

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství



Úvod

do materiálových a recyklačních technologií

učební text pro předmět

Úvod do materiálových a recyklačních technologií

Monika Losertová

Ostrava 2017

Recenze: nebyla provedena
Jazyková korektura: nebyla provedena.

Název: Úvod do materiálových a recyklačních technologií
Autor: doc. Dr. Ing. Monika Losertová
Vydání: první, 2017
Počet stran: 55

Studijní materiály pro předmět *Úvod do materiálových a recyklačních technologií* pro bakalářské studijní program Materiálové technologie a recyklace na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství, VŠB-Technická univerzita Ostrava.

© 2017 Monika Losertová, VŠB-TU Ostrava

POKYNY KE STUDIU

Milí studenti,

Před sebou máte studijní opory pro předmět Úvod do materiálových a recyklačních technologií, zařazený do výuky v bakalářském studiu ve studijním programu Materiálové technologie a recyklace. Pročtěte si nejprve následující pokyny a rady, které Vám mohou usnadnit přístup ke studiu a učení látky.

Prerekvizity

Pro studium tohoto předmětu se předpokládají znalosti získané z přírodovědných předmětů na středních školách.

Cíle předmětu a výstupy z učení

Cílem výše jmenovaného předmětu je předat studentům všeobecné poznatky a základní znalosti o metalurgii neželezných kovů. Naučit studenty se orientovat v široké databázi materiálů na bázi neželezných kovů, obeznámit je s jejich zajímavými a preferovanými vlastnostmi a aplikacemi v různých odvětvích lidské činnosti. Předkládaný materiál si neklade vysoké nároky na pochopení textu, jde spíše o úvodní seznámení s danou problematikou, vysvětlení některých méně známých nebo zdánlivě nesrozumitelných pojmů a vytvoření představy o tom, jak široké a nezastupitelné uplatnění nacházejí neželezné kovy v moderním průmyslu, ať už se týká známějších kovů, jako je hliník, měď, titan, nebo exoticky znějících kovů jako jsou například skandium, samarium nebo neodym.

Co bude student umět

Po prostudování modulu by měl být student schopen na základě svých znalostí:

- orientovat se v klasifikaci neželezných kovů a jejich slitin,
- popsat suroviny pro přípravu neželezných kovů a největší světová naleziště,
- orientovat se v možnostech recyklačních technologií pro znovuzískávání neželezných kovů,
- určit základní předpoklady pro výběr procesů pyro-, hydro- nebo elektrometalurgie,
- vyjmenovat oblasti použití vybraných neželezných kovů a jejich slitin,
- nastínit perspektivy uplatnění materiálů na bázi neželezných kovů.

Pro koho je předmět určen

Předmět Úvod do materiálových a recyklačních technologií je zařazen do 1. ročníku bakalářského studia programu Materiálové technologie a recyklace, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného programu, pokud si chce rozšířit všeobecné znalosti o surovinových zdrojích, výrobě, recyklacích, vlastnostech a uplatnění neželezných kovů a jejich slitin.

Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:

Studijní opora se dělí na tři kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé a předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit. Kapitoly jsou děleny dále na číslované podkapitoly, jak je uvedeno dále v obsahu. Student by si měl kapitolu nejprve pročíst, aby si udělal představu o její náročnosti a o její náplni. Teprve potom by se měl vrátit k jednotlivým odstavcům a podkapitolám a podrobněji se jimi zabývat. V případě, že některým definicím, rovnicím nebo údajům neporozumí, doporučuje se mu buď dohledat podrobnější informace v literatuře za každou kapitolou, nebo se obrátit o radu či konzultaci na pedagoga zajišťujícího předmět v daném akademickém roce.

Způsob komunikace s vyučujícími

Studentovi kombinované formy studia bude během první přednášky nebo konzultace upřesněn způsob zakončení studia předmětu a povinný a doporučený učební text. Termíny konzultací v daném roce

budou vypsány a sděleny studentům e-mailem, samozřejmě má student právo požádat v případě nutnosti o mimořádný termín konzultace. Další pokyny budou upřesněny vždy na začátku semestru.

Před vlastní zkouškou z předmětu musí student prokázat minimální znalosti ze studia prostřednictvím absolvování zápočtového testu, jehož výsledky budou vyhodnoceny ještě týž den a bezprostředně mu sděleny (ústně nebo e-mailem).

Náplň přednášek a cvičení

Prezenční studium

Přehled Nž kovů- základní technické rozdělení, postavení v PSP, ekologické aspekty výroby a recyklací neželezných kovů, základní přehled technologických procesů výroby neželezných kovů- principiální rozdělení, charakteristické rozdíly v procesech pyro, hydro a elektrometalurgie, příklady aplikací technologií na běžně známé kovy, technologie pro zvyšování čistoty kovů a materiálů.

Významné vlastnosti vybraných kovů a slitin aj. materiálů na jejich bázi z hlediska jejich uplatnění v stavebním, leteckém, energetickém, automobilovém, jaderném, potravinářském, lékařském, sportovním, spotřebním a ostatním průmyslu, aplikace podle jednotlivých skupin kovů. Příklady materiálů, praktické ukázky, videosekvence. Srovnání cen vybraných kovů.

Náplň cvičení

Možnosti přípravy speciálních materiálů na bázi neželezných kovů, praktické ukázky experimentálních zařízení a připravených materiálů v laboratořích fakulty.

Kombinované studium

Přednáška v rozsahu 2 hodin

Přehled Nž kovů- základní technické rozdělení, postavení v PSP, významné vlastnosti základních kovů a slitin aj. materiálů na jejich bázi z hlediska jejich uplatnění v stavebním, leteckém, energetickém, automobilovém, jaderném, potravinářském, lékařském, sportovním, spotřebním a ostatním průmyslu, aplikace podle jednotlivých skupin kovů. Příklady materiálů, praktické ukázky, videosekvence. Srovnání cen vybraných kovů. Základní přehled technologických procesů výroby neželezných kovů- principiální rozdělení, charakteristické rozdíly v procesech pyro, hydro a elektrometalurgie, příklady aplikací technologií na běžně známé kovy, technologie pro zvyšování čistoty kovů a materiálů.

Náplň cvičení

– neprobíhají, zájemcům je možno po domluvě v rámci konzultací připravit exkurzi po laboratořích FMMI (pouze pro počet od 8-15 studentů).

(Možnosti přípravy speciálních materiálů na bázi neželezných kovů, praktické ukázky experimentálních zařízení a připravených materiálů v laboratořích fakulty.)

OBSAH**1 Úvod do metalurgie neželezných kovů**

- 1.1 Technické rozdělení prvků
- 1.2 Surovinové zdroje neželezných kovů
 - 1.2.1 Klasifikace rud a minerálů
 - 1.2.2 Úprava nerostných surovin
 - 1.2.3 Recyklace a úprava druhotných surovin

2 Výroba kovů

- 2.1 Přehled procesů při výrobě kovů
- 2.2 Čistota vyráběných kovů
- 2.3 Pyrometalurgie
- 2.4 Hydrometalurgické postupy při získávání kovů
- 2.5 Elektrometalurgie

3 Vlastnosti, slitiny a aplikace vybraných kovů

- 3.1 Těžké kovy
 - 3.1.1 Měď
 - 3.1.2 Nikl
 - 3.1.3 Olovo
 - 3.1.4 Zinek
 - 3.1.5 Rtuť
 - 3.1.6 Cín
- 3.2 Lehké kovy
 - 3.2.1 Hliník
 - 3.2.2 Hořčík
 - 3.2.3 Berylium
 - 3.2.4 Lithium
- 3.3 Ušlechtilé kovy
 - 3.3.1 Zlato
 - 3.3.2 Stříbro
 - 3.3.3 Platina
- 3.4 Vysokotavitelné kovy
 - 3.4.1 Titan
 - 3.4.2 Wolfram
 - 3.4.3 Molybden
 - 3.4.4 Tantal
- 3.5 Rozptýlené kovy a lantanoidy
 - 3.5.1 Skandium
 - 3.5.2 Lanthan
 - 3.5.3 Lanthanoidy
- 3.6 Radioaktivní kovy, transurany, aktinoidy a transaktinoidy
 - 3.6.1 Uran

1. Úvod do metalurgie neželezných kovů



Čas ke studiu: 3 hodiny



Cíl Po prostudování této kapitoly budete umět

- zařadit prvky do skupin podle technického rozdělení
- popsat vstupní suroviny pro metalurgii
- objasnit nutnost úpravnického procesu
- rozčlenit druhy odpadů
- určit kovonosné odpady

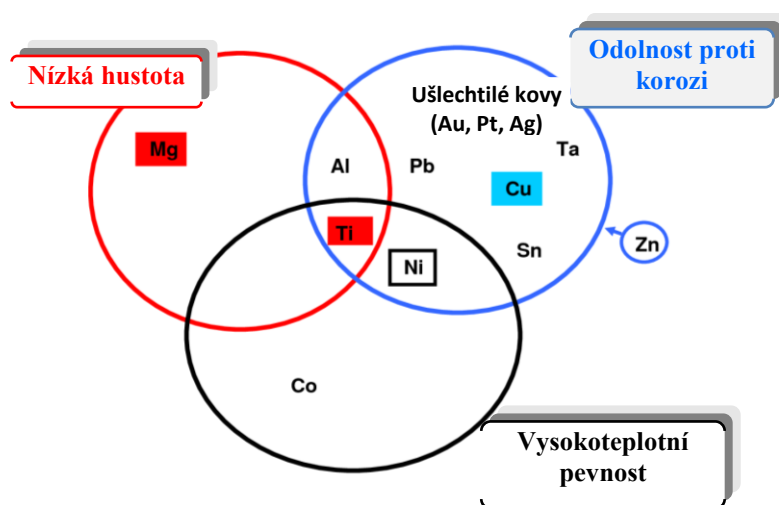


Výklad

Dříve než se pustíme do definování metalurgických procesů, měli byste si osvojit názvy neželezných kovů, které naleznete v tabulkách a kterých je v současnosti známo a pojmenováno 91. Je ovšem nutné podotknout, že supertěžké kovy od atomového čísla 104 jsou velmi nestabilní a jejich příprava je výsledkem ekonomicky i časově náročných vědeckých pokusů. Supertěžký prvek se přitom během okamžiku rozpadne, takže technické aplikace u těchto prvků a rovněž tak u prvků již od atomového čísla vyššího než má Pu (94) nelze zatím očekávat. Jejich příprava je významná spíše z hlediska studia hranice stability atomového jádra a nalezení důkazu, kdy ještě bude po měřitelný časový úsek držet pohromadě poslední sestava protonů a neutronů a jak bude vypadat poslední prvek Mendělejevovy tabulky.

1.1 Technické rozdělení prvků

Seřazení prvků do periodického systému, které respektuje periodicitu vlastností a elektronovou strukturu, naleznete v tzv. Mendělejevově tabulce. Pro technické aplikace je však vhodnější využít rozdělení prvků dle určitých kritérií, jak vyplývá z TAB.1.1. Je zřejmé, že tato kritéria nejsou jednotná a že se vztahují jak k jejich fyzikálním, chemickým nebo jaderným vlastnostem, tak k jejich výskytu v přírodě. U některých je možné zařazení do dvou a více různých skupin, podle toho, jaká kritéria se uvažují, jak schematicky znázorňuje Obr.1.1. Srovnáním Tab. 1.1 a periodického systému prvků (Obr.1.2) můžete také lépe pochopit souvislost postavení prvků v tabulce s jejich řazením do skupin podle vlastností. Podrobnější charakteristiku jednotlivých skupin kovů si provedeme v kapitole 3.



Obr.1.1 Zařazení vybraných kovů podle zvolených kritérií

n	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	n																	
a			b										a																					
1	1 1.008 0.09 -259 -253 H	AT. ČÍSLO AT. HMOTNOST HUSTOTA při 20 °C [kg.dm⁻³] pro plyny [g.l⁻¹] TEPLOTA TÁNÍ [°C] TEPLOTA VARU [°C] TYP MŘÍŽKY (při teplotě 2 KOSOÚTVEREČNÁ ORTOROMBICKÁ (ort) ŠESTEREČNÁ - HEXAGONÁLNÍ (hex) ŠESTEREČNÁ TĚSNĚ USPOŘÁDANÁ (HTU, HCP) KUBICKÁ - prostá KUBICKÁ - TYP DIAMANT (DC, dia) KUBICKÁ PLANICENTRICKÁ (KPC, FCC) KUBICKÁ STEREOCENTRICKÁ (KSC, BCC) TRIGONÁLNÍ - ROMBICKÁ (rho) ČTVEREČNÁ - TETRAONÁLNÍ (tet) ALOTROPICKÁ PŘEMĚNA nebo MODIFIKACE															2 4.003 0.18 -272.2 -268.9 He	1																
2	3 6.941 0.53 180.6 1342 Li	4 9.012 1.85 1289 2470 Be																5 10.811 2.34 2092 2550 B	6 12.011 2.25 3550 4830 C	7 14.007 1.25 -210 -183 N	8 15.999 1.43 -218.8 -183 O	9 18.998 1.7 -219.7 -188.2 F	10 20.179 0.899 -248.6 -246 Ne	2										
3	11 22.989 0.97 97.8 883 Na	12 24.305 1.74 650 1090 Mg																13 26.981 2.699 660.45 2520 Al	14 28.085 2.33 1414 3270 Si	15 30.974 1.82 44.1 280 P	16 32.06 2.07 113 444.6 S	17 35.453 3.21 -101 -34.7 Cl	18 39.948 1.78 -189.4 -185.8 Ar	3										
4	19 39.098 0.86 63.71 760 K	20 40.08 1.55 842 1484 Ca	21 44.956 2.99 1541 2832 Sc																22 47.9 4.51 1670 3285 Ti	23 50.941 6.1 1910 3400 V	24 51.996 7.19 1863 2670 Cr	25 54.938 7.43 1246 2060 Mn	26 55.847 7.87 1538 2860 Fe	27 58.933 8.9 1495 2930 Co	28 58.69 8.9 1455 2910 Ni	29 63.546 8.96 1084.9 2560 Cu	30 65.38 7.13 419.58 906 Zn	31 69.72 7.13 297.7 2205 Ga	32 72.59 7.37 938.3 613 Ge	33 74.922 7.37 817 685 As	34 78.96 7.37 221 685 Se	35 79.904 7.37 221 685 Br	36 83.8 3.73 -157 -152 Kr	4
5	37 85.467 1.532 39.48 688 Rb	38 87.62 2.627 769 1360 Sr	39 88.905 4.47 1522 3337 Y																40 91.22 6.49 1855 4400 Zr	41 92.906 8.57 2469 4740 Nb	42 95.94 10.22 2623 4651 Mo	43 (97) 11.5 2200 4877 Tc	44 101.07 12.2 2334 4120 Ru	45 102.91 12.02 1963 3700 Rh	46 106.42 12.02 1555 2927 Pd	47 107.87 10.5 961.93 2212 Ag	48 112.41 8.65 321.11 765 Cd	49 114.82 7.31 156.63 2270 In	50 118.69 7.31 232 2270 Sn	51 121.75 6.68 630.75 990 Sb	52 127.6 6.24 449.57 990 Te	53 126.9 4.93 114 183 I	54 131.3 5.887 -112 -108 Xe	5
6	55 132.91 1.9 28.59 676 Cs	56 137.33 3.5 729 1640 Ba	57 138.91 6.162 918 3470 La	58-71 LANTANOIDY	72 178.49 13.1 2231 5400 Hf	73 180.95 16.65 3020 5425 Ta	74 183.85 19.32 3422 5660 W	75 186.21 21.02 3186 5630 Re	76 190.23 22.5 3033 5027 Os	77 192.22 22.4 1769 3827 Ir	78 195.08 21.45 1064.4 2807 Pt	79 196.97 19.32 1064.4 2807 Au	80 200.59 13.56 -38.84 356.9 Hg	81 204.38 11.85 304 1460 Tl	82 207.2 11.34 327.5 1740 Pb	83 208.98 9.32 271.44 1560 Bi	84 (209) 9.32 254 962 Po	85 210 302 337 At	86 222 4.4 -71 -61.8 Rn	6														
7	87 223 27 677 Fr	88 226.05 5.5 700 1140 Ra	89 227 10.05 1050 3200 Ac	90-103 AKTINOIDY	104 265 Rf	105 268 Db	106 271 Sg	107 270 Bh	108 277 Hs	109 276 Mt	110 281 Ds	111 280 Rg	112 285 Cn	113 284 Uut	114 289 Ff	115 288 Uup	116 293 Lv	117 294 Uus	118 294 Uuo	7														
I	1	2	1	1-14	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6															
	s		d	f	d										p																			
6	LANTANOIDY			58 140.12 6.77 798 3468 Ce	59 140.91 6.77 935 3127 Pr	60 144.24 7.01 1021 3127 Nd	61 145 7.3 1100 2460 Pm	62 150.35 7.54 1074 1900 Sm	63 151.96 5.26 822 1597 Eu	64 157.25 7.89 1313 3233 Gd	65 158.92 8.25 1356 3041 Tb	66 162.5 8.55 2562 Dy	67 164.93 8.8 1474 2863 Ho	68 167.26 9.05 2863 Er	69 168.93 9.32 1545 1727 Tm	70 173.04 6.96 824 1466 Yb	71 174.97 9.84 1652 3315 Lu																	
7	AKTINOIDY			90 232.04 11.72 1755 3850 Th	91 231.04 15.37 1571.8 Pa	92 238.03 19.08 1135 3818 U	93 237.05 20.2 643.84 3902 Np	94 244 19.84 640 3235 Pu	95 243 13.67 1176 2607 Am	96 (247) 13.5 1340 Cm	97 (247) 14.78 986 Bk	98 (251) 15.1 900 Cf	99 (252) 860 Es	100 (257) 1527 Fm	101 (258) Md	102 (259) No	103 (262) Lr																	

Obr.1.2 Mendělejevova krátká tabulka se zařazenými prvky / Tabulka ©2007 Jaromír Drápala, VŠB-TU Ostrava /, transaktinoidy opraveny a doplněny z [1]

TAB.1.1 Technické rozřídění prvků podle [2,3]

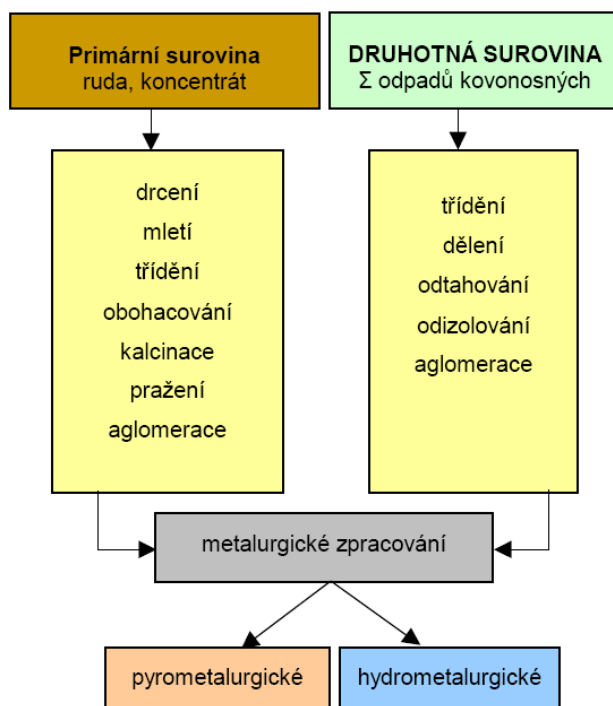
Skupina	Kovy
A. Železo a jeho slitiny	Fe, oceli, litiny, slitiny na bázi Fe
B. Neželezné kovy a jejich slitiny	
1. Těžké (obecné) neželezné kovy	a) <i>se střední teplotou tání</i> : Cu, Ni, Co, Mn b) <i>s nízkou teplotou tání</i> : Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, Sn, Sb, Ga, In, Tl
2. Lehké kovy	a) <i>se střední teplotou tání</i> : Al, Mg, Be, Ca, Sr, Ba b) <i>s nízkou teplotou tání (alkalické)</i> : Li, Na, K, Rb, Cs <i>Pozn. někteří autoři dnes řadí také Ti (4,5 g/cm³)</i>
3. Ušlechtilé kovy	a) <i>se střední teplotou tání</i> : Ag, Au b) <i>s vysokou teplotou tání</i> : Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt
4. Těžkotavitelné kovy (vysokotavitelné kovy)	a) <i>s kubickou stereocentrickou mřížkou</i> : W, Ta, Nb, Mo, V, Cr b) <i>s hexagonální mřížkou</i> : Ti, Zr, Hf, Tc, Re
5. Rozptýlené kovy a lanthanoidy (lanthanidy)	a) <i>rozptýlené (stopové)</i> : Sc, Y, La b) <i>lanthanoidy (at.č. 58-71)</i> : Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
6. Radioaktivní kovy, transurany, aktinoidy a transaktinoidy (aktinidy a transaktinidy)	a) <i>přírodní radioaktivní kovy</i> : Po, Fr, Ra, U, Th, Pa, Ac b) <i>transurany a aktinoidy (at.č. 93-103)</i> : Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr c) <i>transaktinoidy a superaktinoidy (at.č. 104-168)</i> : Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn, Fl, Lv....?*
POLOKOVY (polovodiče)	
B*, Si, Ge, As, (Se), Te, (Sb)*, (At ⁺)*	
NEKOVY A PLYNY	
a) metaloidy: H, C, N, O, (P, S), (B) b) nekovy: P, S, Se* c) halogeny: F, Cl, Br, J, (At ⁺) d) vzácné plyny: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn ⁺	

Pozn.: ⁺ radioaktivní prvky (At, Rn)* dle www.webelements.com

1.2 Surovinové zdroje neželezných kovů

Surovinou pro výrobu kovů mohou být rudy nebo druhotné suroviny (recyklované odpady), které se zpracovávají metalurgicky buď samostatně, nebo společně, jak uvádí schéma na Obr.1.3). Podle obsahu kovu, který má být z rudy (odpadu) vytěžen (zájmový kov), se volí způsob zpracování, jak si uvedeme v dalších kapitolách.

Kromě zdrojů pozemských se může využít pro výrobu kovů i mořská voda, jejich obsahy jsou však v poměrně malých koncentracích, takže zatím jediný kov, který se získává z mořské vody je hořčík.



Obr. 1.3 Zjednodušené schéma společného zpracování primárních a druhotných surovin

1.2.1 Klasifikace rud a minerálů

Ruda jako komplexní surovina v přirozeném stavu obsahuje jak *minerály zájmového, případně dalšího kovu* (např. galenit PbS), tak *hlušinu* (neboli jalovinu, tj. nezužitkovatelnou příměs minerálů nebo horniny). Zastoupení jednotlivých nerostů, tedy jejich typ a obsah, se stanovuje na základě mineralogického rozboru. Z chemického rozboru se určuje prvkové složení a procentuální obsah zájmových kovů (kovnatost), ze kterého pak vyplývá i ekonomičnost dalšího zpracování rudy.

Některé kovy se mohou v přírodě vyskytovat v ryzí formě, naopak některé jsou silně reaktivní a v zemské kůře nebo v mořské vodě se mohou vyskytovat pouze jako sloučeniny, například jako oxidy, fosforečnany aj. Z hlediska mineralogického tvoří tyto sloučeniny minerály (nerosty) a systematická mineralogie je rozděluje podle chemického složení a krystalografické struktury do několika skupin (*Strunzův mineralogický systém*):

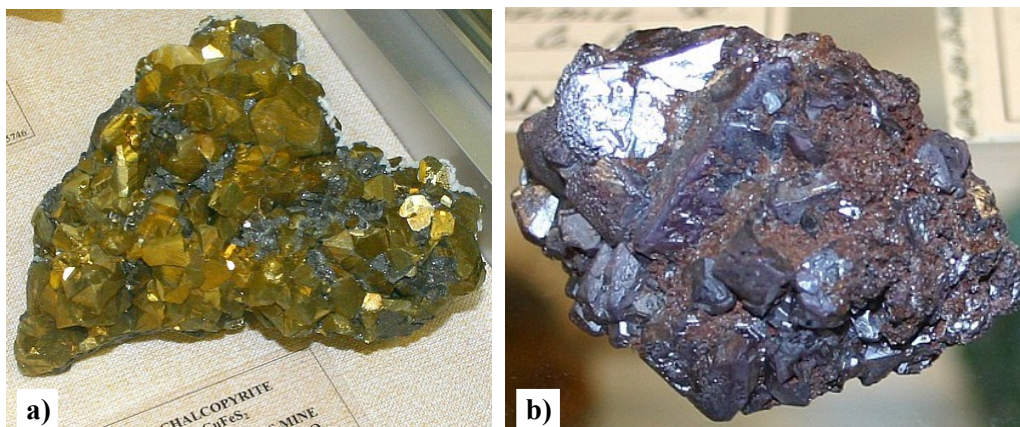
1. Prvky
2. Sulfidy (a sulfosole)
3. Halogenidy
4. Oxidy a hydroxidy (a vanadáty, arsenitany, antimonitany, bismutitany, siřičitany, seleničitany, teluricitany, jodičnany)
5. Karbonáty (a uranylkarbonáty, nitráty, sulfáty, boráty)
6. Sulfáty (a chromany, molybdenany, wolframany, ..)
7. Fosfáty (a arzeničnany, vanadičnany aj.)
8. Silikáty (a zeolity, germanáty)
9. Organolity (organické minerály)

Pro zjednodušení můžeme minerály klasifikovat podle chemického složení do čtyř skupin, jak uvádí Tab.1.2.

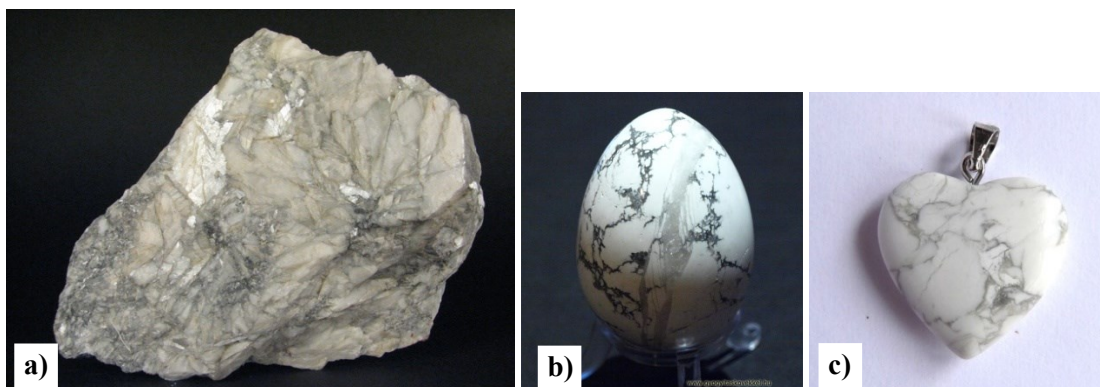
V případě, že obsahuje ruda více zájmových kovů, jedná se o polymetalické rudy a je možné z nich postupnými úpravnickými a metalurgickými procesy tyto kovy získávat. Podle obsahu kovu se rudy rozdělují na rudy s vysokou kovnatostí, které se používají s minimální další úpravou pro výrobu kovů, rudy chudší, které se dále upravují na koncentráty, či chudé, jejichž zpracování a využití je neekonomické. Obecně se rudy kovnatější zpracovávají pyrometalurgicky, rudy chudší jdou do hydrometalurgického procesu.

TAB.1.2 Rozdělení minerálů, podle chemického složení

Forma		Příklad složení
Čistá kovová forma		Au, Ag, vzácněji Bi, Cu, Pt
sloučeniny kyslíku	oxidy	Cu_2O , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 , TiO_2
	křemičitany (silikáty)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
	uhličitany (karbonáty)	CaCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , ZnCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	sírany (sulfáty)	PbSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4
	dusičnany (nitráty)	NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
	fosforečnany (fosfáty)	$(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd})\text{PO}_4$
sloučeniny síry, arsenu a antimonu		Cu_2S , CuFeS_2 , MoS_2 , PbS , ZnS , $\text{Ag}_3(\text{SbS}_3)$, NiAs
sloučeniny halových prvků		NaCl , CaF_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AgCl , Na_3AlF_6



Obr.1.4 Minerály mědi: a) chalkopyrit a b) kuprit



Obr.1.5 Minerál hořčíku magnesit a) nalezená forma, b) dekorativní a c) šperkařská aplikace

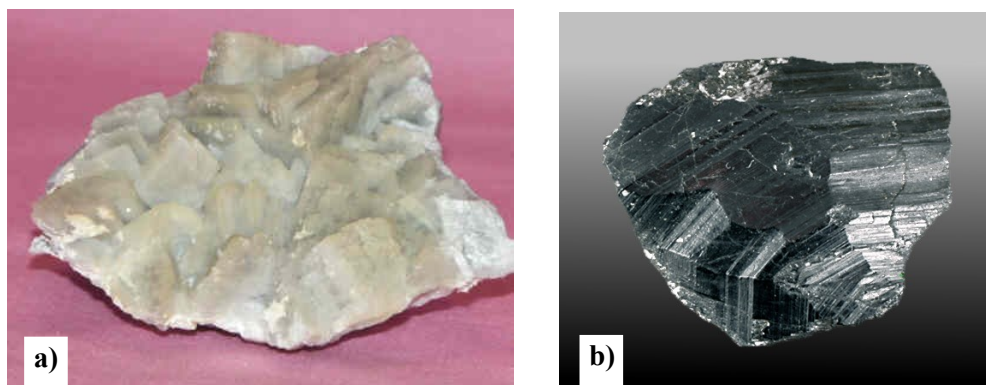
Některé minerály jsou charakteristické svými barvami nebo zajímavým vzhledem, takže se nevyužívají jen pro výrobu kovů, ale také v čisté formě nebo v různých kombinacích ve šperkařství a při výrobě dekorálních předmětů, jak uvádějí obrázky Obr.1.4 až 1.8. Typický je příklad *berylu* s chemickým vzorcem $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, který je surovinou pro výrobu kovového *berylia* a v tmavě zelené odrůdě je znám jako drahokam *smaragd* (Obr.1.7), nebo *zirkonu* s chemickým vzorcem ZrSiO_4 , který se využívá pro výrobu kovového zirkonia nebo v žlutooranžové formě jako drahokam hyacint a v bezbarvé jako jargon pro šperkařství nebo technický průmysl.



Obr.1.6 Ruda hliníku: a) naleziště bauxitu v Guinea –Conakry a b) kompaktní kus bauxitu složený z minerálů Al, Fe, Si, V aj. (ze sbírky minerálů na katedře Geologie - Brigham Young University, Provo, Utah)



Obr.1.7 Minerál pro výrobu berylia: a) obecný beryl a b) a c) různé odrůdy berylu (tmavě zelený smaragd)



Obr.1.8 Směsné minerály a) pro výrobu vápníku nebo hořčíku (dolomit) a b) tantalu a niobu (coltan)

V přírodě se velice často vyskytují také minerály směsné, jako například dolomit nebo coltan (Obr.1.8). Dolomit je uhličitanový minerál s obsahem vápníku a hořčíku ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ze kterého se také tyto kovy po úpravě získávají pomocí elektrolýzy nebo termickou redukcí.

Pod názvem coltan se skrývá matně černý minerál (Obr.1.8) tvořený kolumbitem a tantalitem, ze které se získávají niob a tantal. Minerál s obsahem niobu je kolumbit (*angl.* columbite – proto „col“) a tantal je obsažen v tantalitu, což představuje druhou polovinu názvu. Niob i tantal se z něj po úpravě získávají pomocí loužení, extrakce, vzájemné separace a následné redukce.



Proč je coltan nazýván krvavý ?

Coltan je na základě zprávy OSN považován za tzv. **konfliktní minerál**. Nejprve je si zapotřebí uvědomit, že jak tantal, tak niob se používají pro výrobu kondenzátorů, které jsou součástí malých elektronických součástek, zejména mobilních telefonů, notebooků, herních konzolí a ostatních elektronických přístrojů. S rostoucím pokrokem a rozšiřováním trhu s těmito elektronickými produkty roste také lukrativní obchod s cenným coltanem. Tento směsný minerál se ve velkých množstvích nachází v Kongu, odkud také pochází až 80% celosvětové těžby tohoto minerálu. Těžba je vysoce organizovaná, systematická ale v mnoha případech nelegální.

První negativním faktem spojeným s coltanem je, že se v Kongu k jeho dobývání využívá **práce dětí**, která je velmi špatně placená, a podmínky práce jsou na dětský organismus devastující.

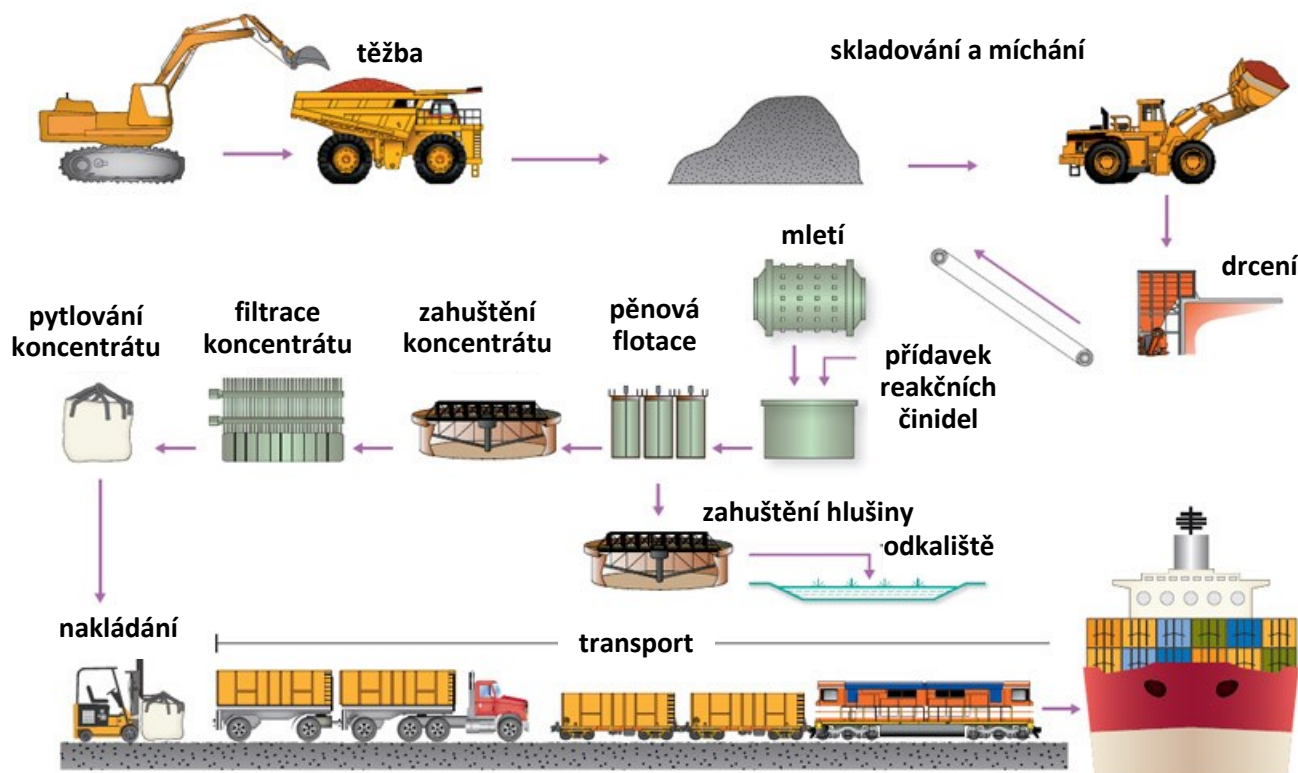
Druhou stinnou stránkou je, že těžbou a prodejem tohoto minerálu se obohacují a financují různé strany figurující v **lokálních občanských válkách** v této oblasti. Tak např. podle jedné zprávy OSN vydělala armáda sousední Rwandy prodejem coltanu 250milionů USD za méně než 18 měsíců, přestože se ve Rwandě žádný coltan netěží. Vojenské skupiny v Ugandě a Burundi jsou do prodeje pašovaného coltanu také zainteresovány. Tento coltan je přeprořádán do Belgie. Rovněž společnosti vyrábějící mobilní telefony (Samsung, Sony, Motorola, Nokia, Alcatel, aj.) nemohou s jistotou potvrdit, že jejich dodavatelé drobných elektronických komponent, které se v mobilech vyskytují, nevyužili pro výrobu „krvavého“ coltanu z Konga.

A konečně třetí a neméně významnou temnou stránkou je **dopad na stav životního prostředí a živou přírodu**. Těžba coltanu ohrožuje gorily, slony a další vzácné druhy nejen v afrických válečných oblastech, ale i v zákonem chráněných oblastech, takových jako je např. národní park Kahuzi-Biega (KBNP) v Demokratické republice Kongo. Ložiska coltanu se nacházejí na četných místech v samotném parku Kahuzi-Biega a pro místní komunity kolem parku je těžba vysoce lukrativní. Tisíce lidí se stahují do těchto oblastí, aby dolovaly jak kolem, tak i uvnitř parku. Až 12 000 lidí těží v parku ilegálně. Přitom konžský lid dostává jen nepatrnou část z ceny suroviny. Jak bylo už výše zmíněno, komerčním a materiálním ziskem z těžby jsou primárně motivováni především různá vojenská uskupení, zapojené do občanských válek v lokalitě. V okupovaných oblastech je na denním pořádku drancování, rabování, vyděračství a činnost zločineckých kartelů s mezinárodními kontakty, což představuje velmi vážný bezpečnostní problém nejen pro danou oblast. Nikdo nespočítá přesně, kolik z 3600 slonů a 8000 goril přežilo **masakr zvířat** v této oblasti. Můžeme jen doufat, že ohrožené populace přežily nebo ustoupily do málo přístupných a těžbou nezasážených oblastí. Podle oficiálních údajů z této oblasti prý bylo zabito 350 slonů a polovina z 258 goril. Nepřímá data však ukazují, že populace goril jen v Kahuzi-Biega i Kasese se snížila pod 1000 jedinců! To představuje ztrátu 80 až 90 %! Rovněž ostatní chráněná území jsou na tom podobně. Těžba a pytláctví má rovněž obrovský vliv na biodiverzitu (rozmanitost druhů) a ta je v Kahuzi-Biega velice vážně, jestli ne nenávratně zničena.

A přitom pomocí recyklací se dají požadavky na těžbu primárních surovin výrazně snížit. Poměrně známá je kampaň na **sběr mobilních telefonů**, kterou organizují neziskové organizace (u nás např. ASEKOL nebo Rema Systém) ve spolupráci se zooparky, pomocí níž OSN zvyšuje povědomí o tomto problému a současně dává každému možnost aktivně se zapojit. Za každý mobilní telefon, odevzdaný do sběru v této kampani se určitou částkou sponzorují projekty na záchranu goril. Funkční telefony jsou například znovu prodány, nefunkční se recyklují a cenné minerály se znovu využijí. Tímto krokem můžeme sami přispět ke snížení poptávky po coltanu.

1.2.2 Úprava nerostných surovin

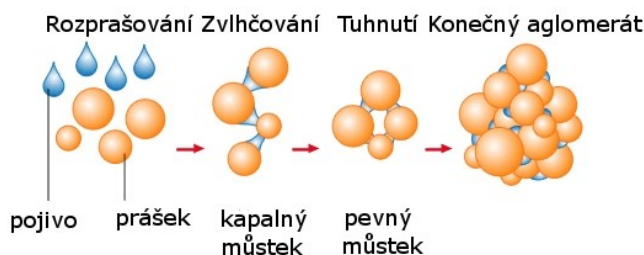
Rudy neželezných kovů jsou méně kovnaté, část rudy tvoří jalová složka neboli hlušina, takže přímé metalurgické zpracování je neekonomické a technicky obtížné. Jak jsme už zmínili dříve, rudy neželezných kovů bývají většinou komplexní a polymetalické, takže se musí před vlastním zpracováním upravit (Obr.1.9).



Obr.1.9 Schéma úpravy měděné rudy

Při úpravě nerostných surovin se nemění chemické složení rud, ale zato se odstraněním hlušiny zvyšuje procentuální obsah zájmového kovu. Mezi základní úpravnické pochody při zpracování rud patří následující operace:

- Při **rozmělnování** drcením nebo mletím dochází ke snižování velikosti kusů nebo částic rudy. Před vlastní úpravou mohou největší kusy dosahovat velikosti 1000-1500 mm, zatímco konečná zrnitost může být už jen několik mikrometrů. Provádí se v drtičích (čelistové, kuželové, válcové, aj.) nebo v mlýnech (kolové, kulové aj.). Následně se provádí třídění rudy podle velikosti zrn přes rošty nebo síta za mokra nebo za sucha.
- **Rozdružování** se odděluje užitečné minerály od hlušiny na základě rozdílných fyzikálních a fyzikálně-chemických vlastností. Vzniká obohacená surovina s vyšší kovnatostí, tzv. koncentrát. Proces obohacení je založen na různých vlastnostech jednotlivých složek zpracovávané rudniny, jako je například hustota, magnetické vlastnosti, smáčivost apod. Mezi metody patří ruční přebírání, promývání rud, flotace, rozdružování gravitační na sazečkách nebo na splavech, magnetické, v těžkých kapalinách nebo elektrickém poli.
- **Stmelování** neboli zkusování představuje úpravu jemnozrnných rud a rudných koncentrátů, které obsahují prachové částice a které by nebyly vhodné pro další pyrometalurgické zpracování. Provádí se pomocí briketování, peletizace (Obr.1.10) nebo aglomerace.



Obr.1.10 Proces spékání částic rudy s pojivem

1.2.3 Recyklace a úprava druhotných surovin

Využití odpadních materiálů při výrobě kovů přináší značnou úsporu energie, v některých případech to může představovat více než 80% původních nákladů (TAB.1.3). Nejvýznamnější jsou úspory při výrobě hliníku, kde využitím druhotných surovin je dosaženo až 95% úspory energie. Hliníkový šrot je také po oceli nejvíce využitou druhotnou surovinou. Navíc s nárůstem cen kovů se vyplatí recyklace kovů, jejichž zpracování bylo ještě před časem nerentabilní. K lepšímu využití přispívají také nové technologie.

TAB.1.3 Podíl recyklovaných kovů na nově vyrobených kovech a úspoře energie [4]

Recyklovaná položka	Nový kov vyrobený recyklací (%)	Úspora energie (%)
Hliník	39	95
Měď	32	85
Olovo	74	60
Ocel	42	62-74
Zinek	20	60

Recyklace kovového šrotu představuje v současnosti až 50ti procentní návratnost kovů. Podle etapy vzniku můžeme odpady rozdělit na tři druhy (Obr. 1.11):

- ⇒ **Výrobní** neboli vlastní cirkulační odpady pocházející z vlastní výroby podniku (strusky, mišně, úlety, roztoky)
- ⇒ **Zpracovatelské** neboli nové výrobní odpady, vzniklé při dalším zpracování (špony, třísky, zmetky)
- ⇒ **Spotřebitelské** neboli amortizační odpady, zahrnující přístroje a zařízení z domácností nebo z podniků

Mezi nejvýznamnější spotřebitelské odpady s obsahem kovů, které se s úspěchem recyklují, patří:

- **Obaly:** miliardy nápojových plechovek z *oceli* nebo *hliníkové* slitiny jsou každoročně recyklovány (Obr.1.12b).
- **Automobily:** více než 75% materiálů v autě tvoří různé *kovy*. Přibližně polovina recyklovaných materiálů pochází právě z autovraků (Obr.1.12a až 1.14).
- **OEZ** (odpadní elektrická a elektronická zařízení): většina vyřazených domácích spotřebičů je dnes již recyklována. Elektrotechnické a telekomunikační spotřebiče obsahují významný podíl různých *neželezných kovů* (*Cu, Al, Ag, Au, Pt, Hg, Pb, lanthanoidy aj.*). Největší problém v současnosti představují úsporné kompaktní zářivky (tzv. úsporky“) (Obr.1.12c) a s diodami LED, které jsou obdobně jako lineární zářivky zdroje světla s obsahem rtuti a dalších kovů, a měly by se takto také zpětně recyklovat jako nebezpečný odpad. Bohužel znalost tohoto problému mezi

spotřebiteli je ale velmi nízká, podle zdrojů firmy EKOLAMP [5], s.r.o. vyhodilo do popelnice v r. 2011 23% domácností lineární, 27 % kompaktní zařívku a 14% světelných zdrojů s LED diodami.

- **Baterie:** EU směrnice začala platit v r. 2008, ale již dříve byly jak olověné autobaterie, tak ostatní průmyslové baterie recyklovány. Problémem byla a stále zůstává osobní zodpovědnost občanů při odevzdávání tohoto nebezpečného odpadu na sběrná místa.

Teoreticky jde z kovového šrotu opětovně získat a využít jakýkoli kov, recyklační technologie a získané čistoty se ale liší podle kovů, jak uvádí následující přehled:

- **Ocelový šrot** se v ocelářství zpracovává jako hlavní vsázka v elektrických obloukových pecích, získaný recyklovaný materiál se používá pro výrobu vysoce kvalitní nástrojové oceli nebo nerezavějících ocelí. Menší množství šrotu se může použít pro výrobu ve vysokých pecích.
- **Měděný šrot** je využíván jak primárními, tak sekundárními výrobci, technologie zahrnují tavení v peci šachtové, plamenné nebo elektrické obloukové. Poslední jmenovaná umožňuje zpracovat vsázku s až 75-80 % měděného šrotu (např. Kovohutě Čelákovice, s.r.o.).
- **Hliníkový šrot** se taví v peci nístějové, rotační bubnové nebo v šachtové přibližně při 660°C, což je výrazně méně než při primární výrobě redukční elektrolýzou (nad 900°C, Hall-Héroultův proces). Při recyklaci jedné tuny hliníkového materiálu se ušetří přibližně 4 tuny bauxitu (hlavní surovina pro výrobu hliníku), 95% energie potřebné pro výrobu primárního hliníku a 9 tun emisí CO₂. Recyklací hliníku se v současné době ušetří více než 80 milionů tun emisí skleníkových plynů ročně. To odpovídá přibližně 15 milionům automobilů [6]!

Dostupnost sekundárního hliníku je ale stále nízká. Míra recyklace hliníku je ze všech odvětví nejvyšší ve stavebnictví a pohybuje se mezi 92 a 98%, následuje automobilový průmysl 95% a obalový průmysl 50%. Uspokojeno je zatím pouze 40% poptávky světového trhu po recyklovaném hliníku. Více než 75% hliníkového materiálu vyprodukovaného za posledních 100 let je stále v oběhu. Recyklovaný hliník se používá např. na stavební materiály, potravinové obaly, komponenty pro automobilový průmysl atd. U nás se recyklací šrotu hliníku a jeho slitin zabývají například podniky REMET, s.r.o., Kovohutě Holding DT, a.s. Mníšek pod Brdy nebo Aluhut, a.s. Dobříš.

- **Recyklace hořčíku** je mnohem obtížnější než v předcházejících případech. Většina hořčíkového šrotu pochází ze sléváren (z tlakového lití) a umožňuje snížit nároky na primární vstupní materiál sléváren až o 50%. Kvalita šrotu, zejména pocházejícího z automobilového průmyslu (ELV šrot) musí být kontrolována, protože hořčík může být kontaminován Fe, Ni nebo Cu, které mají velmi negativní účinek na jeho korozivzdornost. Snížení obsahu Fe se provádí přidávkou Mn, koncentrace Ni a Cu se snižuje pomocí destilace nebo ředěním, což v obou případech představuje ekonomické nároky na energii a nový materiál. Přetavování hořčíkových slitin s kontrolovaným obsahem příměsí a nečistot spotřebuje pouze 50% energie nutné na destilaci. Vývoj recyklace hořčíku a recyklační linka jsou uvedeny na Obr.1.15 a 1.16. V ČR provádí recyklaci hořčíku firma Magnesium Elektron Recycling CZ, s.r.o. Louka u Litvínova.
- **Olověný šrot** se taví v šachtové peci nebo drobnější odpad s obsahem olova v bubnové peci. V současnosti jsou nejvýznamnějším zdrojem recyklovaného olova olověné akumulátory, a to jak u nás, tak v celosvětovém měřítku. Přes 50% celosvětově vyrobeného olova se vyrábí recyklací (60% v západní Evropě a 70% v USA). Odhady hovoří o tom, že sekundární výroba u olova je procentuálně mnohem vyšší než u papíru, plastu nebo skla, což bývá spojováno s nepoměrem ceny vstupních surovin a nákladů na zpracování odpadního materiálu u posledně jmenovaných. Při sekundární výrobě olova je potřeba pouze 35-60% energie na rozdíl od jeho výroby z rud.

Recyklace autobaterií (Obr.1.17) je také výrazným ekologickým krokem, protože snižuje nežádoucí přechod olova do životního prostředí a zachovává minerální zdroje pro budoucnost. I když by bylo podle odhadů možné recyklovat nejméně 85% spotřebovaného olova, je praktický objem recyklovaného olova menší. Důvodů může být několik, hlavní roli hrají ekonomická výhodnost a praktická stránka procesu. Pro představu o důležitosti problematiky si uvedme, že největším spotřebitelem olova je dnes bateriový průmysl, například na výrobu akumulátorů (nejen

pro automobily) je spotřebováno v západní Evropě 57% a v USA 80% vyrobeného olova. Průměrné evropské autobaterie váží 13 kg, z toho více než polovinu (7,6 kg) tvoří olovo, a jejich životnost je většinou přibližně 4 roky (u stacionárních je životnost delší, až 10 let). Z těchto čísel vyplývá i důležitost recyklace olova a je nutno dodat, že míra sběru a návratnosti akumulátorů je ve většině států EU velmi vysoká, i když jsou údaje o množství recyklovaných olověných akumulátorů dostupné jen v několika zemích [7].

- **Recyklace ušlechtilých kovů** je v současnosti velmi důležitým procesem, protože se využívají nejen ve šperkařství, klenotnictví a jako rezervní nebo investiční komodita, ale také v dalších technických odvětvích lidské činnosti. V současném průmyslu se pro své specifické vlastnosti uplatňují do určité míry všechny ušlechtilé (tzv. drahé) kovy, tedy stříbro, zlato a kovy platinové skupiny (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Poměrně velké množství těchto kovů se zpracovává v automobilovém průmyslu, celkem 35 procent jejich celoroční spotřeby, dále pak při výrobě produktů pro elektrotechniku. Ušlechtilé kovy nacházejí uplatnění rovněž v lékařství, které využívá například antialergenní a antibakteriální vlastnosti stříbra nebo cytostatické účinky platiny při léčbě rakoviny.

Z těchto kovů se nejvíce zpracovává stříbro, například v českém průmyslu se ho ročně spotřebuje kolem 150 tun, následuje zlato (10 tun), platina (8 tun), paladium a rhodium. Vzhledem k vysoké ceně těchto kovů je velmi důležitá jejich recyklace, tedy recyklace zařízení a předmětů, které je obsahují. V roce 2012 bylo v Česku recyklováno sto tun stříbra, pět tun platiny, tři tuny zlata, 2,5 tuny paladia a 0,2 tuny rhodia. Více než polovinu domácí poptávky po stříbru a platině pokrývají recyklované kovy, v případě zlata je to zhruba třetina. Objem recyklace drahých kovů v posledních deseti letech neustále roste, například ve společnosti Safina, a.s. je tento nárůst okolo 20-25%.

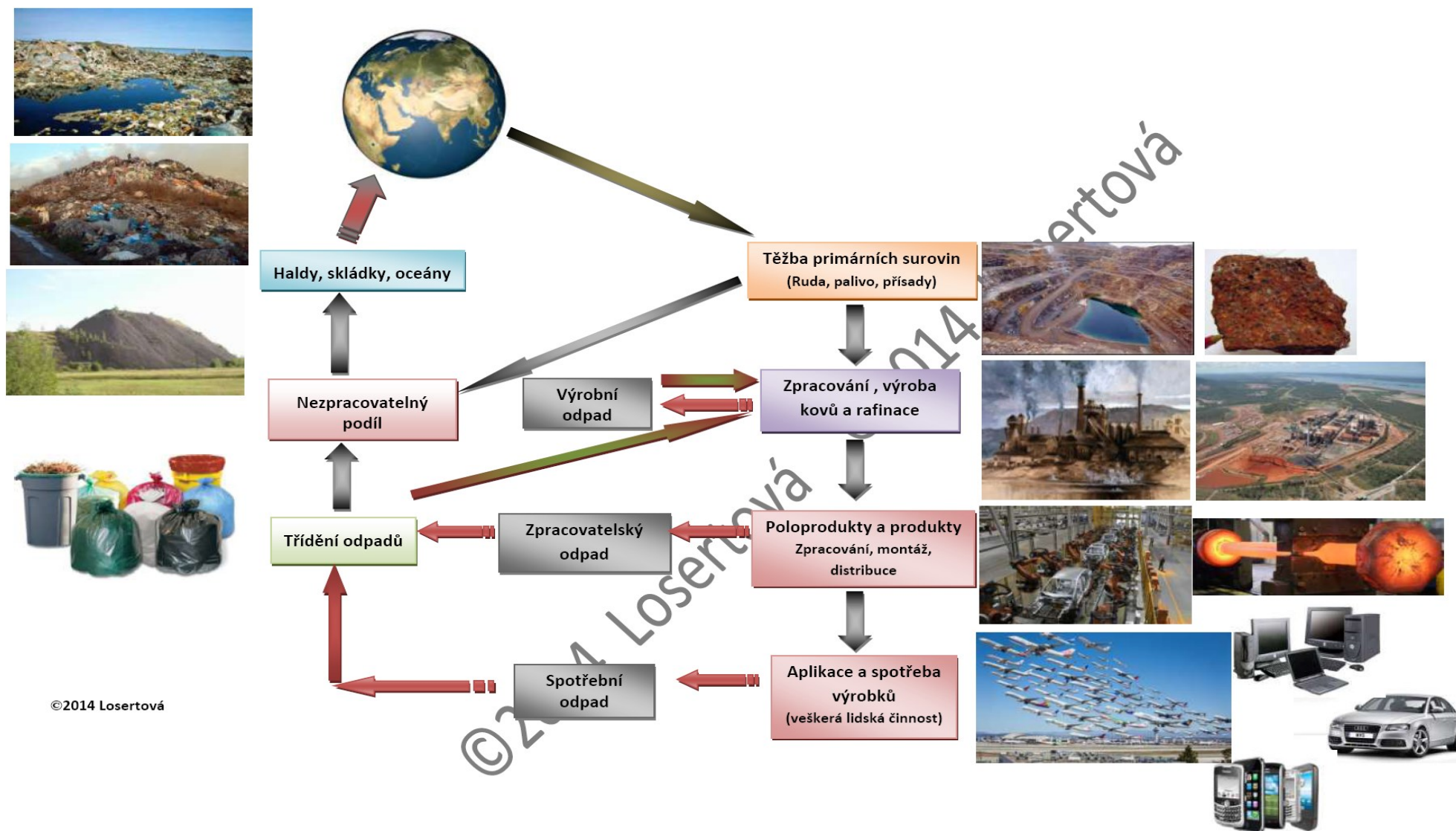
Při získávání drahých kovů a další kovů z odpadních elektrických a elektronických zařízení (OEEZ) se dnes používají ty postupy, které jsou zároveň schopny splnit parametry materiálového využití OEEZ dané zákonem č. 7/2005 Sb., o odpadech. Zpracování OEEZ předchází technologicky a investičně relativně nenáročná předúprava, která zahrnuje především ruční demontáž, následné odstranění látek z OEEZ a předtřídění, jak to vyžaduje zákon o odpadech. Ze zařízení musí být vyjmuty plošné spoje, kabely a veškeré nebezpečné látky, které mohou způsobit při následné mechanické úpravě kontaminaci celé zpracovávané šarže.

Předupravený odpad se dále drtí a mele, následně separuje na magnetických a Foucaultových separátorech s konečným rozdělením na fluidním vibračním splavu. Zavedený postup umožňuje kromě podílu kovu recyklovat a znovu využít také plasty, které představují poměrně významný hmotnostní podíl OEEZ.

Následné zpracování kovové frakce může být provedeno pomocí technologií buď pyrometalurgických (Varta - v šachtové peci), hydrometalurgických (kyanidové loužení) nebo elektrometalurgických (elektrolytická rafinace).

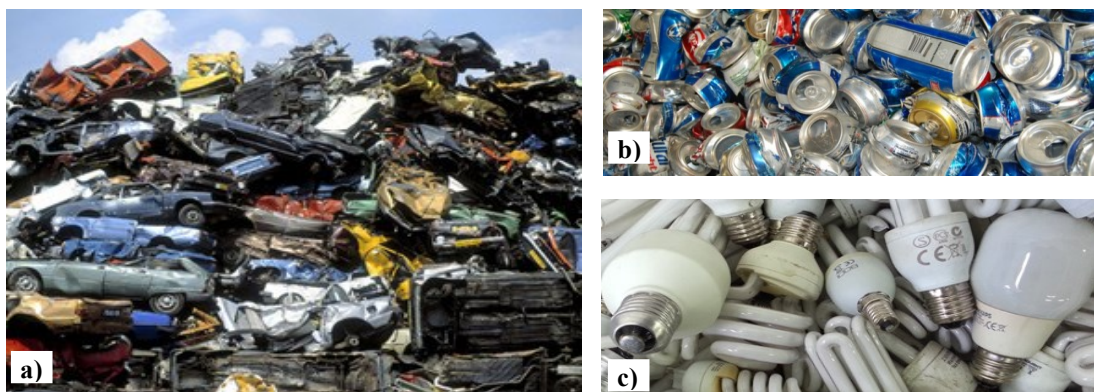
Progresivní zpracování vyřazených produktů představuje Obr. 1.18, na kterém je uvedeno schéma zpracování starých katalyzátorů pomocí plazmové technologie Tetronics, která umožňuje zpracování autokatalyzátorů i katalyzátorů z chemického a petrochemického průmyslu s obsahem kovů platinové skupiny (např. platina, palladium a rhodium), a to s nejnižším dopadem na životní prostředí. U nás se recyklací ušlechtilých kovů zabývá SAFINA, a.s. Vestec.

- V poslední době je velkou výzvou zvládnutí technologických operací pro účinné a rentabilní recyklace velmi silných magnetů na bázi **kovů vzácných zemin** (Nd, Sm), k čemuž jsou výrobci tlačeni z důvodu zvyšování cen a omezení vývozu těchto kovů z Číny.



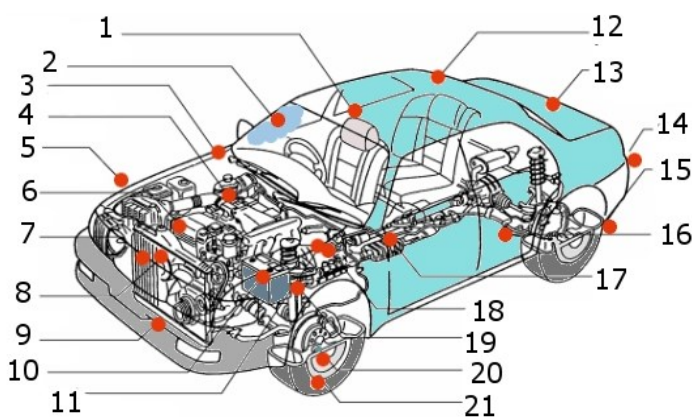
Obr.1.11 Schéma využití a zpracování primárních a sekundárních surovin

©Monika Losertová, FMFI, VŠB-TU Ostrava, 2017

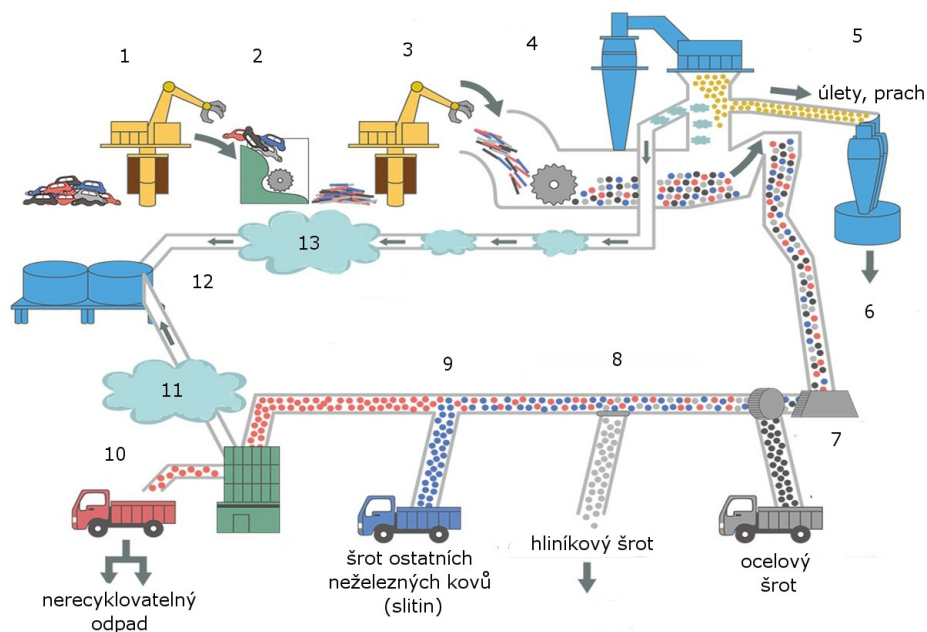


Obr. 1.12 Ukázka recyklace odpadních surovin na bázi železa, hliníku a mědi: a) autovraky, b) nápojové plechovky a c) elektroodpad.

- 1-sedadla (polymery, vlákna)
- 2-okna (sklo)
- 3-kapota (oceli, hliník)
- 4- motor (oceli, hliník, hořčík)
- 5- dráty vodičů (měď)
- 6-motorové oleje
- 7-chladiče (měď, hliník)
- 8-chladičí kapalina
- 9, 14 – nárazník (plasty)
- 10- baterie (olovo)
- 11-převodovka (ocel, hliník)
- 12-plechy (ocel, hliník)
- 13-kufr (ocel, hliník)
- 15, 21-pneumatiky (kaučuk)
- 16- dveře (ocel, hliník)
- 17-katalyzátor (Pt kovy)
- 18-olej převodovky
- 19-pěrování (ocel, hliník)
- 20- kola (ocel, hliník)

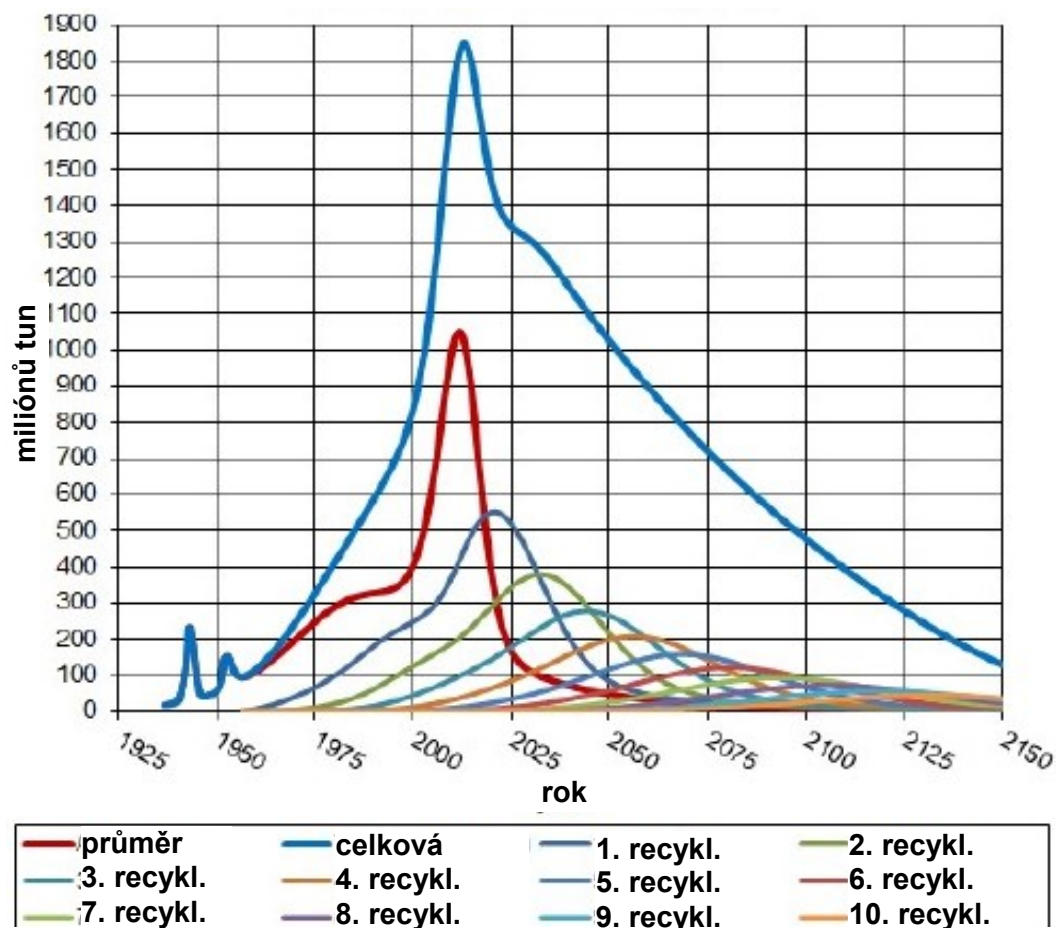


Obr. 1.13 Ukázka využitelného odpadního materiálu z různých částí osobních vozidel



Obr. 1.14 Schématické znázornění linky pro recyklaci materiálů z autovraků

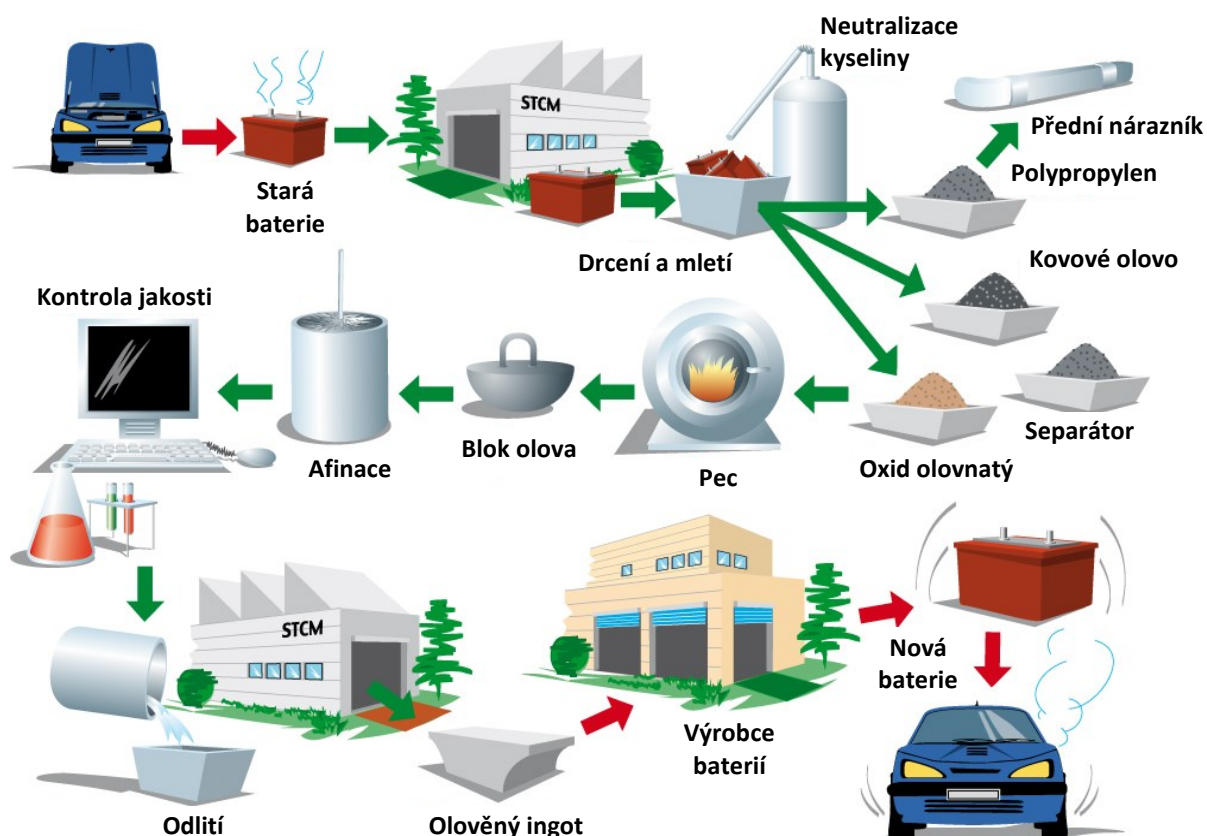
Schéma na Obr. 1.14 popisuje recyklační linku pro zpracování odpadů z autovraků, při kterém se provádí doprava šrotu a jeho drcení na šedrech (1 až 4) na menší kusy, sběr prachových částic (5), které se poté spalují, magnetická separace ocelí (7), separace kusů hliníkových slitin (8), ostatních neželezných kovů (Cu, mosazi, zinek, olovo, apod.) (9). Ostatní materiály, které nejdou dále zpracovat, se řízeně ukládají na skládky (10). Tepelné izolátory mohou uvolňovat při zpracování freony, které se odvádějí na ekologickou likvidaci (11,12,13).



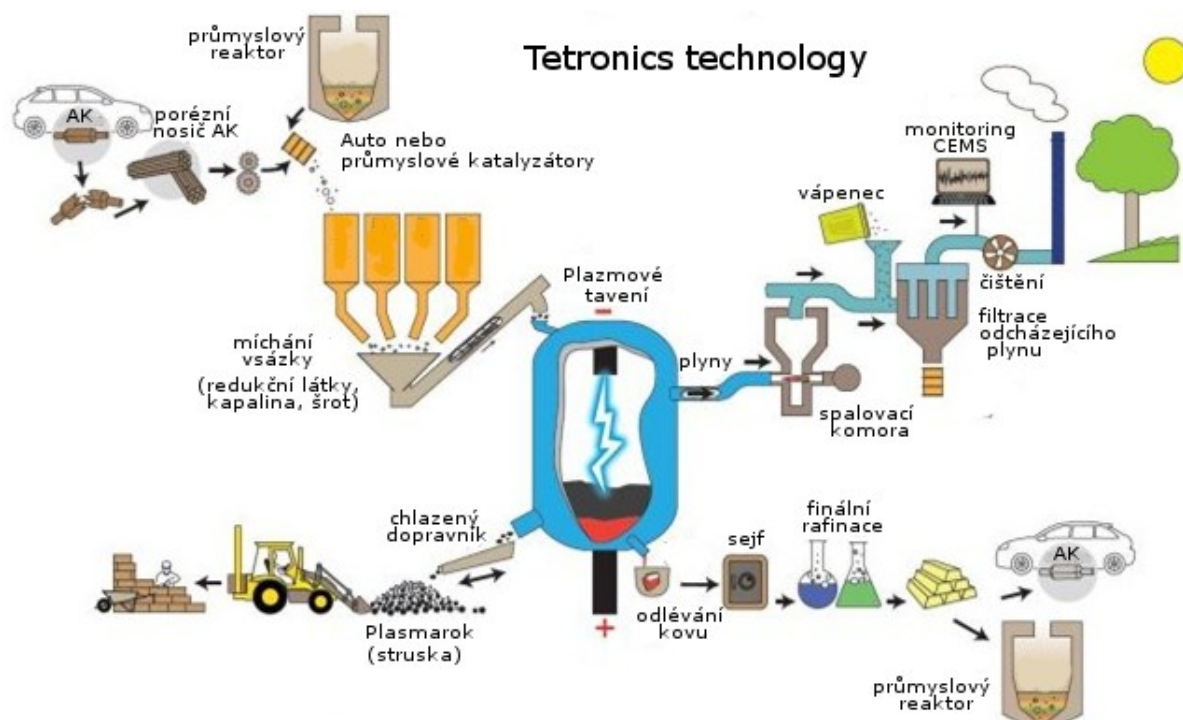
Obr. 1.15 Graf celosvětové primární výroby a recyklace hořčíku od 20. let 20. století včetně prognózy do r. 2150 [8,9]

Obr. 1.16 Schématické znázornění linky EFRS-500 pro recyklaci hořčíku a jeho slitin: předhřívací systém, tavicí pec, procesní pec, zařízení pro ochrannou atmosféru a tlakové lití ingotů. Proces umožňuje zpracování na vysokou čistotu bez znečištění chloridy. Technologie Electrotherm Fluxless technology se používají při recyklaci slitin z automobilového průmyslu, a to jak tradičních AZ91D (Mg-Al-Zn) nebo AM60 (Mg-Al-Mn), tak nových typů slitin s alkalickými kovy nebo lanthanidy [10]





Obr. 1.17 Schéma procesu recyklace olověné autobaterie



Obr.1.18 Schématické znázornění zpracování vyražených autokatalyzátorů a recyklace ušlechtilých kovů [11]



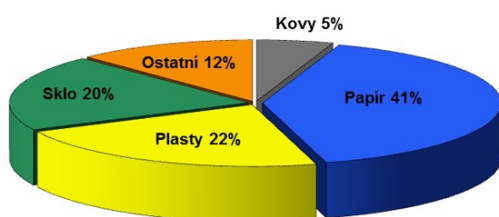
Proč recyklovat?

Recyklace kovů je rychle rostoucí odvětví, které stojí na vrcholku pomyslné pyramidy všech průmyslových odvětví a přispívá více než jakékoli jiné prostřednictvím sběru produktů po ukončení životnosti k naplnění cílů prevence odpadů a zachování čistého životního prostředí nejen pro lidskou společnost, ale také pro živočichy a rostliny.

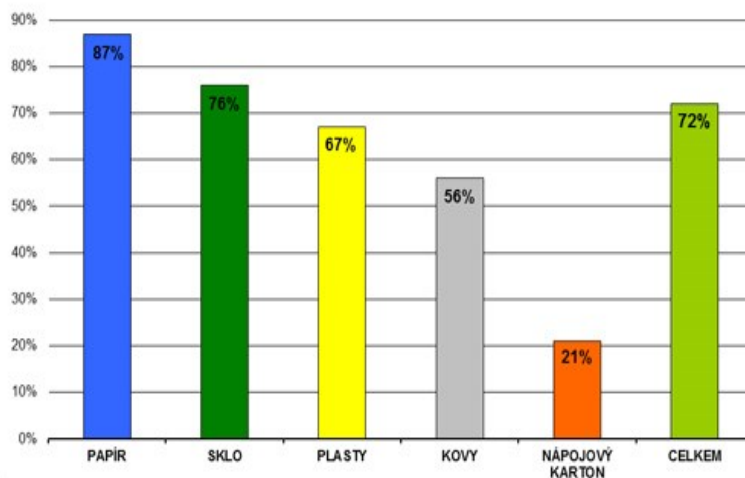
Ve Spojeném království je v průmyslovém odvětví zpracovávajícím šrot z neželezných kovů a železa zaměstnáno přes 8000 lidí. Počet zaměstnanců zabývajících se recyklací kovů v ČR není v současnosti znám, ale význam tohoto odvětví stále narůstá. Celosvětově se každoročně recykluje více než 400 miliónů tun kovů.

Autorizovaná obalová společnost EKO-KOM, která byla založena průmyslovými podniky vyrábějícími balené zboží již v roce 1997, provozuje jako nezisková akciová společnost efektivně celorepublikový systém na třídění, recyklaci a využití obalového odpadu na kvalitní evropské úrovni. Pro celý komplex souboru činností zajišťovaných společností se ujal název „Systém EKO-KOM“. Jako obalové materiály se používají kovy, papír, sklo, plasty a ostatní, jak uvádí Obr. 1.19. Procentuální zastoupení jednotlivých materiálů používaných klienty systému EKO-KOM k balení jejich výrobků se během jednotlivých let prakticky nemění. Díky spolupráci průmyslu, měst a obcí se v ČR recykluje pětina domovního odpadu a přes dvě třetiny všech obalů. V ČR se z obalů nejvíce recykluje papír, následuje sklo, kovy, plasty a nápojové kartony, jak uvádí Obr. 1.20. Celková míra recyklace obalového odpadu systémem EKO-KOM odpovídala 72% obalů uvedených na trh.

Jak jsme si uvedli v předcházejících odstavcích, zahrnuje recyklace odpadů nejen jejich třídění, ale zejména chemické a metalurgické operace, na jejichž konci získáme roztříděné materiály, které je možné znovu použít pro výrobu různých produktů. Naše technická civilizace, která je založena na pokroku vědy a techniky, čím dál tím více roztáčí spotřebitelský kolotoč, což bohužel s sebou přináší čím dál tím více odpadu. Při zvládnutí veškerých nutných technologických operací a s vysoce uvědomělým přístupem občanů ve společnosti by bylo možné produkovat a recyklovat výrobky v uzavřeném cyklu s velkou úsporou energie, vstupních surovin, snížením emisí CO₂ a s šetrným přístupem k okolnímu prostředí. Bohužel tomu tak zatím není, a tak velké procento nevytříděných odpadů končí na skládkách, haldách nebo v moři, jak znázorňuje Obr. 1.11. Ekologický aspekt recyklací je požadavkem nejen ve vztahu k přírodě a životnímu prostředí, ale také vůči nám samotným, neboť naprostá většina neželezných kovů je nějakým způsobem vůči živočichům nebo rostlinám toxická. Odpady, které končí v půdě, mohou při nesprávném uložení kontaminovat spodní vody nebo rostliny, a odpady, které plavou v moři nebo klesají na dno oceánů, intoxikují potravní řetězec všech mořských živočichů. Ve všech uvedených případech stojíme na pomyslném vrcholu využití těchto kontaminovaných přírodních zdrojů naší obživy! Měli bychom tedy pamatovat na to, že s každou vyhozenou PET lahví, spotřebičem, baterií nebo „spořivkou“ na skládku zvyšujeme riziko zamoření prostředí a nárůst nádorových onemocnění.



Obr. 1.19 Struktura nevratných obalů v r. 2013 [12]



Obr. 1.20 Struktura a dosažená míra recyklace obalů v r. 2013 [12]



Shrnutí pojmů kapitoly

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit. Pokud některému z nich nerozumíte, vyhledejte jej v příslušném odstavci výkladu nebo použijte doporučenou literaturu uvedenou níže.

Periodický systém prvků. Surovinové zdroje, ruda, minerál, koncentrát, drcení, mletí, rozdrůžování, stmelování.

Recyklace, odpad, šrot, OEEZ, dělení kovového šrotu podle obsahu kovů.



Otázky k probranému učivu

1. Kde najdete primární informace o jednotlivých prvcích?
2. Co je to polymorfie (alotropická přeměna)?
3. U kterých kovů se polymorfie vyskytuje?
4. Do jakých skupin můžeme z hlediska technických aplikací rozdělit kovy?
5. Které prvky řadíme mezi lehké kovy?
6. Do jaké skupiny podle technického rozdělení byste zařadili W nebo Ti?
7. Které kovy patří mezi těžké?
8. Které přirozené radioaktivní kovy znáte?
9. Do jaké skupiny kovů patří Au, Ag a Pt?
10. Jaký je rozdíl mezi zirkoniem a zirkonem?
11. Jaké jsou dva základní surovinové zdroje pro výrobu neželezných kovů?
12. Jaké znáte typy minerálů?
13. Které kovy se mohou vyskytovat v ryzí formě?
14. Proč se ostatní kovy vyskytují ve sloučeninách?
15. Co je to ruda?
16. Jak byste popsali hlušinu?
17. Proč se provádí úprava rud do koncentrátů?
18. Co je to polymetalická ruda?
19. Kterých kovů je zdrojem dolomit?
20. Dají se získávat kovy z mořské vody? Které?
21. Jaké tři základní typy odpadů znáte?
22. Co tvoří výrobní odpad?
23. Co patří mezi zpracovatelský odpad?
24. Čím je tvořen spotřebitelský odpad?
25. Jaké druhy spotřebitelských odpadů s obsahem kovů znáte?
26. Které kovy jsou v dnešní době velmi dobře recyklovány?
27. Jak velké úspory energie představuje výroba kovů z recyklace odpadů?
28. Kolik se ušetří energie při výrobě hliníku z druhotných surovin?
29. Kolik % kovového odpadu se v současnosti recykluje?
30. Zamyslete se nad tím, kolik kovového odpadu z vašich domácností asi končí na skládkách?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] <http://www.webelements.com/> - [Cit. 2014-07-15]
- [2] DRÁPALA, J., KŘÍŠTOFOVÁ, D., PEŘINOVÁ, K. *Těžké neželezné kovy*. Návodů pro cvičení. Skripta VŠB Ostrava, 1986, 197 s.
- [3] KUCHAR, L. *Hutnictví neželezných kovů*. Ostrava, VŠB 1987, 335 s.

- [4] http://www.recyclemetals.org/about_metal_recycling)
- [5] <http://www.ekolamp.cz/> [Cit. 2013-08-15]
- [6] *Recyklace hliníku*. Online na <http://www.reynaers.cz/cs-CZ/noviny/recyklace-hliniku/>, [Cit. 2013-08-15]
- [7] www.olovo.eu/soubor/vlastnosti-olova [Cit. 2013-08-15]
- [8] <http://www.intlmag.org/magnesiumsustainability/recycling.cfm> [Cit. 2013-08-15]
- [9] <http://www.roperld.com/science/minerals/magnesium.htm> [Cit. 2013-08-15]
- [10] <http://www.electrothermindustry.com/efrs-500> [Cit. 2013-08-15]
- [11] *Tetronics Platinum Group Metal Recovery Process*. Online na <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10922> [Cit. 2013-08-15]
- [12] <http://www.ekokom.cz/cz/ostatni/vysledky-systemu/vyrocní-shrnutí> [Cit. 2013-08-15]
- [13] Video linky na recyklaci autovraků http://www.faguspraha.cz/zemedelska-technika/drtice-a-separatory-hammel/_jemne-drtice-na-kovovy-odpad-hammel-rady-hem_.htm

2. Výroba kovů



Čas ke studiu: 3 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat jednotlivé metalurgické procesy
- definovat cíl pyrometalurgického procesu
- popsat rozdělení jednotlivých základních pyrometalurgických pochodů
- definovat cíl hydrometalurgického zpracování
- popsat základní princip hydrometalurgie
- definovat cíl elektrometalurgického zpracování
- popsat základní princip elektrolýzy
- stanovit rozdíly mezi elektrolýzou z vodných roztoků a z roztavených solí
- definovat proces rafinace



Výklad

2.1 Přehled procesů při výrobě kovů

Procesy, kdy se z rudy odděluje kov, který byl chemicky vázán, nebo se dále zbavuje nežádoucích příměsí (rafinace) řadíme už mezi metalurgické operace. Procesy probíhají v důsledku fyzikálních a chemických reakcí za určitých podmínek. Například čistý kov může být získán v podobě prášku, houby, taveniny nebo kondenzátu.

V TAB.1.4 je provedeno základní shrnutí procesů probíhajících v metalurgii. Na tyto procesy se podrobněji podíváme až při dalším studiu.

TAB. 1.4 Schematický přehled procesů při výrobě kovů

Hlavní procesy	Vedlejší procesy (příklady)
Úpravníkové procesy (odstranění hlušiny a doprovodných prvků) Obohacování rud bez chemických reakcí	➤ Hydraulické promývání ➤ Gravitační rozdušování ➤ Flotace ➤ Magnetická separace ➤ Chemická separace
Přeměna upravených surovin na jiné sloučeniny (oxidy, chloridy,)	➤ Kalcinace (uhličitany, hydráty,...) ➤ Pražení (sulfidů,...)
Redukce sloučenin (oxidů, aj.) na kov	➤ Pražení – např. $\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$ ➤ Redukce – redukční činidla s vyšší afinitou ke kyslíku než zájmový kov ➤ Elektrolytická redukce
Rafinace	➤ Elektrolytická rafinace – Cu, Au, Ag, Sn, Pb, Cr, Ni. ➤ Vycezoání – Sn, Pb, Bi ➤ Destilace - Zn, Hg ➤ Oxidační procesy – Fe, Cu ➤ Směrová krystalizace aj.

2.2 Čistota vyráběných kovů

Po tavení získáváme surový kov, který obsahuje určité množství příměsí kovů, nekovů nebo plynů, které mohou nepříznivě ovlivňovat vlastnosti jak kovů, tak slitin nebo jiných materiálů, které jsou připraveny na základě těchto kovů. Z vlastností, které závisejí na obsahu nepříznivých prvků, si můžeme jmenovat například elektrické, mechanické, korozní a jiné vlastnosti. Kov o vyšší čistotě je možné získat další úpravou a čištěním (rafinací) pomocí různých metod (žárově, elektrolyticky, destilací, směrovou krystalizací, apod.), které samozřejmě dále zvyšují užitnou hodnotu kovu, ale zároveň jeho cenu. Níže jsou uvedeny charakteristické obsahy nečistot pro daný poloproduct či výsledný kov (TAB.1.5).

TAB. 1.5 Charakteristika vyrobených kovů podle stupně čistoty

Charakteristika kovu (typ rafinace)	Stupeň čistoty
<i>Surový kov (po tavně)</i>	3-5 % nečistot
<i>Technicky čistý kov (žárová rafinace)</i>	do 1 % nečistot
<i>Elektrolyticky rafinovaný kov (elektrolýza)</i>	do 0,5 % nečistot
	např.: katodová Cu, Ni, Co, Zn, ...
<i>Kovy pro specifické účely (speciální metody přípravy kovu nebo rafinace)</i>	čistota spektrální, fyzikální, polovodičová, nukleární

Čistotu kovu a obsahy nečistot můžeme označovat v procentech, ale často je možné se v komerčním styku i při vědecké činnosti setkat s označováním pomocí N v případě základního kovu nebo pomocí ppm či ppb v případě nečistot, jak uvádějí níže uvedené převodní vztahy (TAB.1.6 a TAB.1.7)

TAB. 1.6 Van Arkelovo označování čistoty, tzv. devítkové

Označení čistoty	Obsah základního kovu v hm. %	
	<i>nad</i>	<i>pod</i>
1N	90	99
2N	99	99,9
3N	99,9	99,99
4N	99,99	99,999
5N	99,999	99,9999
6N	99,9999	99,99999
7N	99,99999	99,999999

TAB. 1.7 Označování obsahu nečistot v nízkých koncentracích

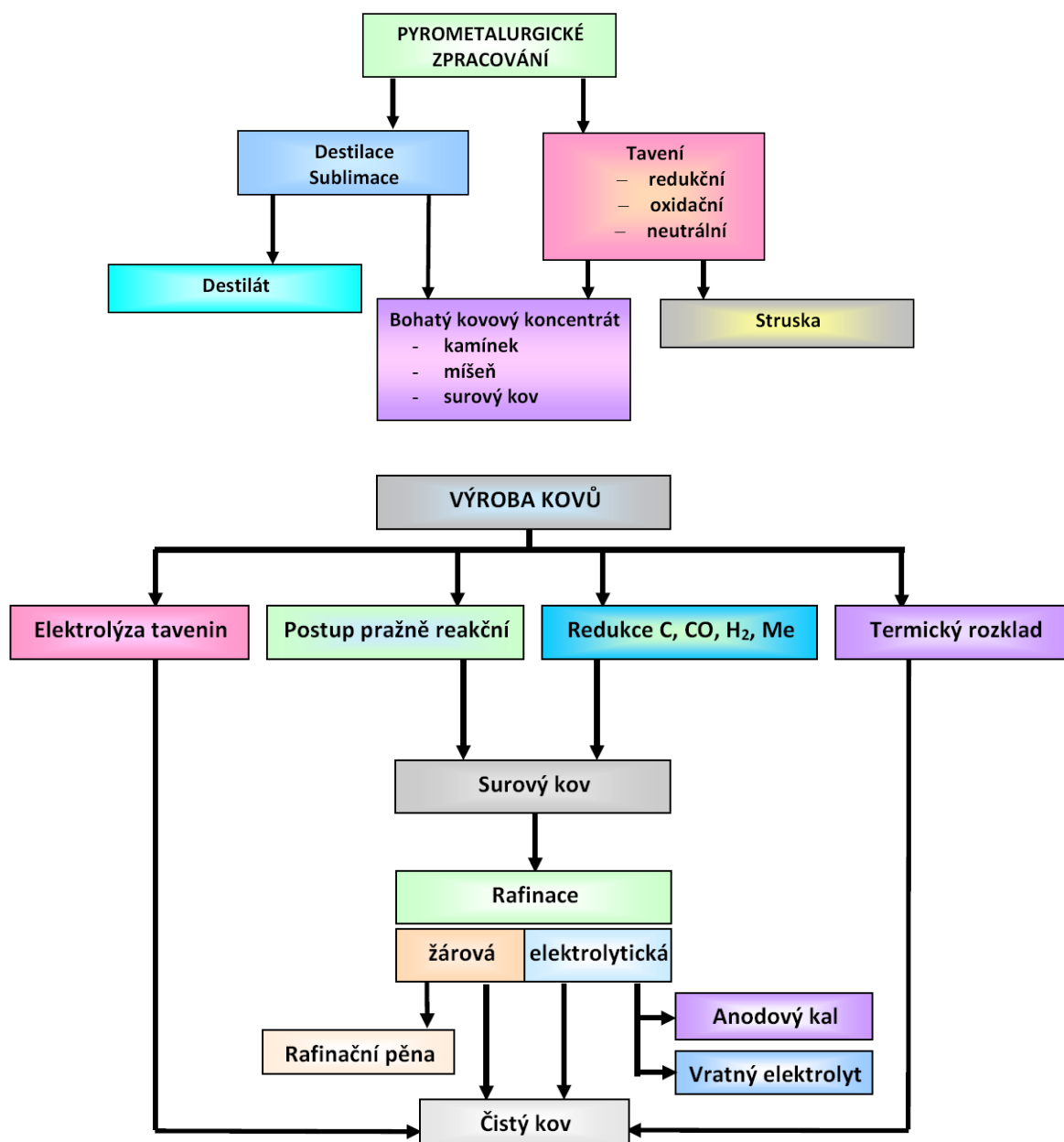
1 ppm (odpovídá čistotě 6 N základního kovu)	10^{-4} hm. % nečistot
1 ppb (odpovídá čistotě 9 N základního kovu)	10^{-7} hm. % nečistot

2.3 Pyrometalurgie

Cílem pyrometalurgických procesů je převést požadovaný materiál pomocí fyzikálních pochodů za vyšších teplot do jedné fáze a oddělit od příměsí (nemísitelné fáze, jiné složky téhož skupenství). Tato operace se používá pro zpracování jednoduchých sloučenin a suroviny s vyšší kovnatostí.

Mezi **základní pyrometalurgické pochody** (Obr.2.1) patří:

1. Sušení a kalcinace (viz níže)
2. Pražení (např. převod sulfidů na oxidy)
3. Spékání (aglomerace)
4. Tavení
5. Sublimace a destilace
6. Tepelný rozklad (termická redukce pomocí redukčních činidel)
7. Rafinace (např. změnou rozpustnosti při tuhnutí)



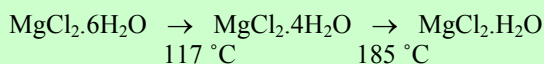
Obr.2.1 Schéma pyrometalurgického zpracování neželezných kovů



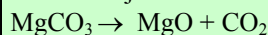
Sušení nebo kalcinace?

Hovoříme-li o odstraňování vody z rud, musíme rozlišovat mezi sušením a kalcinací. Zatímco **sušení** je odstraňování volné vody, případně jiných rozpouštědel, což snižuje vlhkost a vede ke vzniku tzv. **sušiny**, pak při **kalcinaci** (jinak také dehydrataci, disociaci) dochází k odstranění chemicky vázané (krystalové, hydrátové) vody, případně k termickému rozkladu některých hydrátů, uhličitánů, síranů a jiných sloučenin, nebo se odstraní těkavé složky. Kalcinace se uplatňuje při úpravě vstupních surovin pro výrobu hořčíku, hliníku, Uveďme si jako příklad následující rovnice pro kalcinaci:

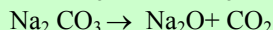
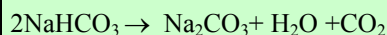
odstranění chem. vázané vody (dehydratace) – příkladem je dehydratace bischofitu



termický rozklad – neboli disociace sloučenin – je rozklad sloučenin na jednodušší, proces probíhá v systému s pevným skupenstvím (s) a plynem (g) za působení vyšších teplot. Jedná se tedy o **endotermickou reakci**. Příkladem je reakce rozkladu uhličitanu (magnezitu) na oxidy při 350°C:



Vzpomeňte si na rozklad sody bikarbony (hydrogen uhličitán sodný - kypřicí prášek do pečiva), která se při pečení rozkládá (při teplotě nad 70°C) a nakypřuje vzniklým CO₂ bábovku. Další rozklad až na oxid sodný Na₂O by proběhl při zahřátí nad 1 000°C.



2.4 Hydrometalurgické postupy při získávání kovů

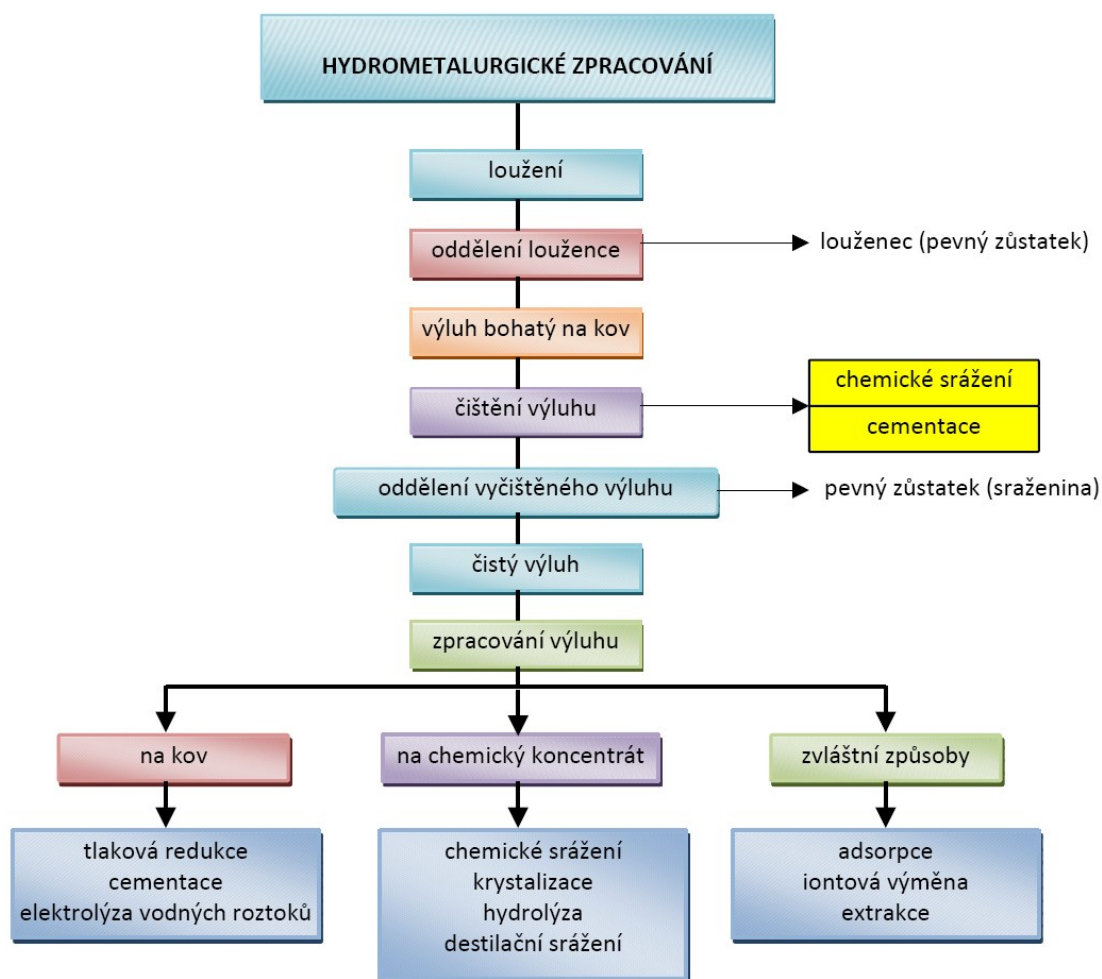
Principem hydrometalurgie je extrakce (vypírání) jednoho nebo více užitečných kovů ze surové rudy nebo upravené rudy pomocí rozpouštědla. Předpokladem však musí být zvětšená rozpustnost kovů, které chceme získat, příp. zmenšená rozpustnost nežádoucích složek, které by znečišťovaly roztoky. Hydrometalurgicky se zpracovávají zejména chudé nebo komplexní rudy, jako například rudy mědi, nebo niklu, hydrometalurgie se využívá při těžbě a zpracování U, V, Au, aj...).

Při loužení se složky rudy převádějí do roztoku a zájmový kov v rozpustné formě se rozpouští ve vhodném rozpouštědle. Před vlastním loužením se materiál musí vhodně upravit mechanicky (mletím, drcením) nebo tepelně (pražením nebo spékáním s chemickými přísadami), tak aby byla zajištěna jemnozrnnost materiálu a rozpustná forma (sloučenina) kovu a omezená rozpustnost nežádoucích složek. Schématicky je hydrometalurgické zpracování uvedeno na Obr.2.2 a zahrnuje následující procesy:

- 1) Loužení a promývání rud
- 2) Oddělování kapalné a tuhé fáze (výluh a louženec) Tuhá fáze představuje zbytky nerozpuštěné rudy, různé sraženiny aj. Proces se zajišťuje pomocí usazováním, filtrací nebo odstředováním
- 3) Čištění výluhu
- 4) Získávání kovů z roztoků

Zájmový kov se z vodných roztoků po vyloužení získává pomocí následujících metod:

1. Krystalizace
2. Destilační srážení
3. Sorpce kovů sorbenty
4. Cementace
5. Vylučování kovů plyny
6. Elektrolýza vodných roztoků
7. Iontová výměna
8. Kapalinová extrakce



Obr.2.2 Schéma hydrometalurgického zpracování



Pojmy v hydrometalurgii

Loužidlo = loužicí roztok

Výluh = loužením získaný roztok

Louženec = nerozpustný zbytek loužení

Filtrát = zfiltrovaný roztok

Koláč = částice na filtru

Rozpouštědla

Podle chemické povahy mohou být rozpouštědlem:

1. voda - vyluhování kovů v podobě síranů (Cu, Zn,...)

2. kyseliny - zředěné kyseliny H_2SO_4 , HNO_3 , HCl

3. zásady - $NaOH$, Na_2CO_3 - loužení Cr, U
zředěné roztoky $(NH_4)_2CO_3$ - loužení kovů

4. vodné roztoky solí

kyanidy ($NaCN$) - loužení Au, Ag

chloridy ($NaCl$, $FeCl_3$) - loužení Pb, Cu

2.5 Elektrometalurgie

Elektrolýza je proces oxidace a redukce (redoxní reakce) látek na elektrodách vyvolaných elektrochemickou reakcí při průchodu stejnosměrného proudu elektrolytem. Elektrolyticky se dají vyvolat i takové reakce, které by samy neprobíhaly. Příkladem je elektrolytické vylučování kovů z roztoků solí nebo tavenin. Předností elektrolýzy je kov o vysoké čistotě, která je však vykoupena vysokými nároky na spotřebu elektrické energie. Přesto se tohoto procesu využívá jak při výrobě kovů z výluhů rud, roztavených solí, z hutních poloproductů nebo odpadů, tak i při rafinaci kovů jak z vodných roztoků, tak z tavenin.



Elektrolýza

Pojmy

elektrolyt = roztok, ve kterém se reagující látky disociují na ionty (roztok kyselin, zásad, solí, roztavená lázeň solí)

elektrody = vodiče ponořené do elektrolytu

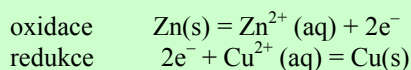
vodiče = umožňují spojení elektrod a vnějšího zdroje elektrického proudu

Elektrochemické reakce se uskutečňují převážně na elektrodách ponořených do elektrolytu. Na záporné elektrodě – **katodě** dochází pouze k redukci iontů (katoda je donorem elektronů), které se stávají elektricky neutrální a usazují se jako atomy do mřížky na této elektrodě. Na kladné elektrodě – **anodě** probíhá pouze oxidace, ionty elektrony ztrácejí, anoda je přijímá a předává je do vnějšího okruhu.

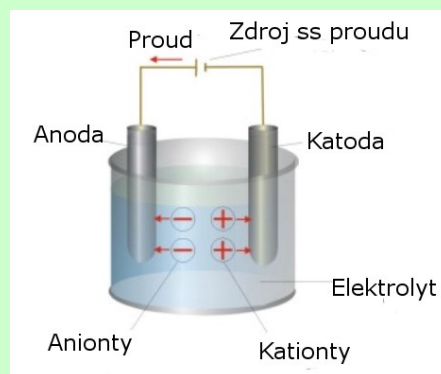
Uveďme si jako příklad redoxní reakci:



kterou můžeme nechat proběhnout v Daniellově galvanickém článku. Při průchodu proudu tímto článkem probíhá na zinkové elektrodě oxidační děj a na měděné elektrodě děj redukční:



Kationty v krystalové mřížce kovové elektrody mají snahu přecházet do roztoku, ve kterém je ponořena. Roztok se však přijímání kationtů "brání" a výsledkem těchto dvou dějů je rovnováha, kdy se na rozhraní kov – roztok vytváří **elektroodový potenciál**. Samotný elektroodový potenciál není možno změřit. Je však možno změřit rozdíl potenciálů u dvou různých elektrod. Použijeme-li jednu elektrodu jako základní – **standardní vodíkovou elektrodu** (platinová elektroda pokrytá platinovou houbou ponořená při 25°C do roztoku o jednotkové aktivitě oxoniových iontů – pH=0 a je k ní přiváděn vodík o standardním tlaku 101,3 kPa), pak potenciály elektrod proměřené vůči této elektrodě se nazývají **standardní redoxní (elektroodové) potenciály E**. Potenciály E jsou tabelovány a pomocí nich můžeme sestavit tzv. **elektrochemickou řadu napětí kovů**, která vypovídá o redukčních vlastnostech kovů a umožňuje spočítat napětí elektrochemického článku sestaveného z vybraných elektrod.



Obr. 2.3 Schéma elektrolytického procesu

Ponoříme-li dvě elektrody do vodného roztoku elektrolytu (Obr.2.3) a vložíme-li na ně dostatečně velké vnější napětí, dojde k elektrochemické reakci, k elektrolýze. Při elektrolýze je **vynucen** dodáním elektrické energie **obrácený průběh redoxní reakce**, která by samovolně probíhala za uvolnění elektrické energie, v galvanickém článku. Tohoto jevu se využívá při elektrolytické výrobě kovů z roztoků (např. Cu, Ni, aj.), z tavenin solí (např. alkalické kovy, hořčík, hliník), elektrolytickém čištění kovů (rafinace surové mědi), galvanickém pokovování (chromování, stříbření, zclacení, mědění) za účelem protikoroziní ochrany, při eloxování (elektrolytická oxidace hliníku) k vytváření ochranného povlaku oxidu na předmětech z hliníku a jeho slitin, při výrobě chloru, hydroxidu sodného a vodíku elektrolýzou solanky apod.



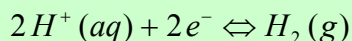
Na vysvětlení pro zvědavé

Standardní elektrodové potenciály charakterizují redukční nebo oxidační schopnost částic ve vodných roztocích. Čím zápornější je standardní potenciál, tím silnější je redukční činidlo.

Standardní elektrodový potenciál vodíkové elektrody je podle dohody roven nule. Vodíková elektroda je schopna měřit aktivitu H^+ iontů, tedy pH. Používá se jako primární standard při měření pH.

Vodíková elektroda

Elektrodový děj:

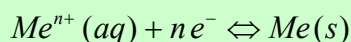


Elektrodový potenciál:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2}}{(a_{H^+})^2} = 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{H^+}$$

Kovová elektroda:

Elektrodový děj:



Elektrodový potenciál:

$$E_{Me} = E_{Me}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{2+}}} \approx E_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{2+}]$$

Kovy se záporným standardním potenciálem (Tab.1.3) nazýváme **neušlechtilé kovy** a kovy s kladným standardním potenciálem **ušlechtilé kovy**. Niže je uvedena Beketovova elektrochemická řada napětí prvků, která podává přehled o postavení vybraných kovů vzhledem k vodíkové elektrodě:

Beketovova řada napětí prvků - redukováná

Neušlechtilé kovy

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al (elektropozitivní)

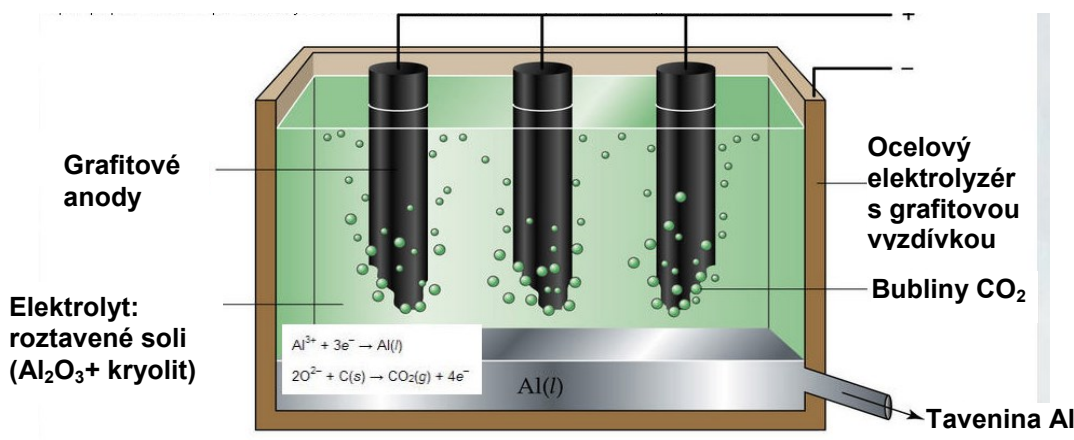
Mn Ti Zn Cr Fe Cd In Tl Co Ni Sn Pb H Bi **Ušlechtilé kovy**
(elektronegativní)

Kovy, které stojí **vlevo** v elektrochemické řadě napětí (alkalické a kovy alkalických zemin) představují obzvláště silná redukční činidla a jsou snadno oxidovatelné, tedy kov stojící **vlevo** je schopen kov (v kladném ox. stavu) stojící vpravo zredukovat a sám se **oxiduje**.

Kov stojící **vlevo** před H je schopen **vodík** (v kladném ox. stavu) zredukovat (z kyselin) a sám se oxiduje. Kovy velmi daleko před H ho zredukuje i z vody.

Kov (v kladném ox. stavu) stojící **vpravo** je schopen kov stojící vlevo zoxidovat a sám se **redukuje**.

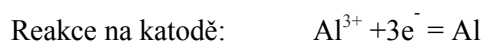
Kov (v kladném ox. stavu) stojící vpravo za **vodíkem** je schopen jej zoxidovat a sám se redukuje.



Obr.2.4 Schéma elektrolyzátoru pro výrobu hliníku (ocelová vana je katodou a grafitové bloky jsou anodami)

Příklad tavné elektrolýzy:

Elektrolyt při výrobě hliníku je tvořen kryolitem Na_3AlF_6 a oxidem Al_2O_3 s přísávkou fluoridů a chloridů pro úpravu jeho fyzikálních vlastností. Anody tvoří bloky z grafitu (C) a katodou je ocelová vana s grafitovou vyzdívkou, na dně vany se vylučuje hliník (Obr.2.4).

**Shrnutí pojmů kapitoly**

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit. Pokud některému z nich nerozumíte, vyhledejte jej v příslušném odstavci výkladu nebo použijte doporučenou literaturu uvedenou níže.

Metalurgické operace; sušení, kalcinace, pražení, redukce kovů; pyrometalurgie; hydrometalurgie; Beketovova řada napětí prvků; elektrolýza, katoda, anoda, rafinační elektrolýza, elektrolýza roztavených solí; rafinace.

**Otázky k probranému učivu**

1. Jak byste definovali čistotu?
2. Co znamená výraz ppm pro vyjádření čistoty?
3. Jak byste označili pomocí Van Arkelova značení čistotu kovu 99,9%?
4. Jaké znáte základní metalurgické procesy?
5. Co je podstatou pyrometalurgie?
6. Vysvětlete princip hydrometalurgie.
7. Jaký je rozdíl mezi výluhem a loužencem?
8. Vyjmenujte etapy hydrometalurgického zpracování.
9. Vysvětlete princip elektrolýzy.
10. Proč některé kovy nejdou elektrolyticky vyloučit z vodných roztoků?
11. Jaká reakce probíhá na katodě?

**Úlohy k řešení**

1. Kolik je obsah nečistot v hmotnostních % pro 8ppm, 25 ppm, 7ppb?
2. Jaký je obsah kovu o čistotě 5N, 7N? Kolik nečistot tedy obsahují?

**Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu**

- [1] DRÁPALA, J., KRIŠTOFOVÁ, D., PEŘINOVÁ, K. *Těžké neželezné kovy*. Návodů pro cvičení. Skripta VŠB Ostrava, 1986, 197 s.
- [2] KUCHAR, L. *Hutnictví neželezných kovů*. Ostrava, VŠB 1987, 335 s.
- [3] ŠTOFKO, M., ŠTOFKOVÁ, M. *Neželezné kovy*, Košice, 2000, 293 s.
- [4] *Agglomeration*. Dostupné z <http://www.ipc-dresden.de/index.php?option=com_content&view=article&id=40&Itemid=19&lang=en> [Cit. 2013-08-15]
- [5] KMEŤOVÁ, D. *Teória pyro-, hydro- a elektrometalurgie*. VŠT Košice, 1983

- [6] KUCHAR, L., DRÁPALA, J. Metalurgie čistých kovů. Metody rafinace čistých látek. Nadácia R. Kammela, Košice, 2000, 185 s., ISBN 80-7099-471-1.
- [7] DRÁPALA, J., KUCHAR, L. Metalurgie čistých kovů-Návody do cvičení. Skripta VŠB Ostrava, 1990, 165 s.
- [8] DAVIS, R. *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, 1521 s.
- [9] SCHMIEDL, J. *Hutnictvo neželezných kovov*. Bratislava: Alfa, 1984, 280s.
- [10] www.Webelements.com [Cit. 2013-08-15]
- [11] <http://tutors4you.com/electrolysis.htm> [Cit. 2013-08-15]

3. Technologie výroby, vlastnosti, slitiny a aplikace vybraných kovů



Čas ke studiu: 4 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- zařadit jednotlivé kovy do skupin dle technického rozdělení
- definovat vlastnosti vybraných kovů
- vyjmenovat slitiny těchto kovů a jejich vlastnosti
- vyjmenovat oblasti použití kovů a jejich slitin
- navrhnout perspektivní aplikace



Výklad

V současnosti mohou být v moderním průmyslu využívány jak čisté kovy, ať už s technickou čistotou nebo kovy vysoce čisté, tak jejich slitiny. Slitiny se připravují z čistých kovů přidáním jedné a více legující příměsí, což mohou být jiné kovy (např. Al, Ti, Ni, Sn, Fe, aj.), polokovy (Si, Se, Te) nebo tzv. metaloidy (uhlík, kyslík, dusík, vodík, fosfor). Podle typu příměsí mohou vznikat různé mikrostruktury, což ovlivňuje významně i vlastnosti těchto slitin. Kovy i slitiny obsahují ve většině případů také nečistoty, které mohou negativně ovlivňovat jejich požadované vlastnosti, např. elektrické, mechanické, magnetické, technologické aj.

Použití neželezných kovů se nedají jen tak lehce vyjmenovat, velmi široce bychom mohli aplikace rozčlenit do následujících oblastí:

- ⇒ automobilový průmysl
- ⇒ letecký a kosmický průmysl
- ⇒ vojenský a zbrojní průmysl
- ⇒ chemický průmysl
- ⇒ jaderný průmysl
- ⇒ strojírenství
- ⇒ stavebnictví
- ⇒ energetika a materiály pro pohony
- ⇒ elektrotechnika a mikroelektronika
- ⇒ spotřební průmysl
- ⇒ lékařství a biolékařství
- ⇒ sportovní potřeby

Na základě technického rozdělení v 1. kapitole se pokusíme jednoduše si stanovit základní vlastnosti celé skupiny a vybrané vlastnosti pro některé kovy. Zajímavé budou pro vás zejména oblasti aplikací, které vám ukáží, jak moc neželezných kovů se ve vašem okolí vyskytuje a ve kterých předmětech nebo výrobcích byste to ani nečekali. Jako příklad si můžeme uvést auto nebo letadlo. Následující snímky vám znázorní zastoupení neželezných kovů a ocelí v obou dopravních prostředcích (Obr.3.1 až 3.3). V souvislosti s využitím materiálů je třeba také dodat, že v praxi nacházejí stále větší uplatnění kompozitní (složené) materiály na bázi neželezných kovů, které dosahují vyšších pevnostních charakteristik. Kompozitní (složené) materiály mohou být na jedné straně s kovovou maticí a zpevňující složkou keramickou, kovovou nebo s uhlíkovými vlákny, na druhé straně stále více nacházejí uplatnění velmi lehké kompozitní materiály s maticí epoxydovou nebo uhlíkovou zpevněnou uhlíkovými vlákny. Z hlediska výhodných mechanických vlastností (zejm. specifická pevnost, tj. poměr pevnosti k hustotě materiálu) se tyto materiály uplatňují zejména v leteckém nebo automobilovém průmyslu pod názvy CFRP, CRP, CFRTP, tedy uhlíkovými vlákny

zpevněný polymer (*angl.* Carbon fiber–reinforced polymer), uhlíkovými vlákny zpevněný plast (*angl.* Carbon fiber–reinforced plastic) nebo uhlíkovými vlákny zpevněný termoplast (*angl.* Carbon fiber–reinforced thermoplastic). Polymerní matrice může být tvořena jak termosety (pryskyřicemi,) tak termoplasty (polyester, vinyl ester, nylon). Avšak velkým a v současnosti stále více diskutovaným problémem je toxicita epoxydových polymerních pryskyřic. Velice často se o nich teď hovoří jako o endokrinních disruptorech.



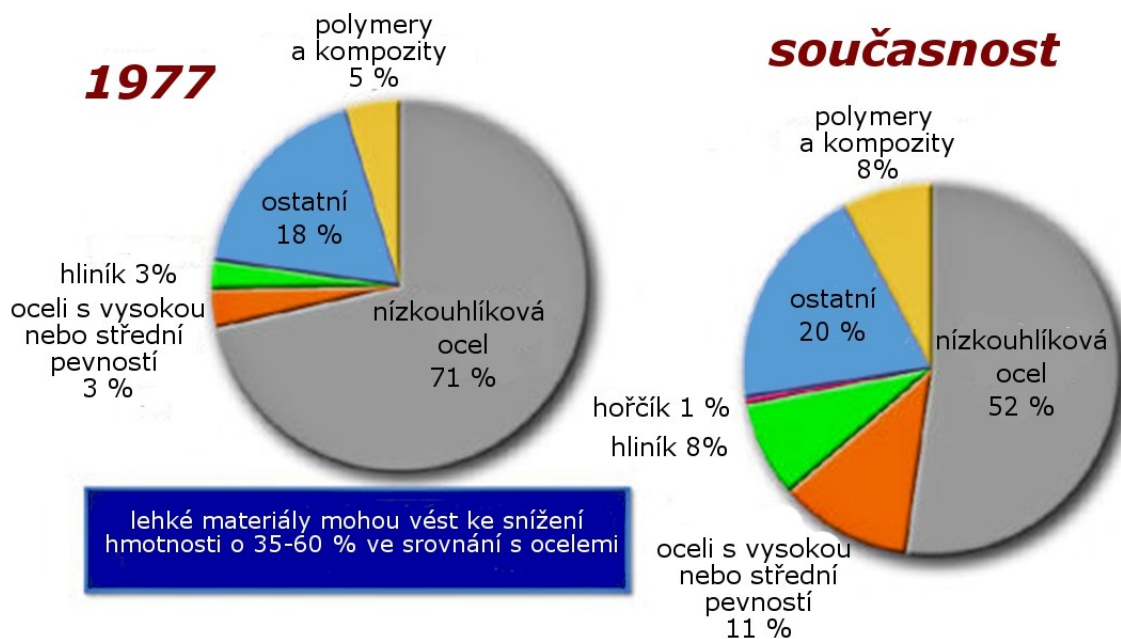
Proč nás ohrožují plasty a pryskyřice?

Pokrok civilizace je velice často bohužel vázán na devastaci přírody a poškozování živých organismů. Ani my samotní nejsme proti účinkům své vlastní „inovační“ činnosti imunní. Navíc je téměř pravidlem, že co se v jednu chvíli považuje za bezpečné a zdravotně nezávadné, se během několika málo let projeví jako vysoce rizikové nejen vůči živočišným druhům planety, ale zároveň vůči lidskému organismu, který stojí jako konečný článek potravního řetězce na samém vrcholu. V současné době si konečně začínáme uvědomovat, že plastová éra a nadšení z všemožných plastových aplikací nám přinesly více škod než užítu, že stále narůstají problémy s jejich odpadem a recyklací. Bylo zjištěno, že sloučeniny uvolněné z plastů kolují v krvi snad každého člověka kdekoli na planetě. Bohužel se plastové úlomky stávají také neodbouratelnou součástí mořského planktonu, a tím součástí potravního řetězce i člověka.

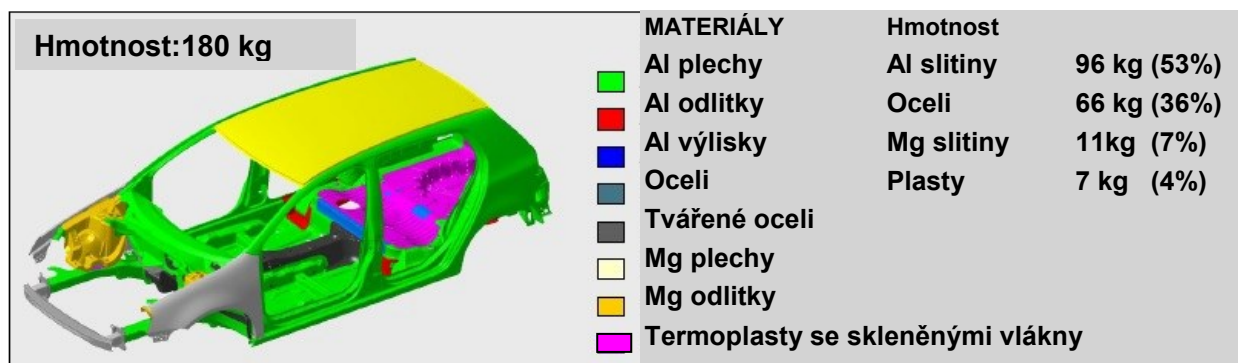
Při výrobě polykarbonátových plastů se používá toxická látka **bisfenol A** (BPA, 2,2-bis 4-hydroxyfenyl). Z těchto plastů se dostává do našeho organismu z výrobků jako jsou např. kojenecké lahve, CD a DVD nosiče, nádoby na potraviny, termopapíry (např. v účtenkách z pokladen supermarketů, restaurací, fast foodů), některé plastové zubní plomby, kávovary, hračky, počítače nebo mobilní telefony. Bisfenol je součástí vnitřních ochranných povrchů konzerv, nádobí nebo epoxidových lepidel. Najdeme ho stejně tak ve stavebnictví, elektronice nebo v medicíně. Produkce i použití BPA stále rostou už od 40. let 20. století, ročně se ho vyrobí celosvětově okolo 4 milionů tun. Jak se ale vyvarovat kontaktu s ním, natož jeho požití, když máme v domácnosti nádoby z polykarbonátu, v kterých se dlouho a v teple skladují potraviny či nápoje, když dokonce víno je v současnosti skladováno v cisternách z nerez ocele a potažených epoxidovou pryskyřicí a může být tak významným zdrojem bisfenolu A? K hrůze zjišťujeme, že BPA je součástí řady běžných spotřebních výrobků, ze kterých se může uvolňovat do prostředí a do našeho těla. Jeho výskyt byl zaznamenán nejen v ovzduší, ve vodě nebo v tělech zvířat, ale také v prachu z domácností, v potravinách, v lidské moči, v krvi a v mateřském mléce, a dokonce i v pupeční krvi a v tělech dosud nenarozených dětí vyvíjejících se v děloze matky.

Tuto chemickou sloučeninu poprvé připravil v roce 1891 ruský chemik Alexandr Dianin pomocí kondenzace fenolu a acetonu (proto bisfenol A). Dnes je už veřejně známo, že bisfenol A je toxická látka s kontroverzními účinky. A co způsobuje? Vzhledem ke své estrogení aktivitě – tedy schopností napodobit v organismu působení ženských pohlavních hormonů – působí jako **endokrinní disruptor**, tedy má schopnost narušovat funkci hormonů. Stanovit ale přesně, jak se bude určitá látka v konkrétním organismu chovat, je velmi obtížné. Toxická látka se ve velkém množství projeví jako jed, pokud je ale organismus vystaven prakticky nepřetržitě malým dávkám, je účinek velmi často individuální jak z časového hlediska, tak z hlediska závažnosti projevu. Z vědeckých studií posledních let vyplynulo, že dlouhodobé účinky bisfenolu A, byť nízkých koncentrací, mají fatální úlohu při vzniku vážných onemocnění, jako je cukrovka, rakovina prsu u žen nebo rakovina varlat a prostaty u mužů. Největší obavy odborníků vzbuzuje působení bisfenolu A na zdraví novorozenců a malých dětí. Jejich vyvíjející se organismus totiž nemá schopnost odstranit BPA z těla stejně rychle jako u dospělých. Vždyť vyvážený hormonální systém není podmínkou jenom pro rozmnožování, hormony ovlivňují všechny pochody v lidském těle a jakýkoli umělý zásah do tohoto křehkého systému může přinést nečekaně velké problémy ve zdraví i v chování lidských jedinců (a všech živých organismů planety). I když se toxikologové snaží nalézt bezpečný spodní limit pro vystavení organismu toxickým látkám, mají endokrinologové pravdu v tom, že u látek s vlastnostmi endokrinních disruptorů takový limit stanovit nelze, protože působení je ryze individuální. Někdo může po dlouhá léta snášet toxické sloučeniny ve svém těle bez problému, jiný kvůli nim umírá na nádory a rakovinu. Je třeba si uvědomit, že takové účinky však nemá jenom bisfenol A, ale také řada dalších problematických sloučenin uvolňovaných z plastů. Odhaduje se, že jako endokrinní disruptory působí ještě možná tisíc dalších chemických látek, které člověk produkuje v rámci jiných výrobních odvětví. Asi všichni již víme, že k nim patří i umělé hormony z antikoncepčních pilulek, které mění životní podmínky vodních organismů v povrchových tocích (jako první to zaznamenaly ryby a žáby a mají problémy s rozmnožováním, samečkové se mění v samičky), zbytky pesticidů a herbicidů užívaných v zemědělství (podívejte se na účinky například tolik proklamovaného herbicidu Roundup, obsahujícího glykofosát) také míří přímo na náš hormonální systém a způsobují tak rakovinu či neplodnost.

Pokud se chcete dozvědět něco více, podívejte se na následující odkazy:
<http://www.nazeleno.cz/bydleni/odpady-1/bisfenol-a-ftalaty-endokrinni-disruptory-plasty-strasi-vsude-kolem-nas.aspx>
<http://tn.nova.cz/clanek/pozor-pokladni-uctenky-obsahuji-zivotu-nebezpecnou-latku.html>
<http://www.greenpeace.org/czech/cz/Kampan/Toxicke-znecisteni/BPA/>
http://cs.wikipedia.org/wiki/Endokrinn%C3%AD_disruptory
<http://suta.blog.respekt.ihned.cz/c1-60203590-endokrinni-disruptory-desitky-vedcu-vyzyvaji-evropskou-komisi-k-akci>
http://www.sekurit.com/GE/index.asp?nav1=GC&fn=env_intro.html



Obr. 3.1 Srovnání zastoupení používaných materiálů v osobních automobilech v roce 1977 a v současnosti: zvyšování podílu lehkých materiálů

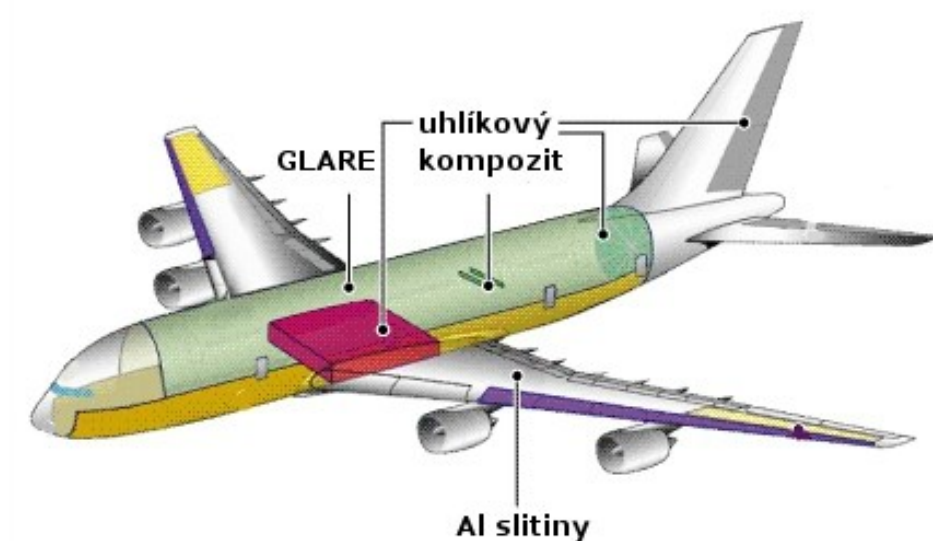


Obr.3.2 Rozdělení materiálů podle koncepce superlehkého auta (více na [1])

Použitím lehkých slitin a kompozitních materiálů v automobilech (Obr.3.2) je možné v současnosti uspořit na jejich hmotnosti od 35 do 60%, což s sebou nese zejména úsporu paliva a nižší dopad na ekologickou zátěž z hlediska emisí. Také v letectví se již dlouhou dobu uplatňují lehké slitiny a kompozitní materiály, jak dokladuje Obr.3.3 pro nový typ letadla Boeing 787, v jehož konstrukci se vyskytuje 50% kompozitů a 20% Al materiálů oproti Boeingu 777, který má 12% kompozitů a 20% Al slitin (více na [2]). Rovněž v dopravním letadle Airbus A380 je zastoupení kompozitního materiálu GLARE na bázi hliníku, velmi vysoké a umožnilo úsporu 500 kg při zvýšení užitných vlastností.



Obr.3.3. Koncepce rozložení materiálů v Boeingu 787 [2]



Obr.3.4 Lehké materiály v Airbus A380: GLARE (více na [3])

3.1 Těžké kovy

Mezi obecné nebo-li těžké neželezné kovy řadíme kovy, které mají hustotu větší než $3,5 \text{ g/cm}^3$ do přibližně 12 g/cm^3 a teplotou tavení nepřesahují teplotu tavení železa.

Můžeme je dále rozdělit podle teploty tavení na dvě skupiny

- se střední teplotou tavení: Cu, Ni, Co, Mn
- s nízkou teplotou tavení: Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, Sn, Sb, Ga, In, Tl

Další rozdělení může brát v úvahu různá kritéria, tedy nejen hustotu, ale také např. protonové číslo, atomovou hmotnost nebo toxicitu (Ni, Cd, Hg, ..). Mezi těžké kovy bychom mohli řadit i další

přechodové (tranzitivní) kovy (Pt, W, aj.), ale z hlediska specifických vlastností již splňují kritéria pro zařazení do dalších skupin technického rozdělení (TAB.1.1 v kap.1). Dále si uvedeme jen vybrané vlastnosti a aplikace u některých kovů.

Většina těžkých kovů je velmi toxických Hg, Pb, Sb, Ni, Cd, Co, některé se vyskytují v lidském těle jako tzv. biogenní stopové prvky – Cu, Zn, přesto je s nimi také nutné uvažovat, jako s potenciálními zdroji alergických reakcí, pokud jsou v kontaktu s lidským tělem v množstvích větších než stopových.

Tab.3.1 Fyzikální vlastnosti těžkých neželezných kovů

Kov	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Sn
Vlastnost						
Molární hmotnost (g/mol)	63,55	58,69	207,2	65,38	200,59	118,71
Hustota ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	8,96	8,9	11,34	7,13	13,56	7,3
Teplota tavení (°C)	1085	1455	327,5	419,6	-38	232
Teplota varu (°C)	2835	2730	1740	906	357	2602

3.1.1 Měď

Vlastnosti:

- ❖ vysoká elektrická a tepelná vodivost
- ❖ dobrá korozní odolnost
- ❖ vysoká tvařitelnost ($A=50\%$)
- ❖ dobrá svařitelnost, pájení

Vyrábí se z primárních surovin pyrometalurgicky i hydrometalurgicky, čistota vyrobené mědi se pohybuje od 99,9-99,98 hm. %. Nečistoty (Ag, As, Sb, Ni, Fe, Pb, Se, Te, O, S) výrazně snižují elektrickou i tepelnou vodivost, ale zvyšují tvrdost.

Mezi slitiny mědi se řadí:

- 1) mědi a slitiny s vysokým obsahem mědi
- 2) mosazi Cu-Zn
- 3) bronzы Cu-Sn, Cu-Al, Cu-Si a Cu-Pb
- 4) slitiny Cu-Ni

Použití čisté mědi i slitin:

- ⇒ elektrotechnický průmysl - součásti manometrů, spínače, pojistky, pružiny, součásti spínačů, upínací kolíky, ventily, vybavení pro svařovací techniku, součásti pro počítače, pro přenos dat a telekomunikace
- ⇒ námořnický průmysl - čerpadla, ventily, chladiče v elektrárnách, zařízení pro demineralizaci, trupy lodí, výměníky tepla, chladiče
- ⇒ tepelná technika – chladiče, výměníky, součásti čerpadel, převodová kola,
- ⇒ strojírenství – pružiny, ložisková pouzdra, ozubená kola armatury, kluzná ložiska, šnekové převody, plátování; dekorativní a architektonické prvky

3.1.2 Nikl

Vlastnosti:

- ❖ pevnost za nízkých i vyšších teplot
- ❖ dobrá korozní odolnost
- ❖ stálý na vzduchu, v žáru oxiduje
- ❖ odolný proti zásadám, proti kyselinám málo
- ❖ pozor! alergenní, mutagenní, teratogenní a karcinogenní

Vyrábí se z primárních surovin pyrometalurgicky i hydrometalurgicky.

Použití čistého Ni:

- 65 % - výroba nerez ocelí
- 12 % - výroba vysoce legovaných Ni slitin pro energetiku, letectví, automobilový průmysl (turbíny, motory aj. zařízení pracující za zvýšených a vysokých teplot)
- 23% - výroba jiných slitin, nabíjecích baterií, katalyzátorů a dalších chemikálií, keramiky, mincí a odlitků, k barvení skla (na zeleno) a k pokovování (galvanické poniklování)

Použití slitin: plynové turbíny, rakety, letecké motory, chemický průmysl, metalurgické provozy, automobilový průmysl, ...

3.1.3 Olovo

Vlastnosti:

- ❖ páry $T > 550^{\circ}\text{C}$
- ❖ čisté Pb i jeho sloučeniny – jed – ekotoxicita !
- ❖ ochrana před rtg. zářením (pohlcuje rtg. záření)
- ❖ špatně vede teplo a elektrický proud
- ❖ nízkoteplotní supravodič (pod 7,2 K)
- ❖ malá tvrdost a pevnost, velká tažnost
- ❖ stále v prostředí kyselin, pokud nejsou silně oxidická

Vyrábí se pouze pyrometalurgickými postupy, hydrometalurgické postupy náročné

Použití

Slitiny - všechny toxické!!

- ⇒ stavebnictví - použití olova pro rozvodné trubky ve stavebnictví a pro výrobu elektrických kabelů se nahrazuje plastickými hmotami.
- ⇒ obaly a ochranné povlaky - hliník, cín, železo a plastické hmoty postupně vytlačují olovo z oblasti balení a ochranných úprav výrobků.
- ⇒ tvrdé olovo - Pb-6-7%Sb
- ⇒ akumulátorové baterie (auta)
- ⇒ chemický průmysl – odolnost proti H_2SO_4 - vykládání van a zařízení, pláště zemních kabelů
- ⇒ pájky - Pb-Sn (Cd, Ag, Cu) – s nízkou teplotou tavení (T_m), dnes nahrazovány jinými pájkami
- ⇒ s Sn: 4 - 90% podle účelu – radiotechnika, potravinářství
- ⇒ ložiskové kovy: Pb-Sn-Sb (Cu, Ni) – babbity- dobrá pevnost v tlaku, kluzné vlastnosti, dobrá tepelná vodivost, nízká teplota tavení, rovnoměrné rozložení složek
- ⇒ liteřina: Pb-Sb-Sn (dnes vlivem elektronické sazby knih na ústupu) výroba písmen v tiskařství ($\downarrow T_m$, měkká ale přitom odolává tlaku při tisku, slévatelnost)
- ⇒ Pb - jako přísada v jiných slitinách – zlepšení technologických vlastností (mosazi, automatové oceli, Pb- bronz, ...)

Sloučeniny všechny toxické!! - systematicky nahrazovány jinými látkami nebo prvky;

Pb_3O_4 – ochranné nátěrové hmoty, PbCO_3 – krycí běloba, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ – tetraethylolovo - antidetonační přísada do benzinů - *dnes zakázána a nahrazována přísadami aromatických uhlovodíků*

3.1.4 Zinek

Vlastnosti:

- ❖ dobrá slévatelnost a tvařitelnost za tepla
- ❖ na vzduchu $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$ - ochrana před korozi
- ❖ ve vodě poměrně stálý

Výběr technologie pyro- nebo hydrometalurgického postupu pro výrobu Zn závisí na více faktorech, mezi které patří množství nečistot v surovině, kovnatost koncentrátů, dostatek elektrické energie nebo kvalitního redukovadla bez síry, požadovaná kvalita vyrobeného zinku a ekonomika procesu.

Použití a slitiny:

- ⇒ pozinkování, plechy, pásy
- ⇒ především pro výrobu slitin – mosazi: červená (převaha mědi) nebo bílá (převaha Zn)
- ⇒ výroba suchých článků (baterie)
- ⇒ pro slévarenské účely – výroba tenkostěnných odlitků tlakovým litím slitin Zn-4% Al, Zn-4-6%Al-1-3%Cu - strojní součásti, předměty denní potřeby, karburátory a palivová čerpadla, součásti měřících a kontrolních přístrojů, části malých elektromotorků, převody a pákové mechanismy, součásti fotoaparátů a filmových kamer, kování k nábytku a součásti kuchyňských strojků, miniaturní odlitky, např. části zdrhovadel

3.1.5 Rtuť

Vlastnosti:

- ❖ stříbřitě bílý kapalný kov
- ❖ těžký kov
- ❖ špatný tepelný vodič - tepelná vodivost $9,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- ❖ dobře vede elektrický proud - elektrický odpor $98,4 \text{ } \Omega\text{cm}$
- ❖ nejnižší T_m a T_v ze všech kovů
- ❖ dobrá schopnost rozpouštět kovy → slitiny – amalgámy
- ❖ tvoří organokovové sloučeniny metylrtuť, etylrtuť, fenylrtuť
- ❖ všechny sloučeniny a slitiny - **velmi toxické**
- ❖ ušlechtilý kov - reaguje pouze s kyselinami, které mají oxidační účinky

Vyrábí se pražením sulfidické rudy, vzniká kovová Hg. Největší výrobce: Čína a Kyrgystán

Použití :

- nejvýznamnější uplatnění - ve formě svých *slitin s jinými kovy* → **amalgámy** - ochotně je tvoří s Au, Ag, Cd, Zn, Cu, Na, avšak s Fe, Ni a Co nevznikají vůbec.
- dentální amalgámy s Ag, Cu a Sn
- amalgamace - při výrobě zlata, stříbra a sodíku
- výbojky a zářivky (direktiva EU → náhrada žárovek, potenciální nebezpečí zvýšení Hg v odpadu (viz http://www.denik.cz/z_domova/usporne-zarivky-nastupuji-a-ceka-je-zakaz20090830.html))
- vakcíny - thimerosal
- polarografie, analytická chemie - referenční elektroda
- fyzikální a elektrochemické přístroje (teploměry, tlakoměry, rtuťové vývěvy)
- červená rtuť (komplexní polymer obsahující izotopy rtuti a antimonu, vyrábí se chemickou syntézou a následným ozařováním v jaderném reaktoru) - možná rozbuška pro štěpné i fúzní nukleární zbraně
- výroba průmyslových rozbušek - třaskavá rtuť (fulminát rtuťnatý $\text{Hg}(\text{ONC})_2$)
- materiály pro polovodiče a IF detektory - selenid, teluridy (se Zn a Cd)

Ekologické aspekty průmyslového použití

- vážné ekologické, zdravotní a společenské problémy: vazba rtuti na sulfhydrylové skupiny proteinů → křeče, kóma, smrt → Evropská unie přijala strategii eliminace rtuti, která má zahrnovat snížení emisí rtuti do prostředí, řešení problému dlouhodobých přebytků rtuti, ochranu lidí a podporu mezinárodních akcí týkajících se rtuti. Připravovaná strategie → dopad také na sektor nakládání s odpady.
- vliv na zdravotní stav lidského organismu **jednoznačně negativní**.

- **kumulativní jed** stejně jako Cd - z organismu se vylučuje jen velmi pozvolna a obtížně, jeho většina se přitom koncentruje především v ledvinách a v menší míře i v játrech a slezině, bylo prokázáno, že rtuť může v ledvinách setrvat až desítky let → při chronické otravě rtutí jsou tedy nejvíce ohroženy.

Zdroje znečištění rtutí v roce 2000:

- 65% ze spalování ve stacionárních zařízeních – tepelné elektrárny na uhlí nebo plyn
- 11% z výroby zlata
- 6,8% z výroby dalších neželezných kovů tavením
- 6,4% z výroby cementu
- cca 3,0% ze skládek odpadů domácích, nebezpečných a krematorií, ze spalených zbytků po čištění odpadních vod (údaj je pouze přibližný, informace jsou omezené, může tedy být 2-5 x vyšší!)
- 3,0% z výroby kaustické sody
- 1,4% z výroby surového železa a ocelí
- 1,1% z výroby Hg, zejména pro baterie
- 2,0% z ostatních zdrojů

3.1.6 Cín

Vlastnosti:

- ❖ stříbrolesklý
- ❖ nízká tvrdost
- ❖ nízký bod tání
- ❖ dobře kujný (až na tenké fólie)
- ❖ odolný vůči korozi (málo odolává silným minerálním kyselinám a alkalickým roztokům)
- ❖ na vzduchu i ve vodě za normálních teplot poměrně stálý
- ❖ zdravotně nezávadný
- ❖ tři krystalické modifikace: šedý α -Sn, bílý β -Sn, γ -Sn

Vyrábí se z primárních surovin pyrometalurgicky.

Použití :

čistý Sn: výroba pájek (35%), pocínování plechů (25%), výroba chemikálií (15%), výroba bronzů Cu-Sn, legura do slitin Ti -letectví, Zr-jaderný průmysl, ložiskové kovy- Sn s Sb, Cu nebo Pb (viz níže).

3.2 Lehké kovy

K lehkým kovům patří kovy, které mají hustotu $0,53-3,75 \text{ g/cm}^3$ a teplotou tavení nepřesahují teplotu tavení železa. Můžeme je dále rozdělit podle teploty tavení na dvě skupiny:

- a) se střední teplotou tání: Al, Mg, Be, Ca, Sr, Ba.
- b) s nízkou teplotou tání: Li, Na, K, Rb, Cs.

Další rozdělení může brát v úvahu *fyzikální a chemické vlastnosti lehkých kovů*:

- a) I. skupina: kovy alkalické Li, Na, K, Rb, Cs, (Fr - radioaktivní).
- b) II. skupina: kovy alkalických zemin Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Hliník stojí samostatně - ve III. skupině.

Vlastnosti alkalických kovů

- nejlehčí ze všech známých kovů vůbec
- směrem od Li k Cs se zvětšuje jejich hustota (první tři jsou lehčí než voda), ale naopak klesá jejich teplota tání a varu
- velmi reaktivní, v přírodě se nachází pouze ve sloučeninách

- na vzduchu se rychle oxidují a v důsledku vlhkosti přecházejí na zásady (uchovávají se většinou v suchém kyslíku shoří na peroxidy MeO_2 kromě Li, které hoří na oxid litný pouze s příměsí svého peroxidu)
- reagují s vodou za vývoje vodíku

Vlastnosti kovů II.A skupiny (Be, Mg +kovy alkalických zemin)

- poslední 4 prvky ve skupině (Ca, Sr, Ba a Ra) se již silně podobají alkalickým kovům, a proto se nazývají kovy alkalických zemin.
- velmi reaktivní, v přírodě se nachází pouze ve sloučeninách
- na vzduchu se pokrývají vrstvičkou svých oxidů
- všechny reagují s vodou za vývoje vodíku

Všechny lehké kovy se vyrábí elektrolýzou roztavených solí nebo termickou redukcí s redukčním činidlem.

Tab.3.2 Fyzikální vlastnosti lehkých neželezných kovů

Kov	Al	Mg	Be	Li
Vlastnost				
Molární hmotnost (g/mol)	26,98	24,31	9,01	6,94
Hustota ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	2,7	1,74	1,85	0,53
Teplota tavení ($^{\circ}\text{C}$)	660,5	650	1289	181
Teplota varu ($^{\circ}\text{C}$)	2520	1090	2470	1342

3.2.1 Hliník

Fyzikální vlastnosti hliníku:

- ❖ vysoká tepelná i elektrická vodivost
- ❖ elektrický odpor $0,027\text{--}0,029 \text{ } \Omega\text{mm}^2/\text{m}$
- ❖ smrštění lineární 1,75%, objemové 6 %
- ❖ nemagnetický
- ❖ vysoká odolnost proti korozi (roste s čistotou Al, vznik povlaku Al_2O_3)
- ❖ značná afinita ke kyslíku (vznik Al_2O_3)
- ❖ neodolává silnějším zásadám
- ❖ nízké pevnostní vlastnosti
- ❖ redukční vlastnosti

Výroba z oxidu hlinitého elektrolýzou nebo termickou redukcí uhlíkem.

Příklady výrobků a použití čistého Al :

- ⇒ plechy, profily, tyče, pásy, trubky, dráty, výlisky
- ⇒ nádobí, plechovky na nápoje, fólie
- ⇒ dezoxidační přísada
- ⇒ vinutí v transformátorech
- ⇒ plátování hliníkem
- ⇒ slitiny (s Cu, Mn, Si, Mg, Zn, Ti, Li, Sc, Fe, Sn aj.)

Slitiny hliníku jsou prakticky všechny s komplexním složením, což představuje odlišnost a komplikovanost mikrostruktury jednotlivých slitin a následně také druh sekundárního zpracování (tváření, tepelné zpracování) a použití. Hlavním důvodem k legování hliníku je zvýšení pevnosti, tvrdosti a odolnosti proti otěru, korozi, vyšším teplotám nebo únavě. Z hlediska přípravy rozdělujeme slitiny na *slévarenské* (např. pro litá kola, bloky motorů, písty, ložiska, pouzdra) nebo *tvařitelné* (např. pro různé profily, karosérie, chladiče, zábradlí, konstrukční prvky aut, lodí, člunů, letadel okenních rámců, pouličních světel, dopravních značek, apod.).

3.2.2 Hořčík

Fyzikální vlastnosti hořčíku:

- ❖ elektricky vodivý méně než hliník (38,6 % IACS)
- ❖ tepelná vodivost
- ❖ korozivzdornost na vzduchu dobrá ve vodě klesá
- ❖ reaktivní - bouřlivá reakce s O_2 , povrch - oxidická vrstva, vývoj vodíku
- ❖ nízké mechanické vlastnosti
- ❖ dobrá tvařitelnost za vyšší teploty
- ❖ tlumivé vlastnosti- výborně absorbuje elastické vibrace

Výroba elektrolýzou roztavených solí nebo silikotermickou redukcí

Použití:

- ⇒ letectví - převodové skříně, převodovky
- ⇒ automobilový průmysl – např. konzoly držáku sloupku řízení, konzoly brzdového a spojkového pedálu, rámy opěradla a spodku sedadla, vana akumulátoru, atd.
- ⇒ elektrotechnika - anody, suché články, záložní články
- ⇒ informační a komunikační technika – kryty a chasis pro audio-video techniku, PC, mobily
- ⇒ doprava a překládání zboží - gravitační dopravníky, korečkové dopravníky
- ⇒ průmyslové stroje (textilní, tiskařské) – funkčnost při vysokých rychlostech – lehké, aby byly sníženy odstředivé síly
- ⇒ pracovní nástroje
- ⇒ jaderná technika – obálky palivových článků jaderných reaktorů

3.2.3 Beryllium

- ❖ vysoká tuhost
- ❖ nízká hmotnost
- ❖ lehčí než hliník a tužší než ocel
- ❖ křehký
- ❖ drahý
- ❖ velká reaktivita
- ❖ při úderu do berylia neodlétají jiskry, obdobně se chovají i jeho slitiny
- ❖ toxický – v každé formě
- ❖ vysoká propustnost pro rtg.záření a tepelné neutrony
- ❖ vysoká rychlost šíření zvuku v Be (12 870 m/s)

Kovové beryllium se získává magneziotermickou redukcí nebo elektrolýzou.

Použití:

Použití Be v jaderném, vojenském a obranném průmyslu je hlavním důvodem, proč neexistují přesné údaje o roční produkci a spotřebě Be.

- ⇒ legující prvek do mnoha slitin (zvyšuje pevnost, tvrdost, odolnost vůči korozi, otěru i únavě)- konstrukční součásti letadel a kosmických lodí, odolné elektrické kontakty, nejiskřivější ruční nářadí
- ⇒ jaderná energetika - neutronová zrcadla, moderátorové tyče
- ⇒ špičkové elektrodynamické vysokotónové reproduktory
- ⇒ oxid berylia – gyroskopy, obaly termočlánků, komponenty do laserů, izolace

3.2.4 Lithium

Vlastnosti:

- ❖ lehké, měkké
- ❖ elektricky vodivé
- ❖ koeficient tepelné roztažnosti dvakrát větší než u Al

- ❖ nejvyšší specifická tepelná kapacita ze všech pevných prvků
- ❖ velká reaktivita
- ❖ nejnižší hustota z kovů, plave na vodě i na petroleji

Výroba hydrometalurgicky a elektrolýzou

Použití:

Lithium hraje díky svým vlastnostem důležitou roli v rozvoji moderního průmyslu. Oblasti praktických aplikací úzce souvisí s progresivními technologiemi a zahrnují:

- ⇒ výroba primárních a sekundárních článků
- ⇒ výroba chemických komponent pro jaderné reaktory
- ⇒ výroba speciálních olejů a mazadel nerozpustných ve vodě
- ⇒ výroba skla, keramiky a umělých vláken (Li_2CO_3 , minerály Li),
- ⇒ výroba primárního hliníku (použití tavidla Li_2CO_3 při elektrolýze Al)
- ⇒ metalurgie lehkých konstrukčních slitin (slitina Al-Li, Al-Me-Li pro letecký průmysl)
- ⇒ výroba systémů pro chlazení a čištění vzduchu
- ⇒ výroba dezinfekčních prostředků
- ⇒ v chemickém průmyslu pro výrobu katalyzátoru n-butyl-lithia pro výrobu syntetického kaučuku
- ⇒ farmaceutický průmysl

3.3 Ušlechtilé kovy

K ušlechtilým kovům patří kovy, které jsou velmi dobře odolné proti korozivnímu působení okolního prostředí a oxidacím na vzduchu. Z hlediska chemického se dají charakterizovat jako elektropozitivní (viz Beketovova řada napětí prvků) a proto bychom sem mohli zařadit také měď, tu jsme si však přiřadili již k těžkým kovům. Podle teploty tavení je můžeme dále ještě rozdělit na:

- a) se střední teplotou tání: Ag, Au
- b) s vysokou teplotou tání: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt

Tab.3.3 Fyzikální vlastnosti ušlechtilých kovů

Kov	Au	Ag	Pt	Pd
Vlastnost				
Molární hmotnost (g/mol)	196,97	107,87	195,08	106,4
Hustota ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	19,28	10,49	21,45	12,02
Teplota tavení ($^{\circ}\text{C}$)	1063,7	960,5	1769	1555
Teplota varu ($^{\circ}\text{C}$)	2530	2212	3827	2927

3.3.1 Zlato

Vlastnosti:

- ❖ měkké, houževnaté (pevnost se dá zvýšit přidáním jiných kovů)
- ❖ tvárné: z 1 g Au je možné připravit 1 m² fólie
- ❖ výborný tepelný a elektrický vodič
- ❖ dobré slévarenské vlastnosti
- ❖ chemicky a korozně velmi odolné, reaguje pouze s lučavkou královskou, se směsí organických sloučenin (jodu, tetraetylamonijodidu a acetonitrilu) a s vodným roztokem jodidu draselného a jodu
- ❖ čistota: ‰; karát=1000/24 ‰ ; 1 unce [oz] = 28,3495 g;
tradiční jednotka hmotnosti zlata: 1 trojská unce [Troy oz] = 31,1034807 gramů (→ 32,15 trojských uncí = 1 kg)

Vyrábí se dvěma způsoby, buď amalgamací, anebo kyanidováním, oba způsoby jsou z ekologického hlediska problematické.

Použití čistého Au a slitin:

- ⇒ klenotnictví (změna barvy - slitiny s Pd, Ag, Cu, Ni, Pt)
- ⇒ dekorace skla a porcelánu
- ⇒ součásti laboratorních přístrojů
- ⇒ trysky na výrobu umělého hedvábí
- ⇒ hroty per Ag-Au-Cu
- ⇒ zubní lékařství – Pt-Au
- ⇒ mechanické a galvanické pokovování
- ⇒ elektrotechnika – kontakty
- ⇒ fólie v kosmickém a lékařském odvětví
- ⇒ investiční kov

3.3.2 Stříbro

Vlastnosti:

- ❖ nejlepší elektrická vodivost ze všech kovů
- ❖ výborná tepelná vodivost
- ❖ dobře tvařitelné
- ❖ vysoká odrazivost pro viditelné světlo
- ❖ poměrně stálé i ve slabších oxidačních činidlech a rozt. solí, zřed. H_2SO_4
- ❖ rozpouští se v konc. silně oxidačních kyselinách HNO_3 a horké H_2SO_4
- ❖ za přítomnosti kyslíku se rozpouští v roztocích alkalických kyanidů za vzniku kyanostříbrnanového iontu $[Ag(CN)_2]^-$
- ❖ na suchém čistém vzduchu je stříbro neomezeně stálé, stačí však i velmi nízké množství sirovodíku H_2S , aby stříbro začalo černat (*vznik vrstvy Ag_2S na povrchu*)

Vyrábí se buď pyrometalurgicky (jako spoluprodukt při výrobě Pb), elektrolyticky nebo hydrometalurgicky (amalgamace nebo kyanidování).

Použití, slitiny a sloučeniny:

- ⇒ elektrotechnika - kontaktní slitiny -Ag-Cu-Cd, W, Mo, Ag-Ni
stříbrné pájky Ag-Zn-Cu(Cd), Ag-Sn-Cu
záznamová média – vrstvy v CD a DVD (u levnějších Ag nahrazeno Al)
- ⇒ galvanické pokovování
- ⇒ dekorativní prvky a klenotnictví - stolní nádobí a přístroje, kvalitní zrcadla, slitiny Au-Ag, Ag-Cu, pokovování rhodiem
- ⇒ dentální odvětví – stříbrné amalgámy Ag-Sn-Hg, slitiny Pd-Ag, Au-Ag
- ⇒ chemický průmysl - katalyzátory v organochemických reakcích
- ⇒ spotřební průmysl - antibakteriální úpravy domácích spotřebičů pomocí nanočástic Ag
- ⇒ sloučeniny využívané v průmyslu: $AgNO_3$, $AgCl$ a $AgBr$ (fotografický průmysl), AgI

3.3.3 Platina

Vlastnosti:

- ❖ ušlechtilá, odolná, kujná a tažná,
- ❖ elektricky i tepelně středně dobře vodivá
- ❖ snadno se rozpouští v lučavce královské
- ❖ pomalu se rozpouští i v HCl za přítomnosti vzdušného kyslíku nebo peroxidu vodíku
- ❖ společně s Os a Ir patří k prvkům s největší známou hustotou (Pt – 3x větší hustotu než Fe)
- ❖ pohlcuje značné objemy plynného H_2
- ❖ katalytické vlastnosti a to jak ve sloučeninách, tak ve formě kovu

- ❖ výjimečná chemická stálost
- ❖ vysoká teplota tavení
- ❖ vyskytuje se prakticky pouze ve formě ryzího kovu (téměř vždy jsou v menší míře přítomny i další Pt kovy- Rh, Pd, Ir) uvnitř ultrabazických magmatitů

Použití a slitiny:

- ⇒ legura do slitin s Rh a Ir pro tavící a spalovací kelímky a vysokoteplotní zařízení
- ⇒ materiál do speciálních pecí na tažení optických vláken ve sklářském průmyslu
- ⇒ katalyzátor v chemickém průmyslu při organických syntézách
- ⇒ autokatalyzátory
- ⇒ cis-Pt ve velmi účinných cytostatikách
- ⇒ elektrické kontakty
- ⇒ Pt-Rh termočlánky pro sklárství a metalurgii
- ⇒ šperky
- ⇒ pokovování méně ušlechtilých kovů
- ⇒ součástí některých *dentálních slitin* především ve spojení s moderními keramickými materiály

Platinové kovy se vyskytují v různém množství spolu s Pt

3.4 Vysokotavitelné kovy

K vysokotavitelným neboli těžkotavitelným kovům patří kovy s teplotou tavení vyšší než je u železa a které jsou výjimečně odolné proti teplotě a otěru. Vzhledem k vysoké teplotě tavení jsou tyto kovy a jejich slitiny také odolné proti tzv. tečení materiálu do poměrně vysokých teplot. Další rozdělení bere v úvahu také typ krystalické mřížky, i když některé z těchto kovů se vyskytují s alotropickou přeměnou (jako např. Ti nebo Zr), to tedy znamená, že z teploty tavení (nebo z pokojové teploty) přechází s poklesem (nebo nárůstem) na další krystalickou strukturu.

- a) s kubickou mřížkou stereocentrickou (KSC): W, Ta, Nb, Mo, V, Cr
- b) s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou (HTU): Ti, Zr, Hf, Tc, Re

Tab.3.4 Fyzikální vlastnosti vysokotavitelných kovů

Kov	Ti	W	Mo	Ta
Vlastnost				
Molární hmotnost (g/mol)	47,9	183,85	95,94	180,9
Hustota ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	4,51	19,32	10,22	16,6
Teplota tavení ($^{\circ}\text{C}$)	1670	3395	2623	2996
Teplota varu ($^{\circ}\text{C}$)	3285	5930	4651	5425

3.4.1 Titan

Vlastnosti:

- ❖ šedý až stříbřitě bílý kov
- ❖ dvě alotropické modifikace: struktura nízkoteplotní α s mřížkou HTU a vysokoteplotní β s mřížkou KSC
- ❖ stálý na vzduchu i za vysokých teplot (vrstva oxidu TiO_2)
- ❖ o 30% pevnější a o 45% lehčí než ocel
- ❖ o 60% těžší a o 200% odolnější než hliník
- ❖ reaktivnost za zvýšených teplot s O_2 , H_2 , N_2 , C $\Rightarrow$ hydridy, nitridy, oxidy, karbidy $\Rightarrow$ křehkost
- ❖ s halogeny $\Rightarrow$ prchavé sloučeniny
- ❖ odolává mořské vodě a některým kyselinám, rozpouští se v HCl, HF, lučavce královské

- ❖ obecně: dobrá odolnost proti atmosférické korozi a většině průmyslových a minerálních kyselin
- ❖ odolnost proti vysokým teplotám
- ❖ poměrně nízká měrná hmotnost

Titan se vyrábí speciální metodou, tzv. **Krollovou metodou**, neboť za vysokých teplot reaguje snadno s kyslíkem, a proto jej nelze redukovat z oxidu TiO_2 . Ten se převádí na TiCl_4 a pomocí Mg se z něj redukuje.

Použití a slitiny:

Titan je velmi perspektivní kov z hlediska různých aplikací a pokud by byly nalezeny úspornější metody jeho výroby, mohl by v budoucnu nalézt mnohem širšího uplatnění než je tomu dnes:

Čistý nebo legovaný titan:

- ⇒ legování slitin Ni, Al, Fe aj.
- ⇒ šperkařství, obroučky brýlí, luxusní hodinky
- ⇒ nepřilnavé nádoby, kuchyňské spotřebiče
- ⇒ sportovní vybavení, rámy cyklistických kol
- ⇒ architektura

Slitiny na bázi α , β a $\alpha+\beta$ struktury, jejichž použití je široké a různorodé:

- ⇒ konstrukce chemických zařízení - čerpadla, armatury, reaktory, nádrže, výměníky
- ⇒ letectví – lopatky turbín, kompresory: slitiny Ti-Al (Sn, Zr, Mo), Ti-V10(Fe, Al), **Ti-6Al-4V** (nejdůležitější slitina s $\alpha+\beta$ strukturou)
- ⇒ biokompatibilní materiály - stenty, kloubní náhrady, mikrodlahy, rovnátka, chirurgické nástroje : **Ti-6Al-4V**, Ti, Ti-Al, TiNi, aj.
- ⇒ paměťové slitiny - NiTi, TiNb - jako biokompatibilní materiály, termostatické součástky, termostatické baterie, aktuátory, materiály tlumící vibrace, spojovací prvky a další

Sloučeniny: TiO_2 – titanová běloba, TiC – slinuté karbidy, TiN- nástříky na nástrojích

3.4.2 Wolfram

Vlastnosti:

- ❖ v čistém stavu houževnatý
- ❖ chemicky stálý i na vlhkém vzduchu
- ❖ nestálý v přítomnosti oxidačních činidel
- ❖ při 600°C na vzduchu oxiduje – porušení

Vyrábí se v práškové formě hydrometalurgicky s následným zpracováním pomocí procesů práškové metalurgie (lisování, slinování).

Použití:

- ⇒ vlákna žárovek, elektrody obloukových lamp, RTG lamp, elektrické kontakty, elektrody zapalovacích svíček, termočlánky pro $T > 2000^\circ\text{C}$, topné odpory do 2500°C
- ⇒ legura ocelí a jiných slitin
- ⇒ slinuté karbidy (destičky nástrojů) – widia, diadur
- ⇒ wolframové pseudoslitiny (**Wolfram Heavy Alloys**) – pro podkaliberní střely místo uranu, vyráběny práškovou metalurgií s následným tepelným zpracováním a tvářením - podle požadavků na vlastnosti finálního výrobku

Spotřeba wolframu ve světovém měřítku je rozdělena do následujících oblastí:

- 38 % na výrobu legovaných ocelí,
- 25 % na výrobu slinutých karbidů,
- 9 % na výrobu litých karbidů,
- 14 % na výrobu polotovarů z čistého W a W slitin,
- 14 % na jiné účely.

3.4.3 Molybden

Vlastnosti:

- ❖ houževnatý, dá se válcovat a pájet
- ❖ chemicky stálý proti vzduchu, kyselinám i zásadám za normální teploty
- ❖ nestálý v přítomnosti oxidačních činidel
- ❖ při 800°C na vzduchu oxiduje – porušení

Vyrábí se hydrometalurgicky a elektrolýzou.

Použití:

- ⇒ slitina (předslitina) ferromolybden
- ⇒ legura žáruvzdorných ocelí a slitin
- ⇒ elektrotechnika – závěsy a jádra vinutí žárovek, součástky spojené se zatavováním do skla a křemene ve vakuové technice, stínítka elektronů
- ⇒ pletiva a dráty korozivzdorných sít v chemickém průmyslu
- ⇒ legura do speciálních pevných a houževnatých ocelí
- ⇒ legura do rychlořezných ocelí (s Cr, Ni, Co a V)
- ⇒ Mn oceli a slitiny odolné vůči kyselinám
- ⇒ Mo dráty slouží jako nosiče wolframového vlákna v žárovkách
- ⇒ MoS₂ sulfid molybdeničitý - černá práškovitá sloučenina- jako mazadlo v extrémních teplotách nebo tlacích

3.4.4 Tantal

Vlastnosti:

- ❖ stříbrolesklý a na vzduchu stálý kov
- ❖ mimořádně chemicky odolný - odolává působení kyselin, ale reaguje s roztavenými hydroxidy alkalických kovů

Výroba tantalu a niobu se provádí zejména hydrometalurgicky, méně pyrometalurgicky. Oddělení Ta od Nb se provádí extrakcí organickými rozpouštědly nebo pomocí iontoměničů. Kovový tantal se získává také elektrolýzou roztavených solí, termickou redukcí sodíkem, vakuovou redukcí uhlíkem za vysokých teplot nebo Krollovou metodou (redukcí chloridu tantaličného hořčíkem v elektrické peci).

Použití

- ⇒ karbid tantalu – řezné nástroje
- ⇒ tantaličnan lithia - filtry pro povrchové akustické vlny (SAW) v mobilních telefonech, hi-fi stereo a televizích.
- ⇒ oxid tantalu Ta₂O₅ - čočky pro digitální kamery, mobilní telefony nebo kukátka
- ⇒ práškový Ta pro výrobu kondenzátorů pro elektronické obvody:
 - lékařské přístroje (naslouchadla, kardiostimulátory,...);
 - automobilové součásti (ABS, airbag aktivátory, řídicí moduly v motorech, GPS);
 - přenosná elektronika (laptopy, mobilní telefony, videokamery);
 - komerční přístroje (DVD přehrávače, ploché TV obrazovky, hrací konzoly, nabíječky baterií, silové usměrňovače, antény pro mobilní telefony, sondy pro ropné vrty).

3.5 Rozptýlené kovy a lanthanoidy

Rozptýlené kovy a kovy vzácných zemin (*angl.* rare earth elements-REE) získaly své jméno v době jejich objevu, kdy byla ložiska jejich minerálů ve srovnání s běžnými rudami, jako např. dolomit nebo magnezit, poměrně málo známá. Přesto lze obecně říci, že nejsou až tak extrémně vzácné, na rozdíl od kovů platinových. Hlavním problémem je jejich obtížná vzájemná separace při výrobě. Společnou vlastností je jejich velká reaktivita s kyslíkem, stříbrolesklá barva, jsou velmi měkké a

směrem od La po Lu snižují atomový poloměr (což je v protikladu s rostoucím atomovým číslem). Jejich sloučeniny (soli) jsou chemickými vlastnostmi podobné sloučeninám hliníku. Jejich oxidy jsou vysoce stabilní.

Rozdělení

- a) rozptýlené (stopové): Sc, Y, La
- b) lanthanoidy (at.č. 58-71): Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

TAB. 3.5 Atomová čísla a hustota rozptýlených kovů a kovů vzácných zemin

Skupina ceru (lehčí prvky)				Skupina yttria (těžší prvky)			
Atomové číslo	Hustota (g/cm ³)	Symbol	Prvek	Atomové číslo	Hustota (g/cm ³)	Symbol	Prvek
21	2,99	Sc	Skandium	39	4,47	Y	Yttrium
57	6,15	La	Lanthan	64	7,90	Gd	Gadolinium
58	6,69	Ce	Cer	65	8,23	Tb	Terbium
59	6,77	Pr	Praseodym	66	8,55	Dy	Dysprosium
60	7,00	Nd	Neodym	67	8,80	Ho	Holmium
61	7,22	Pm	Promethium	68	9,07	Er	Erbium
62	7,52	Sm	Samarium	69	9,32	Tm	Thulium
63	5,24	Eu	Europium	70	6,97	Yb	Ytterbium
				71	9,84	Lu	Lutecium

3.5.1 Skandium

Vlastnosti:

$$M = 44,96 \text{ g/mol}$$

$$T_m = 1541 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 2,99 \text{ g/cm}^3$$

$$T_v = 2832^{\circ}\text{C}$$

- ❖ lehký kov – obobně jako Al – ale vyšší T_m
- ❖ silně elektropozitivní
- ❖ stříbřitě bílý, měkký kov
- ❖ odolný vůči oxidaci (vrstvička oxidu chrání)
- ❖ odolný vůči vodě, vlhkosti a oxidačním kyselinám

Vyrábí se jako vedlejší produkt při výrobě jiných kovů, ve formě Sc_2O_3 je produkce řádově 2 t za rok, jako kovové Sc pouze 10 kg za rok. V r. 2003 vyráběly Sc pouze 3 doly: uranové a železné doly Zhovti Vody na Ukrajině, doly na KVZ v Bayan Obo v Číně a apatitové doly na poloostrově Kola v Rusku.

Použití:

- ⇒ Legování pro vytvrzení Al slitin → letecké slitiny pro Mig 21 a Mig 29, sportovní vybavení - baseballové pálky, rámy kol, revolvery Smith & Wesson
- ⇒ Sc_2O_3 - výbojky s velkou svítivostí
- ⇒ ScI_3 s NaI - rtuťové výbojky
- ⇒ ^{46}Sc – radioaktivní izotop – detekční činidlo při rafinaci ropy

3.5.2 Lanthan

Vlastnosti:

$$M = 138,91 \text{ g/mol}$$

$$T_m = 918^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 6,16 \text{ g/cm}^3$$

$$T_v = 3470^{\circ}\text{C}$$

- ❖ stříbřitě bílý, měkký
- ❖ polymorfie s teplotou (při 310 a 865 $^{\circ}\text{C}$)
- ❖ značně reaktivní - snadno oxiduje → La_2O_3

- ❖ chemickými vlastnostmi podobný Al (stabilní oxid, který nereaguje s vodou, velmi obtížně se redukuje)
- ❖ s vodou reaguje zvolna a vyvíjí plyn H_2
- ❖ snadno se rozpouští v běžných minerálních kyselinách
- ❖ za zvýšené T - přímo reaguje s B, N, P, S a halogeny
- ❖ ve sloučeninách se vyskytuje pouze v mocenství La^{3+}

Vyrábí se hydrometalurgicky, redukcí jeho solí nebo tavnou elektrolýzou.

Použití:

- ⇒ v metalurgii - vysoká afinita k $O_2 \rightarrow$ *dezoxidace roztavených kovů*
legura $\rightarrow$ optimalizace mechanických vlastností slitin (oceli nebo litiny $\rightarrow$ vyšší tvárnost a kujnost, vyšší mechanickou odolnost proti nárazu, Mo slitiny $\rightarrow$ nižší tvrdost a vyšší odolnost proti náhlým teplotním změnám)
- ⇒ sklářský průmysl - oxid lanthanitý La_2O_3 ($\rightarrow$ sklo s vysokým indexem lomu a nízkým světelným rozptylem $\rightarrow$ výroba optických čoček v objektivě filmových kamer nebo dalekohledech)
- ⇒ s obsahem La $\rightarrow$ pohlcuje IR záření $\rightarrow$ optické filtry, propouštějící pouze viditelné světlo
- ⇒ petrochemie - krakování ropy - katalyzátory s obsahem La
- ⇒ lékařství - Fosrenol, Shire Pharmaceuticals - uhličitan La pro absorpci fosfátů při ledvinovém selhání
- ⇒ atomová absorpční spektrometrie - spektrální iontové pufrý
- ⇒ katoda do elektronových mikroskopů SEM
- ⇒ NiMH baterie - $LaNi_{3,6}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,7}$
- ⇒ brusné a lešticí práškové materiály pro výrobu optických součástek

3.5.3 Lanthanoidy

Lanthanoidy (neboli kovy vzácných zemin-dále jen KVZ) jsou skupinou 14 kovů následujících za lanthanem (La), které doplňují jeho elektronovou konfiguraci do orbitalu 4f. Všechny lanthanoidy vykazují velmi podobné chemické chování. Podle IUPAC patří mezi KVZ i Sc, Y a La.

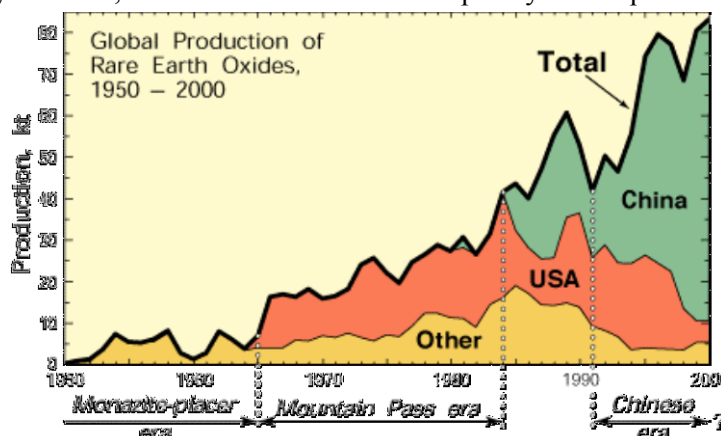
Vlastnosti:

- velmi podobné chemické a fyzikální vlastnosti
- stříbrolesklá barva
- velmi měkké
- velmi reaktivní (Ce, Pr, Nd a Eu) $\rightarrow$ pokrývají se oxidickou vrstvičkou
- jejich reaktivita postupně klesá se stoupajícím atomovým číslem $\rightarrow$ ostatní lanthanidy (Gd, Lu) zachovávají lesk (neoxidují)
- s vodou reagují za vzniku plynného vodíku
- snadno se rozpouští v běžných minerálních kyselinách
- za zvýšené teploty přímo reagují s běžnými nekovovými prvky jako N, B, Si, P, S, O a halogeny $\rightarrow$ křehnou
- chemické vlastnosti solí lanthanoidů - značně podobné sloučeninám Al (tvoří vysoce stabilní oxidy, které nereagují s vodou a jen velmi obtížně se redukují)
- vytvářejí ve vodě nerozpustné fluoridy a fosforečnany, využívá se k separaci lanthanoidů od jiných kovových iontů
- Gd - ferromagnetické vlastnosti (podobá se tím Fe nebo Ni)
- Pr - v přírodě se prakticky nevyskytuje - žádný z jeho izotopů není stabilní a všechny se radioaktivně rozpadají.
- lanthanoidy jsou sice označovány jako KVZ, jejich výskyt na Zemi není však až tak vzácný: Ce - celkově 26. prvkem v pořadí elementárního složení zemské kůry (68 ppm), Lu - 200 x vyšší obsah než Au

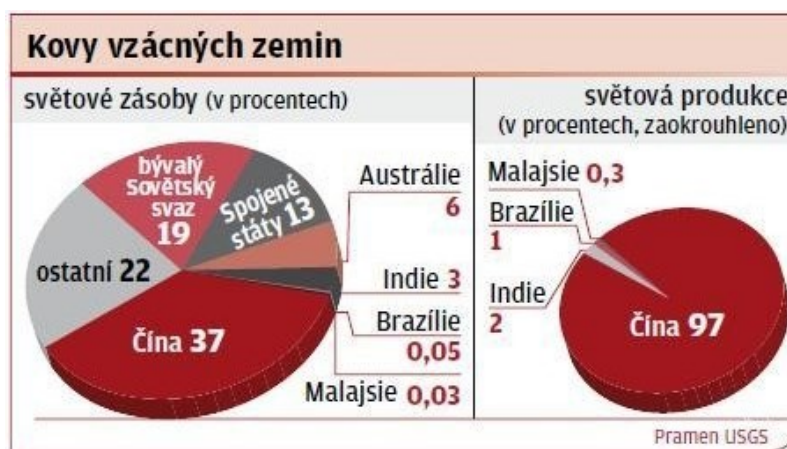
- pouze ve formě sloučenin
- neexistují minerály, v nichž by se KVZ vyskytovaly samostatně- vždy se jedná o minerály směsné, které obsahují prakticky všechny prvky této skupiny. Navíc jsou v těchto minerálech téměř vždy přítomny prvky jako Y nebo radioaktivní Th.

KVZ byly ještě před deseti lety těženy v Austrálii, USA a na řadě dalších míst, ale v posledních letech to je Čína, která produkuje asi 95-98% světové produkce KVZ.

Výroba všech lanthanoidů probíhá podobným způsobem hydrometalurgicky (loužení lanthanoidových rud směsí kyseliny sírové a chlorovodíkové a vysrážení pomocí hydroxidů alkalických kovů ve formě svých nerozpustných hydroxidů). Oddělení jednotlivých kovů se provádí různými metodami (kapalinovou extrakcí, pomocí ionexových kolon, selektivním srážením nerozpustných komplexních solí). Poslední fází výroby kovových lanthanidů je redukce fluoridů nebo oxidů kovovým vápníkem nebo lanthanem. Vzhledem k velmi podobným chemickým vlastnostem a ekonomické náročnosti jejich separace, se pro technické využití některé lanthanidy nevyrábějí jako čisté kovy, ale v různých směsích, například oxidických.



Obr.3.5 Vývoj světové produkce oxidů KVZ v l. 1950-2000



Obr.3.6 Světové zásoby (%) a světová produkce KVZ v r. 2012

Použití a slitiny:

KVZ nalézají rostoucí praktické využití v různých odvětvích lidské činnosti, zejména v moderních technologiích:

- ⇒ elektrotechnika: - donedávna byly nezbytné pro výrobu luminoforů především sloučeniny Eu, Tb a Y při výrobě barevných televizních obrazovek CRT, dnes dále stoupá poptávka po Eu a Tb – barvy (zelená a červená) pro LCD obrazovky;
 - mimořádně silné permanentní magnety na bázi Nd (NdFeB) a Sm (Sm_xCo_y);
 - podíl různých KVZ v materiálech pro výrobu laserů;
- ⇒ v metalurgii: *dezoxidace roztavených kovů* – jejich vysoká afinita ke kyslíku; *legování* – optimalizace mechanických vlastností výsledné mechanické vlastnosti produktu (vyšší tvárnost a kujnost u ocelí a litin);
- ⇒ sklářský průmysl - mění index lomu vyrobeného skla, působí odbarvování a čerění skloviny, upravují absorpční vlastnosti skla pro světlo různých vlnových délek a podobně;

- ⇒ jaderná energetika - těžší KVZ - velmi vysoký účinný průřez pro zachyt neutronů → součást slitin pro výrobu moderátorových tyčí pro regulaci provozu jaderných reaktorů;
 ⇒ odrážejí UV a IR záření - proto se aplikují na sluneční skla;
 ⇒ katalyzátory - v petrochemii při krakování ropy a v chemii při organických syntézách.

TAB.3.6 Přehled procentuálního zastoupení aplikací v různých oblastech

Aplikace KVZ	%
Katalyzátory	45
Katalyzátory pro rafinaci ropy	25
Permanentní magnety	12
Sklářství a keramika	7
Metalurgie	7
Luminofoxy	3
Ostatní	1

TAB.3.7 Přehled konkrétních aplikací KVZ

Prvek	Aplikace
La	Skla s vysokým indexem lomu, bezbarvé sklo, do materiálů k uchovávání vodíku, elektrody v bateriích, čočky v kamerách, katalyzátor pro krakování v petrolejářství..
Ce	Chemické oxidační činidlo, čisticí prášek, žluté barvivo do skel a keramiky, katalyzátory pro samočisticí termostaty, ferrociové kamínky do zapalovačů.
Pr	Magnety, lasery, zelené barvivo do skla a keramiky, přísadek do didyových (Pr-Nd) skel pro svářečské brýle, kamínky do zapalovačů.
Nd	Magnety, lasery, fialové barvivo do skla a keramiky, didyová (Pr-Nd) skla, keramické kondenzátory.
Pm	Jaderná baterie
Sm	Magnety, lasery, zachycovače neutronů, masery.
Eu	Červené a modré luminofoxy, laser, rtuťové výbojky.
Gd	Magnety, granáty a skla s vysokým indexem lomu, lasery, rtg-trubice, PC paměti, zachycovače neutronů, kontrastní látky pro MRI, magnetostrikční slitiny.
Tb	Zelené luminofoxy, lasery, fluorescenční lampy, magnetostrikční slitiny.
Dy	Magnety, lasery, magnetostrikční slitiny.
Ho	Lasery, magnety, standardy pro kalibrace vlnové délky u spektrofotometrů.
Er	IR lasery, vanadiové oceli, optická vlákna
Tm	Přenosné rtg zařízení, lasery
Yb	IR lasery, chemické redukční činidlo, nukleární medicína.
Lu	Scan detektory pro pozitronovou emisní tomografii, skla s vysokým indexem lomu, Lu tantalátový nosič pro luminofoxy.

3.6 Radioaktivní kovy, transurany, aktinoidy a transaktinoidy

Mezi radioaktivní kovy patří jak přirozeně radioaktivní, tak produkty rozpadové řady nebo prvky uměle připravené.

- přirozené radioaktivní kovy: Po, Fr, Ra, U, Th, Pa, Ac
- transurany a aktinoidy (at.č. 93-103): Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr
- transaktinoidy a superaktinoidy (at.č. 104-168): Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn, Lv....?

3.6.1 Uran

Vlastnosti : $M = 238,02 \text{ g/mol}$ $\rho = 19,1 \text{ g/cm}^3$
 $T_m = 1135^\circ\text{C}$ $T_v = 3818^\circ\text{C}$
 poločas rozpadu $t^{1/2} \text{ }^{238}\text{U}$: $4,468 \cdot 10^9 \text{ roku}$

- ❖ stříbrolilý lesklý kov
- ❖ paramagnetický
- ❖ na vzduchu se pokrývá vrstvou oxidů
- ❖ rozmělněný na prášek - samozápalný
- ❖ není příliš tvrdý
- ❖ za pokojové teploty se dá kovat nebo válcovat
- ❖ při zahřívání se stává nejprve křehkým, při dalším zvyšování teploty je však plastický
- ❖ hustota při 20°C - $19,05 \text{ g/cm}^3$ (různé zdroje uvádějí údaje v rozmezí $19,05 - 19,20 \text{ g/cm}^3$)
 při teplotě varu - cca $17,30 \text{ g/cm}^3$
- ❖ uran patří k nejtěžším prvkům vůbec (Pt, Ir, W, Os, Re) - je o cca 70 % těžší než Pb.

Těžitelné zásoby uranu v ČR – U se nyní těží na jediném místě - v Dolní Rožince na Vysočině - zároveň jediný důl v EU na U rudu.

Po desetiletí propadu dolování do r. 1993 nárůst těžby, dnes 78% požadavků pro provoz jaderných elektráren (NE).

TAB.3.8 Těžba (v tunách U) WNA Market Report data -pro r. 2011 56 050t U. UxC predikovala další nárůst na cca 63 600t U v 2012 [4]

Země	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Kazachstán	3300	3719	4357	5279	6637	8521	14020	17803
Kanada	10457	11597	11628	9862	9476	9000	10173	9783
Austrálie	7572	8982	9516	7593	8611	8430	7982	5900
Namibie	2036	3038	3147	3067	2879	4366	4626	4496
Niger	3143	3282	3093	3434	3153	3032	3243	4198
Rusko	3150	3200	3431	3262	3413	3521	3564	3562
Uzbekistán	1598	2016	2300	2260	2320	2338	2429	2400
USA	779	878	1039	1672	1654	1430	1453	1660
Ukrajina (odhad)	800	800	800	800	846	800	840	850
Čína (odhad)	750	750	750	750	712	769	750	827
Malawi							104	670
Jižní Afrika	758	755	674	534	539	655	563	583
Indie (odhad)	230	230	230	177	270	271	290	400
ČR	452	412	408	359	306	263	258	254
Brazílie	310	300	110	190	299	330	345	148
Rumunsko (odhad)	90	90	90	90	77	77	75	77
Pákistán (odhad)	45	45	45	45	45	45	50	45
Francie	0	7	7	5	4	5	8	7
Německo	104	77	94	65	41	0	0	0
Celkem svět	35 574	40 178	41 719	39 444	41 282	43 853	50 772	53 663
Tun U_3O_8	41 944	47 382	49 199	46 516	48 683	51 716	59 875	63 285
% světové poptávky pro NE			65%	63%	64%	68%	78%	78%

Použití

1. palivo pro jaderné elektrárny (NE) - obohacený U o izotop ^{235}U (2 – 4 %), výroba Pu z izotopu ^{238}U v rychlých množivých reaktorech (vysoké investiční náklady a vyšší technologická náročnost)
2. náplň do atomových bomb - koncentrace ^{235}U zvýšena na hodnotu přes 95 %
3. ochuzený uran – (*angl.* DU-depleted uranium nebo tuballoy) - jako odpad po obohacování uranu (ochuzený - byl zbaven podstatné části izotopu ^{235}U využitelného jako palivo pro jaderné reaktory)
 - a) vyvažovací závaží
 - b) součást pancíře v tancích (M1 Abrams)
 - c) stínění před radioaktivitou
 - d) podkaliberní střely (obdobně jako W)

**Shrnutí pojmů kapitoly**

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které byste si měli osvojit. Pokud nevíte, kam pojmy zařadit, vyhledejte je v příslušném odstavci výkladu nebo použijte doporučenou literaturu uvedenou níže.

Bronzy, mosazi, elektrické vodiče, superslitiny, nikeliny, monely, autobaterie, zinkové povlaky, Ti6Al4V, beta slitiny, biokompatibilní materiály, wolframové pseudoslitiny, coltan podkaliberní střely, magnety, lasery, katalyzátory luminofory. Toxicita kovů. Vlastnosti vybraných kovů.

**Otázky k probranému učivu**

1. Jaké jsou teploty tavení Cu, Al, Ni, Hg, W, Pb a Ti? Srovnajte se Fe.
2. Který kov má hustotu $2,7 \text{ g/cm}^3$?
3. Jaké znáte slitiny mědi?
4. Jaký je rozdíl mezi mosazí a různými bronzy z hlediska složení (Cu+který kov)?
5. Ve kterých aplikacích bychom dnes našli olovo?
6. Jaké nežádoucí vlastnosti má olovo?
7. Které toxické kovy znáte?
8. V jakém stavu je rtuť za pokojové teploty?
9. Jaké má vlastnosti z hlediska účinků na živé organismy?
10. Pro jaké účely se dnes Hg využívá?
11. V jakých oblastech se aplikuje nikl?
12. Jaké základní vlastnosti mají ušlechtilé kovy?
13. Které kovy nazýváme platinové kovy?
14. Jaké použití mají ušlechtilé kovy a ve kterých oblastech?
15. Definujte základní vlastnosti lehkých kovů.
16. Jaká je reaktivita lehkých kovů?
17. Jaké znáte slitiny hliníku (kterými kovy jsou legované)?
18. Jaké znáte slitiny hliníku podle technologie přípravy?
19. Pro jaké aplikace se slitiny hliníku používají?
20. Jaké má hořčík vlastnosti?
21. V jakých oblastech se slitiny hořčíku aplikují?
22. V jakých oblastech byste našli aplikace lithia?
23. Vyjmenujte vlastnosti vysokotavitelných kovů.
24. Které slitiny titanu znáte?
25. Která nejznámější Ti slitina se používá v letectví i pro medicínské aplikace?
26. Co je to coltan?
27. Jaké jsou aplikace tantalu?

28. Kde nachází uplatnění wolframové pseudoslitiny?
29. Vyjmenujte prvky ze skupiny rozptýlených kovů a kovů vzácných zemin.
30. Jaké jsou jejich společné vlastnosti?
31. Kde jsou v PSP umístěny?
32. Jaký je jejich výskyt na Zemi?
33. Jaké jsou jejich současné aplikace?
34. Které přirozeně radioaktivní prvky mají technické využití?
35. Těží se u nás uran?
36. Jaké má využití ochuzený uran?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] <http://www.worldautosteel.org/life-cycle-thinking/case-studies/super-light-car-life-cycle-assessment/>. [Cit. 2013-08-20]
- [2] <http://www.1001crash.com/index-page-composite-lg-1.html>. [Cit. 2013-08-20]
- [3] <http://technologicalworld.blogspot.cz/2013/05/top-4-airplan.html> [Cit. 2013-08-20]
- [4] DRÁPALA, J., KRIŠTOFOVÁ, D., PEŘINOVÁ, K. Těžké neželezné kovy. Návod pro cvičení. Skripta VŠB Ostrava, 1986, s. 12
- [5] ŠTOFKO, M., ŠTOFKOVÁ, M. *Neželezné kovy*, Košice, 2000, 293 s. ISBN 80-7099-527-0
- [6] SCHMIEDL, J. *Hutnictvo neželezných kovů*. Bratislava: Alfa, 1984. 280s.
- [7] KUCHAR, L. *Hutnictví neželezných kovů*. Ostrava, VŠB 1987, 335 s.
- [8] Periodická tabulka online na <http://www.Webelements.com> [Cit. 2013-08-20]
- [9] periodic.lanl.gov/56.shtml [Cit. 2013-08-20]
- [10] http://en.wikipedia.org/wiki/Periodic_table [Cit. 2013-08-20]
- [11] *ASM Handbook. Vol.2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Material*. 10th edition, ASM International, 2000, 1328 p. ISBN 0-87170-378-5
- [12] ENGHAG, P. *Encyclopedia of the Elements*. Technical Data·History·Processing·Applications, 2004, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 1243 s. ISBN 3-527-30666-8
- [13] GUPTA, Ch. K. *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 795 s. ISBN: 3-527-30376-6
- [14] DAVIS, R. *Metal Handbook*. DESK Edition, ASM International, 1998, 1521 s.
- [15] MICHNA, Š. a kol.: *Encyklopedie hliníku*. Adin s.r.o., Prešov, 2005, 700s. ISBN 80-89041-88-4
- [16] *Handbook of Aluminium. Volume 1. Physical Metallurgy and Processes*. Ed. by TOTEN, E.G., Mc KENZIE, D.S. New York, 2003, 1296 s. ISBN: 0-8247-0494-0
- [17] *Handbook of Aluminium. Volume 2. Alloy Production and Materials Manufacturing*. Ed. by TOTEN, E.G., Mc KENZIE, D.S. New York, 2003, 724 s.
- [18] *Magnesium Alloys and their Applications*. Edited by K. U. Kainer WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim. 798 s. ISBN: 3-527-30282-4
- [19] <http://www.tzb-info.cz/2595-ziskavani-energeticky-vyznamnych-prvku-z-oceanu-lithium>, [Cit. 2013-06-20]
- [20] *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. Ed. by Cristoph Leyens and Manfred Peters. Wiley-VCH GmbH&Co.KGaA, 2003. ISBN 3-527-30534-3
- [21] LASSNER, E., SCHUBERT, W-D. Tungsten - properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds 1999, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York 434 s. ISBN 0-306-45053-4
- [22] MOSER, K.D. The Manufacture and Fabrication of Tantalum. *JOM*, April 1999, s. 29-31
- [23] <http://www.madehow.com/Volume-4/Tin.html>
- [24] SCHLESINGER, M E., KING, M. J., SOLE, K.C., DAVENPORT, W.G. *Extractive Metallurgy of Copper*, 2011, Elsevier Ltd., 472 s. ISBN: 978-0-08-096789-9
- [25] http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_smelting

- [26] *Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues*, Engineering Technical Support Center, Office of Research and Development, Cincinnati, OH December 2012 Revised, EPA 6 EPA 600/R-12/572 | December 2012 | www.epa.gov/ord [Cit. 2013-08-10]
- [27] *Rare Earth Elements* online na <http://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1638> [Cit. 2013-08-20]
- [28] GUPTA, Ch. K. *Extractive Metallurgy of Rare Earths* 2005, CRC Press, s.484. ISBN 0415333407
- [29] <http://www.usgs.gov/> [Cit. 2013-08-10]
- [30] http://rareearthelements.us/the_17_elements [Cit. 2013-08-10]
- [31] Hewitt, J. *Is safe, green thorium power finally ready for prime time?* Online na <http://www.extremetech.com/extreme/143437-uranium-killed-the-thorium-star-but-now-its-time-for-round-two> [Cit. 2013-08-10]
- [32] Fulp, M. *The Future of Thorium as Nuclear Fuel* online na <http://www.resourceinvestor.com/2011/06/29/the-future-of-thorium-as-nuclear-fuel> [Cit. 2013-08-10]
- [33] *World Uranium Production by Country, 2001-2011* online na <http://www.intellectualtakeout.org/library/chart-graph/world-uranium-production-country-2001-2011> [Cit. 2013-08-10]