se karbotermicky slitiny bohaté křemíkem, obsahují jen málo uhlíku, protože křemík velmi dobře vytlačuje uhlík. Tak pracuje pochod silikotermický, prováděný v el.obloukové peci. Zde se nataví ruda se struskotvornou přísadou (CaO) a pak se redukuje s FeSi nebo s Si, nebo se slitinami obsahujícími Si jako FeSiCr, FeSiMn aj.

Silikotermickou cestou se vyrábí hlavně FeCr, FeMn s nízkým obsahem uhlíku, který se prodává jako FeCr affiné a suraffiné (FeMn) o které je v ocelárnách spíše zájem. V některých zemích se vyrábí silikotermicky také FeNb, FeNbTa a FeV; tyto slitiny však mívají 4 - 20 % Si, neboť odstranění Si je u nich obtížné.

Tavení rudy struskotvornou přísadou probíhá pomocí el.proudu, kdežto reakce mezi oxidem kovu v této tavenině a křemíkem přidaným ve formě slitiny probíhá exotermicky. Tuto druhou část procesu lze tedy provádět mimo el.pec. Vznikají feroslitiny s nízkým obsahem uhlíku (do 0,01 % C) a strusky s malým obsahem oxidu vyráběného kovu (Perrinův pochod).

Při metalotermickém postupu probíhá redukce suroviny obsahující příslušný oxid, s kovy s větší reaktivitou např. Al, AlMg, AlCa, AlSi aj. Oxidací těchto kovů se uvolňuje značné množství tepla, umožňující tavbu bez dalšího tepelného zdroje. Po zapálení se směs, suroviny redukujícího kovu taví a redukuje ve velmi krátkém čase (10 - 30 minut).

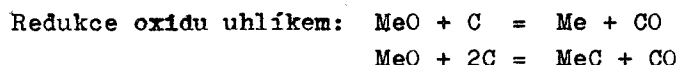
Metalotermickými pochody se vyrábí těžkotavitelné, nízkouhlikaté feroslitiny, příp. čisté legovací kovy. Pracuje se většinou blokovým způsobem, po šaržích. Po proběhlé reakci se někdy odpichuje struska nad regulem a někdy lze potom odpíchnout i kov. Většinou se nechává kov i struska utuhnout v peci a po ochlazení se uvolní stěny a mimo pec se kovový regulus oddělí od strusky a rozdrtí. Metalotermicky se vyrábí Mn, Cr, FeB, FeMo, FeNb, FeNbTa, FeTi (30 - 50 % Ti), FeV (40 - 90 % V) aj.

Výtěžek hlavního kovu feroslitin a tedy i průběh pochodu lze ovlivňovat zásahy do procesu:

1. změnou teploty dle charakteru reakce (-endo, -exoterm). Teplota ale ovlivňuje i životnost vyzdívky pece, spotřebu energie a vlastnosti strusky. Proto stanovený optimální teplotní režim nesmí sledovat jen rychlost fyzikálně chemických pochodů, ale přihlížet i k technicko-ekonomickým ukazatelům.
2. změnou složení strusky struskotvornými přísadami měnicími aktivitu některých složek a působícími i jako tavidla. Mění se tím i viskozita strusek, výrazně ovlivňující výtěžek i průběh redukce.
Důležitý je však i objem strusky, zvětšující se přísadami, takže se zvyšuje spotřeba tepla a může zvyšovat i ztráty redukovaného kovu.
3. změnou složení feroslitiny, hlavně snižováním obsahu základního kovu, při redukci stabilních oxidů. Tímto snížením se příznivě snižuje i celková hodnota volné entalpie systému.
4. změnou vnějšího tlaku, hlavně při tvorbě CO, který je odsáván.

Redukovadlem při výrobě feroslitin je nejčastěji uhlík, hliník a křemík.

Uhlík je časté a velmi ekonomické redukovadlo, tvoří však karbidy, které zůstávají ve feroslitině jako nežádoucí prvek, zejména pro výrobu nízkouhlikatých vysoce legovaných ocelí.



Snížení obsahu uhlíku lze dosáhnout

- a) přidáním křemíku do slitiny, kde v důsledku vysoké afinity křemíku ke kovům dojde k vytěsnění uhlíku z roztavené slitiny.
- b) v přítomnosti oxidů snížením vnějšího tlaku na hodnoty, kdy se karbidy stanou nestabilní. Produkt reakce CO se snadno odstraňuje z reakce, což má i kladný vliv na úplnost redukce a výtěžek kovu.

Redukce oxidů uhlíkem jsou redukce endotermní.

Křemík redukuje řadu oxidů úplně, pro další pak, jak vyplývá i ze změn volné entalpie reakce, není vhodný, neboť výsledné slitiny obsahují mnoho křemíku.

Redukce oxidů křemíkem jsou exotermické, ale reakční teplo nestačí zcela krýt energetické potřeby procesů.

Hliník je pro většinu oxidů vhodným redukovadlem a dochází zde k silné exotermní reakci, takže probíhá bez přívodu tepla z jiných zdrojů.

U stabilních oxidů se dosahuje však nižších výtěžků i nižší obsah hlavního kovu ve slitině.

Při výrobě feroslitin tvoří hlavní část zpracovacích nákladů spotřeba el.energie. El.pece používané pro výrobu feroslitin jsou otevřené, uzavřené, s otáčivou vanou i sklopné, převážně 3-fázové.

Pracují převážně za vysokých teplot, kterým musí být přizpůsobeny vyzdívkou, el.instalací a chlazením.

Na rozdíl od ocelářských pecí pracují zde

- a) pece se zakrytými oblouky, hořícími ve vsázce
- b) pece pracují nepřetržitě, na plný výkon trafa
- c) pece pracují j. otevřené, což usnadňuje obsluhování, ale el.zařízení je vystaveno vlivu horkých plynů, příp. až plamenů a jsou také zhoršeny pracovní podmínky
- d) nelze vsázku pozorovat během tavby, kontroluje se jen dle přístrojů, spotřeby materiálů, el.energie a množství vyrobené slitiny.

El. zařízení pro pece je podobné jako pro pece ocelářské.

Vyzdívka se volí dle vyráběné feroslitiny. Často jsou to uhlíkové bloky, někdy magnezit, izolační vrstvy šamotové. Většinou se chrání "garnisáží" - ztuhlou vrstvou roztažené suroviny a slitinou, která pak tvoří pracovní vyzdívku.

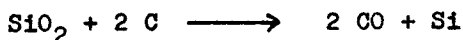
Rozměr nístěje pece je úměrný výkonu transformátoru. Specifický výkon pece bývá 470 - 530 kVA/m² plochy pudy. Proudová hustota v elektrodě činí 4 - 6 A/cm². Specifická spotřeba el.energie při výrobě oceli činí 500 - 900 kWh/t oceli, kdežto u feroslitin 4000 - 11000 kWh/t.

Průměrné specifické spotřeby el.energie při výrobě feroslitin:

Fe-Si 45 %	4,6 MWh/t
-.- 75 %	8,6 -"-
Si 98 %	13,0 -"-
SiMn	5,2 -"-
CaSi	14,0 -"-
FeMnC	3,5 -"-
FeMnSi	5,- -"-
FeMn afiné	6,- -"-
FeMn surafiné	8,- -"-
FeCrC	4,- -"-
FeCrC 2	7,5 -"-
FeCr afiné	10,- -"-
FeCr surafiné	13,- -"-
" " Perin.zp.	12,- -"-
FeSiCr - 50 % Si	5,5 -"-
" 30 % Si	3,6 -"-
" 18 % Si	3,1 -"-
FeW	9,6 -"-

Výroba ferosilicia

se provádí elektrotermicky v el.obloukové peci s příkony 7 - 24 MW. Železo se dodá ve formě odpadu; nesmí se použít litina, která obsahuje mnoho fosforu. Použije-li se do vsázky železná ruda, zvýší se spotřeba el.proudu. Redukce křemíku probíhá hlavně dle reakce



Současně se redukuje i vápník a fosfor, které znečišťují FeSi. Vzniklý fosfid způsobuje rozpad FeSi stejně jako karbid vápníku CaC_2 uvolňující vodou acetylen. Je-li současně přítomen Ca i P, způsobuje fosfid samozápalnost acetylenu.

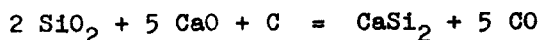
FeSi je řídce tekuté, na což musí pamatovat konstrukce pece.

Při výrobě trafoplechů je nutné FeSi s velmi nízkým obsahem vápníku a uhlíku. Výroba FeSi vyžaduje vysokou spotřebu el. energie, dle obsahu Si (45 - 90 %) činí 5 - 13 MWh/t.

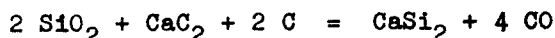
Výroba CaSi (FeCaSi).

Tento desoxidační prostředek se vyrábí s obsahem 33 % Ca a 63 % Si, který je přítomen jako disilicid vápníku (CaSi_2).

Slitina se vyrábí v el.redukční peci dvěma způsoby, jednak přímo redukcí CaO a SiO_2 z křemence a vápna:



jednak přes meziprodukt CaC_2 dle reakce



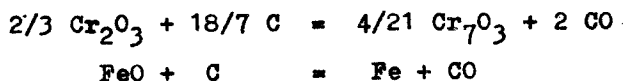
Obě reakce jsou endotermní. Kov je lehčí než struska, která je pod kovem, což stěžuje jejich oddělování. Spotřeba proudu činí asi 13 MWh/t, z čehož 3 MWh/t připadají na výrobu CaC_2 . Při vyšší teplotě těká až 20 % Si a ještě více Ca. Proto se musí pečlivě řídit tepelný režim pece. Vlhkostí se CaSi rozpadá, s čímž souvisí i obsah vodíku ve slitině. Je-li ve větších kouscích, obsahuje 10 - 20 ml/100 g, v menších (hrášek) 40 - 80 ml H_2 /100 g slitiny.

Výroba ferochromu (FeCr).

Dle obsahu uhlíku se rozeznávají tyto druhy FeCr:

uhlíkatý 4 - 8 % C, středněuhlíkatý 0,5 - 4 %, nízkouhlíkatý 0,02 - 0,5 % C. Speciální druhy obsahují až 0,010 - 0,002 % C. Obsah chromu bývá 60 - 70 % Cr.

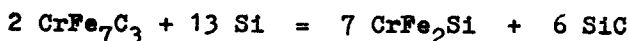
Surovinou pro výrobu FeCr je chromitová ruda ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), koks a vápno, vše s nízkým obsahem P, As, S. Struska má bod tání cca 1500 °C, FeCr až 1700 °C. Při redukci, probíhající dle reakce



se získá FeCr s 6 - 8 % C. Pak se stáhne struska a provede rafinace oxidační struskou z rudy a vápna, která zoxiduje uhlík, takže jeho obsah klesne na 1 - 2 % C. Spotřeba proudu stoupá cca na 8500 kWh/t, kdežto při redukci činí jen cca 4500kWh/t.

Silikotermickým pochodem se získává FeCr s 0,01 - 1 % C. Původní třístupňový postup používá tři el.obloukové pece, pozdější Perrinův jen dvě.

Třístupňový pochod. V prvé peci se redukuje uhlíkem koksu Cr-ruda, Cr-struska z vlastní rafinace a struskotvorné přísady. Získá se odvalová struska (2% Cr) a uhlíkatý FeCr. V druhé el.obloukové peci se tento FeCr - 6 % C taví s SiO₂ a koksem na FeCr 40 Si45, který se po odstání v pánvi odleje a drtí, nebo přímo granuluje do vody. FeCrSi (silikochrom) obsahuje pak 0,7 - 0,01 % C, dle obsahu Si (30 - 50 %). Toto snížení obsahu uhlíku je umožněno tvorbou karbidu křemíku SiC, který je ve slitině nerozpustný, a tvoří lehké vměstky vyplouvající na povrch. Tvoří se rozkladem komplexního karbidu ve FeCr vyredukovaným křemíkem.



Proto se vyrobený FeCrSi vypouští do dobře vyhřátých pánví, kde se nechá odstát 20 - 60 minut před odléváním nebo granulací.

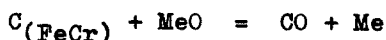
Ve třetí peci se nejdříve roztaví kvalitní Cr-ruda s vápnem a do vzniklé oxidační taveniny se vnáší granulovaný silichrom. Křemík se vyoxiduje exotermní reakcí do strusky a zůstává "bezuhlíkatý" FeCr (0,1 - 0,02 % C). Odpadající struska, bohatá chromem se zpracuje v první peci.

Perrinův 2-stupňový pochod využívá emulsní pánvové technologie, kde povrchová styková plocha dvou roztavených fází sléváných z výšky do jedné pánve je obrovská proti 3-stupňovému provedení a navíc rafinační reakce probíhá bez nebezpečí nauhličení z elektrod velmi rychle a téměř úplně. V jedné obloukové peci se uhlíkem vyredukuje FeCrSi, ve druhé se nataví rafinační struska z Cr-rudy a vápna. Obě taveniny se postupně nalijí z výšky do mísící pánve, kde dochází k důkladnému promíslení a přelévání se ještě vícekrát opakuje do další pánve. Teplota při tom vlivem exotermní reakce neklesá.

Struska pak obsahuje jen asi 1 % Cr₂O₃ a jelikož je bohatá na CaO, rozpadá se na prach, což umožňuje i snadné oddělení kovu ze strusky.

Pochod vyžaduje dobrou koordinaci tavebního výkonu obou pecí. Spotřeba proudu je asi 11 MWh/t.

Kombinovaný pochod karbotermický - vakuový produkuje nízkouhlíkatý sintrovaný ferochrom ozn. Simplex. V el.pecí se vyrobí uhlíkatý FeCr, odleje, drtí mech. a mísí se s oxidy např. Cr₂O₃ nebo SiO₂, nebo se FeCr přímo naoxiduje na povrchu. Pak se slisuje do briket. Množství kyslíku má odpovídat obsahu uhlíku ve FeCr. V tunelové peci se žihá při 1250 °C, ve vakuu (asi 1 Pa) několik dní. Proběhne oduhličení FeCr v pevné fázi



kdy CO je odsáván z pece. Obsah uhlíku klesne až na 0,010 - 0,007 %, hustota na 6, zatím co tavený FeCr má 7,3.

Vakuováním v tavenině s malým přídavkem oxidovadla se vyrábí vysoce čistý, odplyněný FeCr s obsahem uhlíku 0,002 - 0,010 %, ozn. ELC FeCr Supra. Veškeré příměsy se během vakuování z největší části odpaří. Obsahuje velmi málo plynů, asi 1ml H₂ a 0,03 % kyslíku. Tento FeCr je velmi houževnatý a těžko se po odlití drtí na menší kousky.

Výroba feromanganu provádí se jednak ve vysoké peci z bohatých čistých rud a drahého koksu, jednak v el.obloukové otevřené peci s ponořenými elektrodami z méně kvalitních surovin.

FeMn se rozlišuje dle obsahu uhlíku na uhlíkatý s 6 - 8 % C, středně uhlíkatý 0,5 - 1,0 % C a nízkouhlíkatý s méně než 0,5 % C, při obsahu 70 - 80 % Mn. O jakosti rozhoduje i obsah nečistot, fosforu a síry, případně i obsah Si při výrobě neuklidněných ocelí.

Surovinou pro výrobu FeMn je burel (MnO_2), železo se dodává jako odpad a redukovadlem je uhlík.

Obloukové pece se vyzdívají uhlíkovými bloky, při výrobě nízkouhlíkatého FeMn je vyzdívka magnezitová.

Ve vysoké peci se pracuje s tavidlem - CaO, což umožňuje uvolnit MnO pro redukci v rudách, kde je MnO vázán na křemičitany. Vyšší bazicita vsázky vyžaduje ale zvýšení teploty procesu.

Výroba FeMn bez tavidla se provádí s omezeným množstvím redukovadla, kdy Mn přechází ze 2/3 do uhlíkatého FeMn a z 1/3 do strusky, která pak slouží k výrobě silikomanganu s nízkým obsahem fosforu.

Fosforem více znečištěné Mn-rudy se zbavují fosforu jeho vyredukováním, malým množstvím uhlíku do slitiny Fe-Mn-P, která se oddělí od strusky představující vyčištěnou Mn-rudu; v ní zůstává 90 % Mn.

Pro výrobu středně a nízkouhlíkatých FeMn se vyrábí silikomangan (SiMn) cca 30 % Si, 65 % Mn s minimálním obsahem uhlíku a fosforu. Používá se také jako komplexní desoxidovadlo. Surovinou pro jeho výrobu je Mn-struska bez fosforu. Redukuje se v el. šachtových zakrytých pecích, nepřetržitým pochodem. Dosažení 30 % Si ve slitině vyžaduje vysokou teplotu, při které se již vypařuje Mn. Vyšší vrstva vsázky a hluboce ponořené elektrody zajišťují zpětnou kondenzaci Mn-par.

Nízký obsah uhlíku (0,05 %) je zajišťován obsahem 30 % Si. Kov odpíchnutý do pánve se nechá až 60 min odstát pro vyplouvání SiC, pak se odlévá do kokil.

Výroba FeMn s nižšími obsahy uhlíku se provádí redukcí Mn-rudy křemíkem silikomanganu. Přidává se vápno na bazicitu asi 1,2 ($CaO:SiO_2$), aby vázalo vznikající SiO_2 , který by se jinak slučoval s vyzdívkou MgO a jinak s MnO na křemičitan obtížně redukovatelný.

Výroba nízkouhlíkatého FeMn rafinací uhlíkatého FeMn rudou není schůdná, protože oduhlíčení oxidací je možné jen při vyšších teplotách (1700 °C), kdy by docházelo k intenzivnímu vypařování Mn.

Výroba ferovanadu (FeV).

Bohatší suroviny se zpracovávají po alkalickém pražení hydrometalurgicky na vanadičnan sodný, který se vylouží vodou, roztok vyčistí a srážením s kyselinou solnou nebo sírovou za varu se získá hydratovaný V_2O_5 a žiháním bezvodý.

Nejběžnější surovinou pro výrobu FeV jsou Fe-rudy, magnetity, titanomagnetity obsahující vanad. Ve vysoké peci je vanad redukovan a přechází do surového železa. Při zkouškování je vanad zpět oxidován, přechází do strusky a z části do poléťavého prachu hned v počátečních fázích konvertorového pochodu. Struska se vrací do vysoké pece a po jejím pbohacení se zpracovává alkalickým pražením a dále hydrometalurgicky na technický V_2O_5 .

FeV se vyrábí z techn. V_2O_5 a železných třísek aluminotermicky nebo elektrottermicky. Poněvadž při aluminotermii zůstává jisté množství vanadu ve strusce, pracuje se přímo v el.obloukové peci, v níž se nechá proběhnout Al-reakce a potom se

tavenina dále ohřívá el.proudem, s malou přísadou Al, aby se vyredukoval i zbylý vanad ze strusky.

Elektrotermicky se vyrábí FeV z V_2O_5 redukcí křemíkem (FeSi75) za přítomnosti vápna a kazivce. Aby nevznikaly těžkotavitelné nižší oxidy vanadu, je pec konstruována tak, aby se surovina mohla vnášet přímo do oblasti nejvyšších teplot, pod el. oblouk, kde je V_2O_5 hned redukován na kov.

Proces je veden ve dvou periodách - redukční a rafinační. Do roztaveného ocelového odpadu se vsazuje V_2O_5 , rafinační struska, vápno a FeSi v přebytku. Chudá vanad.struska se stahuje. Tavenina FeV obsahuje až 15 % Si a také Al. Rafinuje se přísadou nové dávky V_2O_5 a vápna (pro SiO_2). Získá se FeV 45 - 50%-ní. Rafinační struska (10 % V) se vrací zpět do první periody.

Výroba ferowolframu (FeW).

Výchozí surovinou jsou koncentráty wolframitu $(FeMn)WO_4$, příp. sheelitu $(CaWO_4)$ z rud obsahujících asi 1 % WO_3 .

Výroba i použití W je ztíženo jeho vysokou hustotou (19,3) a bodem tání ($3377^\circ C$). Ještě 50%ní FeW má teplotu $2000^\circ C$.

FeW se vyrábí v el.obloukové peci s uhlíkovou vyzdívkou, která se pokrývá garnisáží z vsázky a FeW. Wolframový koncentrát se redukuje dřevěným uhlím nebo drce-ným koksem, přidávají se struskotvorné přísady - u wolframitu vápno, u sheelitu křemen.

Vlivem vysoké koncentrace WO_3 ve strusce (30 %) v horních vrstvách bloku, které jsou v těstovitém stavu, probíhá oxidace Si, Mn, C a současně obsah W v kovu stoupá. Během tavby je těstovitý FeW vybírán malými žel.lžicemi.

Struska je po oxidačním období redukována přísadou FeSi a CaSi na obsah 0,2 % WO_3 a pak se vypouští. Pracuje se nepřetržitým způsobem v peci s otevřenou sazebnou. FeW obsahuje 60 - 70 % W.

Bohatší FeW (80 %) nelze již lžičkovat a pracuje se "na blok", jen struska se vypouští. Blok roste napékáním slitiny z řady vsázek a je z pece vyjmut po jejím ochlazení a rozebrání.

Až 85 % FeW lze také vyrábět aluminotermicky z koncentrátu, hliníkové krupice, ferosilicia a tavidla. Obsahuje nepatrně uhlíku, zato však více hliníku a struskových vměstků.

Výroba feromolybdenu.

Surovinou je molybdenit (MoS_2), který se těží již při obsahu 0,5 % v rudě. Flo-tační koncentrát (50 % Mo) se praží na MoO_3 asi při $600^\circ C$. Teplota se volí s ohle-dem na složení rudy tak, aby výpražek na povrchu zrn neslinoval a neslepoval se, což by bránilo dokonalému odpražení síry, aby se dále rozkládaly vznikající sírany a teplota při tom se nezvyšovala až k sublimaci MoO_3 . Pro ocelářské účely má mít FeMo minimální obsah síry. Často se MoO_3 čistí sublimací.

FeMo se vyrábí mimopecním způsobem silikotermicky z výpražku, Fe-rudy nebo o-kují, ocelových třísek pomocí FeSi 75 a Al-krupice. Přídavek Al zvyšuje teplotu po-chodu, čímž⁹ snižuje viskozita strusky a FeMo v ní nezůstává. Složení strusky se upra-vuje také vápnem nebo kazivcem. Po ustání (3/4 hod) se sleje struska a FeMo se ne-chá ztuhnout jako blok (60 % Mo, 0,5 % Si, 0,08 % C, 0,04 % P, 0,08 % S, 0,5 % Cu).

S ohledem na ztráty Mo při výrobě vysokoprocenních FeMo, se vyrábí FeMo max. s 60 - 70 % Mo. Mo lze do ocelí legovat také ve formě briket z MoO_3 nebo CaMoO_4 , neboť tyto sloučeniny se v roztavené oceli snadno železem redukují. Z termodynamického hlediska je MoO_3 méně stabilní než oxidy železa. Podobné možnosti jsou při legování ocelí niklem.

Výroba ferotitanu (FeTi).

Vychází z ilmenitu (FeO.TiO_2), z kterého se při 1000 °C odpraží síra a zoxiduje FeO na Fe_3O_4 , což příznivě ovlivní i tepelnou bilanci následného aluminotermického pochodu. Ztráty ve strusce se snižují závěrečnou dávkou termitové směsi ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$). Vznikající železo a ohřátí strusky uvolňují kapky FeTi ze strusky do kovu. Redukci lze také provádět v el.obloukové peci s možností závěrečného ohřevu pro ztekucení strusky, případně pro použití FeSi. FeTi má až 45 % Ti, do 6%Al a max. 0,1 % C i P.

Kromě uvedených feroslitin se vyrábí ještě celá řada méně používaných slitin s prvky pro speciální účely jako FeZr, FeNb, FeTa, FeB, FeP, dále dusíkem nasycené feroslitiny, ale také slitiny odplyněné.

Jelikož vyšší obsah plynů, hlavně vodíku v oceli zhoršuje kvalitu, je vypracována řada postupů na odplynění oceli. Jelikož feroslitiny obsahují daleko vyšší obsahy plynů než ocel, žádají ocelárny dnes feroslitiny odplyněné. Byly proto podstatně zlepšeny výrobní postupy a zavádí se i vakuové zpracování.

Novou úpravou jsou i exotermické feroslitiny, které jsou rozemleté smíšený s exosměsí a zbriketovány nebo plněny do plechovek. Při rozpouštění v oceli se vyvíjí teplo, brání ochlazování a umožní legovat ocel v pánvi i větším množstvím feroslitin.

Podobnými výrobky jsou "same se redukující kovy". Je to směs oxidu přísadového kovu s ferosiliciem, které po vnesení do tekuté oceli vyredukuje z oxidu kov. Vyrábí se "Selfreducing vanadium" a "Selfreducing tungsten" (W).

Výhodnou úpravou feroslitin, zajišťující větší přesnost v legování, využití legur, urychlení manipulace i lepší evidenci zásob, je expedice feroslitin ve tvaru briket nebo bloků o přesné váze, nebo předdrcené do tuhých sáčků. Každý druh má jiný tvar, příp. barvu, aby se předešlo záměně.

Úspory energie v hutních závodech.

Dnešní energetická situace vyžaduje racionalizaci v používání energie. V železárnách existuje řada možností pro lepší využití energie, zejména tepelné, a to:

1. Výhodné je již primárně řešit opatření k využívání odpadní energie k výrobě páry a elektřiny, než dělat později opatření ke snížení dodávané energie.
2. Využívání tlaku kychtového plynu ve spalovacích nízkotlakých turbinách.
3. Předehřívání spalovacího vzduchu pro Cowperův ohříváč vzduchu.
4. Využívání tepla spalin z Cowperu.
5. Suché hašení koksu inertním plynem, který pak ohřátý slouží k výrobě páry a elektřiny.
6. Využití tepla aglomerátu a tavenin strusek.
7. Využití energie plynu z kyslíkových konvertorů. Plyny jsou horké a bohaté na CO. Jejich teplem se vyrábí pára a CO se spaluje pod parními kotly nebo se jímá k topným účelům. Kalorická hodnota plynu je 11300 kJ/m^3 . Získá se ho $130 \text{ m}^3/\text{t oc}$.
8. Předehříváním pevné vsázky do kyslík.konvertoru by se mohl zvýšit podíl šrotu a tím by se odlehčily elektroocelárny.
9. Rozšiřováním plynulého odlévání.
10. Využitím tepla horkých vývalků pro výrobu páry.
11. Snížením spotřeby paliv v ohřívacích pecích
sázením horkého materiálu, přímé válcování odlitých materiálů, zlepšení přínosu tepla v peci, předehřívání plynu i vzduchu pro hořáky.
12. Zavádět plynulý pochod celé výroby.

5. Bezpečnost práce v hutních provozech.

Úkoly bezpečnosti práce stanoví zákon 65/61 o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci.

Za bezpečnost zaměstnanců odpovídají vždy pracovníci, kteří dávají k práci příkaz a kteří práci řídí. S předpisy musí být příslušní zaměstnanci prokazatelně seznámeni. Jsou předepsány ochranné pomůcky.

Pracující jsou povinni dodržovat bezpečnostní předpisy, oznamovat závady i účastnit se školení o bezpečnosti a podrobit se zkouškám a lékařským prohlídkám.

Nebezpečí popálení v hutích je značné. Časté je při styku žhavého železa s vodou. Vznikají parní exploze i exploze vodíkové, zejména při vyšší teplotě železa



a při styku s mokrou vsázkou (zmoklé, zmrzlé rudy) s nevysušenou pánví.

Časté popáleniny žhavým kovem jsou při odpichu při nalévání kovu do pece, při odlévání do kokil. Proti tomu jsou taviči chráněni ohnivzdorně impregnovaným oblekem, ušitým tak, aby kapky sklouzávaly a nemohly se nikde zachytit, dále kloboukem, přilbou, azbestovými rukavicemi aj.

K popálení dochází také šleháním plamenů ze sázecích otvorů pece, při přehřáté vsázce, bouřlivou uhlíkovou reakcí.

Plyny bývají příčinou otrav, explozí i popálení. Otravy způsobuje hlavně CO. Slučuje se rychle s krevním barvivem, které nestačí přijímat kyslík a tkáň se začne dusit. CO je li dskými smysly nezjistitelný. Již 0,08 % CO ve vzduchu způsobí po 2 hodinách smrt.

Každý hořlavý plyn ve směsi se vzduchem v určitém poměru vytváří třaskavou směs která exploduje ve styku s plamenem či jiskrou nebo po zahřátí na zápalnou teplotu. Proto se potrubí nejprve odvzdušňuje proplachem plynem.

Pec se před zapálením musí provětrat vzduchem. Pak se přiloží zapalovací plamen před hořák a pustí se plyn. Vždy nejprve oheň, pak plyn.

Při odstavování potrubí se uzavře přívod plynu, odplyní parou.

Vysušování nebo vytápění pece plynem vyžaduje dostatek vzduchu (na 1 m³ koks. plynu je třeba 4 m³ vzduchu), aby nenastávalo nedokonalé, selektivní spalování. Spalují se postupně uhlovodíky, metan, vodík a až nakonec CO.

Kyslík používaný k intenzifikaci výroby nesmí přijít do styku s mastnotou, neboť hrozí požár nebo i exploze. Nebezpečí je tím větší, čím je vyšší tlak a čistota kyslíku. Také oblek nesmí být nasycen větší koncentrací kyslíku, protože pak stačí jiskra, aby se oblek zapálil.

Zasažení elektrickým proudem se zabránuje izolací, zemnáním, nulováním, jističi, používáním malého napětí a dodržováním předpisů. Na el.zařízení se pracuje zásadně jen při vypnutém stavu, který je zajištěn uzamčeným vypínačem, inform.tabulkou a zkratovací soupravou.

Při zasažení el.proudem nutno postiženého rychle vyprostit a zavést umělé dýchání bez přerušování až do nabytí vědomí.

Doprava má v hutích značný podíl na úrazech. Nebezpečí zvětšuje vysoká hladi-

na hluku. Nebezpečí těžkých úrazů hrozí zejména v úzkých průjezdních profilech, z labilně naložených vozíků, na jeřábových drahách a pod zavěšenými břemeny. Dochází zde ke zhroupnutí břemene, zlomení slitku, k přimáčknutí pracovníka. Sunutí železničních souprav je v závodě dovoleno jen krokem (5 km/h). Rovněž dopravní pásy jsou zdrojem úrazů, nejsou-li bubny opatřeny kryty, pásy vypínacím lankem, výstražným signálem, podchody, sítěmi aj.

Prašnost některých pracovišť je zdraví škodlivá. Větší zrna způsobují záněty horních cest dýchacích. Menší zrna (0,005 mm) zaprášení plic. Křemenný prach způsobuje silikozu. 1 m³ vzduchu může mít max 10 mg prachu.

Vysoké teploty v hutních provozech nepříznivě působí na zdravotní stav. Při tělesné teplotě 38 °C jsou nutné odpočinkové přestávky. Ochlazování těla v horku se děje odpařováním potu. (1 l odebere 2433 kJ). Vodu ztracenou potem nutno tělu dodat nealkohol.nápoji. Onemocnění z vyšších teplot jsou úžeh a úpal. Ochrana proti konve. žnímu teplu je větrání, proti sálavému zástěny.

Rovněž záření a osvětlení může ohrozit bezpečnost pracujících.

Silnější ultrafialové záření obloukových pecí a el.svařeček způsobuje záněty očních spojivek a popálení pokožky. Příliš velká intenzita světelného záření způsobuje oslnění a tím i nebezpečí úrazů, hlavně v noci. 80 % pracovních informací dostáváme zrakem, proto se osvětlení má věnovat potřebná pozornost.

Bezpečnost práce je zajištěna také pořádkem a pracovní kázní. Třeba udržovat volné průchody a průjezdní profily, srovnaný materiál apod. Náležitou péčí je třeba věnovat i otázkám hygieny v šatnách a u pracovních obleků.

Společným zajištěním bezpečnostních a hygienických předpisů, pracovních vztahů a zlepšení kultury práce se zajistí bezpečná a zdravotně nezávadná práce.

L i t e r a t u r a :

- Zelikman-Voldman-Beljaevskaja: Teoria gydrometallurgičeskich processov, Moskva-Metallurgija 1975
- Jeljutin: Výroba feroslitin, SNTL Praha, 1963
- Voskobojnikov-Jedneral-Kudrin-Jakušev: Obščaja metallurgija, Moskva 1973
- Alcock: Principles of pyrometallurgy, London 1976
- Rosenquist: Principles of extractive Metallurgy, N.Y. 1974
- Habashi: Principles of extractive Metallurgy, Vol.2, London 1970
- Tafel: Lehrbuch der Metallhüttenkunde I-III, Leipzig 1951
- Chvojka-Pedlík-Bartoň-Havrlík: Výroba NEkovů, SNTL Praha 1982
- Skála a kol.: Výroba oceli, VŠB Ostrava 1973
- Bohuš a kol.: Mimopecní rafinace oceli, SNTL Praha 1968
- Pluhař-Karitta: Strojírenské materiály, SNTL Praha 1977
- Píšek-Jeníček: Nauka o materiálech, III - 1, N.ČSAV Praha 1962
- Píšek-Jeníček: Nauka o materiálech, III - 2, N.ČSAV Praha 1962
- Quadrat-Regner: Základy metalurgie kovů, Práce 1950
- Quadrat: Základy metalurgie železa, SNTL 1953
- Schreiter: Seltene Metalle I-III, Leipzig 1962
- Beránek: Metalurgie technicky vzácných kovů, SNTL Praha 1967
- Ward: And Introduction the Physical Chemistry of Iron and Steel Making, London
- Jedneral, Elektrometallurgie ocele a feroslitin, Alfa Bratislava, 1981 1962

Časopisy: Hutnické listy

Hutník

Stahl u. Eisen

Journal of Metals, N.Y.

Cvetnaja metallurgija

Stal'

Cvetnyje Metally

O b s a h

	str.
0 Předmluva	2
Úvod	3
1. Surovinové zdroje	6
1.1. Úprava rud	8
1.1.1. Drcení a mletí	9
1.1.1.1. Drtiče	10
1.1.1.2. Mlýny	11
1.1.2. Třídění - Rozdružování	12
1.1.2.1. Fyzikální způsoby rozdružování	14
1.1.2.2. Fyzikálně-chemické způsoby rozdružování	16
1.1.2.3. Chemické způsoby rozdružování	18
1.1.3. Zkusování materiálu	18
2. Zásady výroby kovů	21
2.1. Pyrometalurgické pochody	24
2.1.1. Pražné pochody	24
2.1.1.1. Oxidační a sulfatační pražení	25
2.1.1.2. Chloridové a chlorační pražení	29
2.1.1.3. Redukční pražení	30
2.1.2. Termické rozklady sloučenin	31
2.1.2.1. Kalcinace	32
2.1.2.2. Rozklad síranů	33
2.1.3. Redukční pochody	34
2.1.3.1. Redukce kovových oxidů	34
2.1.3.1.1. Redukce oxidem uhelnatým a uhlíkem	34
2.1.3.1.2. Redukce vodíkem	36
2.1.3.1.3. Metalotermická redukce	37
2.1.3.2. Redukce kovových halogenů	39
2.1.4. Tavení	40
2.1.4.1. Tavení na kamínek	41
2.1.4.2. Strusky	43
2.1.5. Elektrotermické pochody	47
2.1.5.1. Tavná elektrolýza	48
2.1.6. Jiné žárové pochody	49
2.1.6.1. Destilace	49
2.1.6.2. Odkuřování	51
2.1.7. Rafinace kovů	52
2.1.7.1. Pochody kov - struska	52
2.1.7.1.1. Žárová rafinace	52
2.1.7.1.2. Rafinace sírou	54
2.1.7.1.3. Rafinace tvorbou sloučenin	54
2.1.7.1.4. Rafinace syntetickými struskami	55

	str.
2.1.7.2. Pochody kov-kov, kov-plynná fáze	56
2.1.7.2.1. Vyecozování	56
2.1.7.2.2. Destilace	57
2.1.7.3. Elektrolytická rafinace	59
2.1.8. Pražící a hutnické pece	60
2.1.8.1. Průmyslové zařízení pro pražení	60
2.1.8.2. Hutnické pece	62
2.1.8.2.1. Palivové pece	62
2.1.8.2.2. Elektrické pece	67
2.2. Hydrometalurgické pochody	71
2.2.1. Obeoné zákonitosti hydrometalurgických pochodů	72
2.2.1.1. Termodynamika hydrometalurgických reakcí - - roztoky elektrolytů	72
2.2.1.2. Kinetika heterogenních reakcí	74
2.2.1.3. Principy elektrolytického vylučování kovů	78
2.2.2. Hlavní pochody při hydrometalurgické výrobě kovů	83
2.2.2.1. Drcení a mletí	85
2.2.2.2. Tepelné úpravy	85
2.2.2.3. Vyluhování	85
2.2.2.3.1. Produkty vyluhování	86
2.2.2.3.2. Technologické způsoby vyluhování	91
2.2.2.4. Oddělování kapalné a tuhé fáze	96
2.2.2.5. Zpracování výluhů - rafinace a dělení kovů	101
2.2.2.6. Získávání kovů z roztoků tepelným rozkladem	105
2.2.2.6.1. Srážení kovů z roztoků tepelným rozkladem	106
2.2.2.6.2. Sorpce kovů sorbenty	106
2.2.2.6.3. Srážení cementací	107
2.2.2.6.4. Srážení kovů elektrickým proudem	108
2.2.2.6.5. Získávání kovů krystalizací	110
2.2.2.6.6. Vylučování kovů z roztoků pod tlakem	111
2.3. Výroba vysoce čistých kovů	112
2.3.1. Stupeň čistoty kovů při jednotlivých způsobech výroby, ceny	113
2.4. Zpracování kovů	115
3. Technologie výroby jednotlivých neželezných kovů	120
3.1. Neželezné kovy vyráběné v ČSSR	126
3.1.1. Výroba mědi	127
3.1.1.2. Zárová výroba mědi	127
3.1.1.3. Výroba mědi mokrou cestou	134
3.1.1.4. Zpracování odpadů mědi a jejich slitin	135

	str.
3.1.2. Výroba olova	136
3.1.2.1. Výrobní způsoby a zařízení k výrobě surového olova	136
3.1.2.2. Rafinace surového olova	138
3.1.2.3. Zpracování kolektivních koncentrátů Zn-Pb	140
3.1.2.4. Zpracování olověných odpadů a meziproductů	140
3.1.3. Výroba niklu	142
3.1.3.1. Pyrometalurgická výroba niklu	142
3.1.3.2. Hydrometalurgická výroba niklu	148
3.1.4. Výroba hliníku	150
3.1.4.1. Výrobní způsoby a zařízení k výrobě	150
3.1.4.2. Výroba čistého oxidu hlinitého	150
3.1.4.3. Výroba hliníku elektrolýzou	156
3.1.4.4. Zpracování odpadů hliníku a hliníkových slitin	159
3.1.5. Antimon	159
3.1.5.1. Výrobní způsoby a zařízení k výrobě	160
3.1.6. Mangan	162
3.1.6.1. Výrobní způsoby	162
3.1.7. Vanad	163
3.1.7.1. Výrobní způsoby	163
3.1.8. Rtuť	164
3.1.8.1. Výrobní způsoby a zařízení	164
3.1.9. Ušlechtilé kovy	165
3.1.9.1. Stříbro	165
3.1.9.1.1. Výrobní způsoby	166
3.1.9.2. Zlato	168
3.1.9.2.1. Výrobní způsoby	168
3.1.9.3. Platina a platinové kovy	169
3.1.9.3.1. Výrobní způsoby	170
3.1.10. Křemík	171
3.2. Význačné neželezné kovy v CSSR nevyráběné	172
3.2.1. Zinek	172
3.2.1.1. Výrobní způsoby a zařízení k výrobě	172
3.2.1.2. Žárová výroba zinku	173
3.2.2. Cín	179
3.2.2.1. Výroba cínu z koncentrátů	180
3.2.2.2. Získávání cínu z odpadů	183
3.2.3. Wolfram	184
3.2.3.1. Výrobní způsoby	185
3.2.4. Hořčík	186
3.2.6. Titan	187
3.2.5.1. Výroba titanu	187
3.2.6. Zirkonium	190
3.2.6.1. Výroba zirkonia	190
3.2.7. Tantal a niob	192
3.2.7.1. Výroba tantalu a niobu	192

	str.
3.2.8. Germanium	194
3.2.8.1. Výroba germania	194
3.2.9. Čistý křemík	195
3.2.9.1. Výroba křemíku	195
3.2.10. Selen	196
3.2.10.1. Výroba selenu	196
3.2.11. Telur	197
3.2.11.1. Výroba teluru	197
3.2.12. Galium	197
3.2.12.1. Výroba galia	198
3.2.13. Indium	198
3.2.13.1. Výroba india	198
3.2.14. Talium	199
3.2.14.1. Výroba talia	199
3.2.15. Uran	200
3.2.15.1. Výroba uranu	200
3.2.16. Thorium	201
3.2.16.1. Výroba thoria	201
3.2.17. Rádium	201
3.2.17.1. Výroba rádia	202
3.3. Perspektivní směry ve výrobě neželezných kovů	203
3.3.1. Intenzifikace hutních pochodů	203
3.3.2. Snižování palivo-energetické náročnosti a využívání odpadního tepla	204
3.3.3. Komplexní využívání zpracovávaných surovin	205
3.3.4. Plynulé výrobní pochody a nové technologické směry ve výrobě neželezných kovů	205
4. Výroba technického železa	212
4.1. Vývoj železářství	212
4.2. Výroba surového železa	215
4.2.1. Suroviny pro vysokou pec	215
4.2.2. Příprava vysokopecní vsázky	218
4.2.3. Vysoká pec a pochody ve vysoké peci	220
4.2.3.1. Vysoká pec	220
4.2.3.2. Pochody ve vysoké peci	222
4.2.3.3. Provoz ve vysoké peci	228
4.2.3.4. Výrobky vysoké pece	229
4.2.4. Výroba mimo vysokou pec	231
4.2.4.1. Výroba surového železa v elektrických pecích	231
4.2.4.2. Výroba surového železa v nízkošachetní peci	232
4.2.4.3. Přímá výroba železa z rud mimo vysokou pec	233
4.2.5. Zpracování surového železa před zkujňováním	237
4.2.5.1. Odsíření a předzkujnění surového železa	237
4.2.5.2. Mísiče a surové železo	238

	str.
4.2.5.3. Přetavování tuhého surového železa	239
4.3. Výroba oceli	239
4.3.1. Fyzikální a chemické vlastnosti kovové a struskové kapalně fáze	239
4.3.2. Výroba oceli v konvertoru	248
4.3.2.1. Zkujňování v klasických konvertorech	248
4.3.2.2. Výroba oceli v kyslíkových konvertorech	253
4.3.2.3. Zkujňování fosfornatých želez kyslíkovým pochodem	258
4.3.3. Výroba oceli v martinských pecích	265
4.3.3.1. Martinská ocelárna	265
4.3.3.2. Regulace tepelného chodu pece	269
4.3.3.3. Suroviny pro výrobu ocele v SM-peci	271
4.3.3.4. Pracovní postup martinského pochodu	272
4.3.3.5. Reakce hlavních prvků při martinském pochodu	274
4.3.3.6. Odpadový pochod	275
4.3.3.7. Kyselý pochod	
4.3.4. Elektroocel	277
4.3.4.1. Pece k tavení oceli a litiny	277
4.3.4.2. Výroba oceli v středofrekvenčních a vysokofrekvenčních pecích	279
4.3.4.3. Obloukové elektrické pece	279
4.3.4.4. Výrobní pochody v el.obloukových pecích	284
4.3.5. Srovnání ocelářských pochodů a jejich další vývoj	290
4.3.6. Mimopecní rafinace oceli	291
4.3.6.1. Rafinace syntetickými struskami	291
4.3.6.2. Elektrostruskové přetavování oceli	292
4.3.6.3. Vakuové rafinační přetavování	292
4.3.6.4. Vakuové odlévání - vakuování v proudu	293
4.3.6.5. Vakuové zpracování s následným odléváním na vzduchu	294
4.3.6.6. Rafinace oceli inertními plyny	296
4.3.6.7. Vývoj pochodů mimopecní rafinace	297
4.4. Odlévání oceli	300
4.4.1. Vybavení odlévárny	300
4.4.2. Změny v oceli při odlévání	301
4.4.3. Odlévání uklidněné oceli	303
4.4.4. Odlévání neuklidněné oceli	303
4.4.5. Odlévání polouklidněné oceli	304
4.4.6. Porevnání lití horem a spodem	305
4.5. Tvářeni oceli	308
4.6. Výroba litiny	309
4.6.1. Výroba odlitků z šedé litiny	310
4.6.2. Výroba odlitků z tvárné litiny	311

	str.
4.6.3. Výroba odlitků z temperované litiny	312
4.7. Feroslitiny	313
Úspory energie v hutních závodech	321
5. Bezpečnost práce v hutních provozech	322
Přehled literatury	324
Obsah	325

Název	Technologie kovových materiálů
Autor	Ing. Miroslav Beránek, CSc., Ing. Jitka Šebková, CSc., Ing. Miroslav Pedlík
Vyšlo	v roce 1984
Stran	330
Obrázků	151
Náklad	217 výtisků
Vydavatel	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Určeno	pro posluchače chemické technologie
Vedoucí katedry	akademik Ladislav Kubíček
Povoleno	rektorátem VŠCHT v Praze dne 18.3.1983, č.j. 63/102/83/Ma
Vydání	první
Nakladatel	SNTL-Nakladatelství technické literatury n.p. Spálená 51, 113 02 Praha 1
Číslo publikace	440 - 33480
Do tisku	v lednu 1984
Tiskárna	SNTL-Nakladatelství technické literatury, Praha 1
AA/VA	32,89/33,32
Druh tisku	ofset-Tištěno z předloh dodaných SNTL
Cena	Kčs 24,00,- 103/23,823

Tato publikace neprošla redakční ani jazykovou úpravou
v redakci SNTL-Nakladatelství technické literatury.

05 - 050 - 84

17/33 Kčs 24,00