



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava**



# **Ušlechtilé a drahé kovy**

(studijní opory)

**učební text / scénáře / testy**

**Miroslav Kursá, Ivo Szurman**

**Ostrava 2013**

Recenze: [Jméno recenzenta](#)

Název: [Ušlechtilé a drahé kovy](#)  
Autor: [Miroslav Kursá, Ivo Szurman](#)  
Vydání: první, 2013  
Počet stran: [66](#)  
Náklad: [xx](#)

Studijní materiály pro studijní obor [Materiálové inženýrství fakulty FMMI](#)  
Jazyková korektura: nebyla provedena.

**Určeno pro projekt:**

Operační program Vzdělávání pro konkurenceschopnost

Název: ModIn - Modulární inovace bakalářských a navazujících magisterských programů na  
Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB - TU Ostrava

Číslo: CZ.1.07/2.2.00/28.0304

Realizace: VŠB – Technická univerzita Ostrava

Projekt je spolufinancován z prostředků ESF a státního rozpočtu ČR

© [Miroslav Kursá, Ivo Szurman](#)

© VŠB – Technická univerzita Ostrava

# POKYNY KE STUDIU

## Ušlechtilé a drahé kovy

Pro předmět Ušlechtilé a drahé kovy, který je zařazen do 1. semestru navazujícího magisterského studia oboru Progresivní technické materiály, jste obdrželi studijní balík obsahující integrované skriptum pro kombinované studium obsahující i pokyny ke studiu.

### 1. Prerekvizity

Pro studium tohoto předmětu se předpokládá absolvování předmětů Základy výroby neželezných kovů a Kovové materiály II – Neželezné kovy a jejich slitiny.

### 2. Cílem předmětu a výstupy z učení

Po prostudování modulu by měl student být schopen:

- formulovat základní charakteristické vlastnosti této skupiny kovů a jejich slitin,
- výběru optimálního materiálu pro různé oblasti aplikace z hlediska jejich mechanických vlastností a interakce s prostředím,
- posoudit a navrhnout optimální technologie výroby jednotlivých kovů a jejich slitin,
- vyhodnotit nebo predikovat vliv jednotlivých technologických parametrů na proces výroby, jeho účinnost a dopady na životní prostředí,
- posoudit vliv případných nečistot na užité vlastnosti kovů a jejich slitin,
- navrhnout účinné procesy rafinace kovů této skupiny.

znalosti:

- Posoudit materiálové požadavky pro konkrétní aplikace a provést jejich modifikaci procesem legování, případně tepelně-mechanickým zpracováním.

### Pro koho je předmět určen

Předmět je zařazen do navazujícího magisterského studia oboru Progresivní technické materiály studijního programu Materiálové inženýrství, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného oboru, pokud splňuje požadované prerekvizity.

Studijní opora se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá níže popsaná struktura.

### Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:

*Pečlivé prostudování každé kapitoly a zodpovězení kontrolních otázek. Případné nejasnosti ve výkladu látky mohou být řešeny v rámci konzultací.*

### Způsob komunikace s vyučujícími:

*Studentům kombinovaného studia budou zadávány programy a semestrální projekty na přednáškách z předmětu Ušlechtilé a drahé kovy. Komunikace s vyučujícími bude zajištěna*

*formou konzultací v dohodnutých termínech, případě na základě e-mailové komunikace. Podmínky absolvování předmětu budou detailně diskutovány v rámci úvodní přednášky. Vzorové úlohy budou studentům předány na úvodní přednášce.*

**Kontakty:**

**Prof. Ing. Miroslav Kursa, CSc., tel.: 59 699 4501, e-mail: [miroslav.kursa@vsb.cz](mailto:miroslav.kursa@vsb.cz)**

**Ing. Ivo Szurman, Ph.D., tel.: 59 699 3404, e-mail: [ivo.szurman@vsb.cz](mailto:ivo.szurman@vsb.cz)**

## OBSAH

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>8</b>
<b>2. UŠLECHTILÉ KOVY .....</b>	<b>9</b>
2.1 Zlato .....	9
2.1.1 Vlastnosti zlata .....	9
2.1.2 Sloučeniny zlata .....	9
2.1.3 Technologie výroby .....	12
<input type="checkbox"/> 2.1.3.1 Kyanidový pochod získávání zlata .....	12
<input type="checkbox"/> 2.1.3.1 Výroba zlata z anodových kalů po elektrolýze mědi .....	15
2.1.4 Rafinace zlata .....	15
<input type="checkbox"/> 2.1.4.1 Elektrolytická rafinace zlata .....	15
2.1.5 Aplikace zlata .....	16
2.1.6 Slitiny zlata .....	16
2.2 Stříbro .....	18
2.2.1 Vlastnosti stříbra .....	18
2.2.2 Sloučeniny stříbra .....	18
2.2.3 Technologie výroby .....	19
<input type="checkbox"/> 2.2.3.1 Hydrometalurgické postupy získávání stříbra .....	19
<input type="checkbox"/> 2.2.3.2 Pyrometalurgický způsob výroby stříbra z olověných rud .....	20
2.2.4 Rafinace surového stříbra .....	21
<input type="checkbox"/> 2.2.4.1 Elektrolytická rafinace stříbra .....	22
2.2.5 Aplikace stříbra a jeho slitiny .....	22
2.3 Platina a kovy platinové skupiny .....	24
2.3.1 Vlastnosti kovů platinové skupiny .....	24
<input type="checkbox"/> 2.3.1.1 Platina .....	24
<input type="checkbox"/> 2.3.1.2 Paladium .....	24
<input type="checkbox"/> 2.3.1.3 Iridium .....	24
<input type="checkbox"/> 2.3.1.4 Rhodium .....	24
<input type="checkbox"/> 2.3.1.5 Osmium .....	25
<input type="checkbox"/> 2.3.1.6 Ruthenium .....	25
2.3.2 Technologie výroby platinových kovů .....	25
<input type="checkbox"/> 2.3.2.1 Amalgamace platiny a kovů platinové skupiny .....	25
<input type="checkbox"/> 2.3.2.2 Chlorování platinových rud .....	26
<input type="checkbox"/> 2.3.2.3 Afinace platinových kovů .....	27
2.3.3 Použití platinových kovů .....	29
2.3.4 Slitiny .....	30
<input type="checkbox"/> 2.3.4.1 Slitiny Pt .....	30
<input type="checkbox"/> 2.3.4.2 Slitiny Pd .....	30
<b>3. TĚŽKOTAVITELNÉ KOVY .....</b>	<b>32</b>
3.1 Wolfram .....	32
3.1.1 Vlastnosti wolframu .....	32
3.1.2 Sloučeniny wolframu .....	32
3.1.3 Technologie výroby wolframu .....	32
<input type="checkbox"/> 3.1.3.1 Spékání se sodou .....	33
<input type="checkbox"/> 3.1.3.2 Rozklad wolframitového koncentrátu roztokem hydroxidu sodného .....	34
<input type="checkbox"/> 3.1.3.3 Čištění roztoků wolframanu sodného .....	34
<input type="checkbox"/> 3.1.3.4 Získávání sloučenin wolframu .....	34
<input type="checkbox"/> 3.1.3.5 Příprava oxidu wolframového .....	35
<input type="checkbox"/> 3.1.3.6 Příprava kovového wolframu .....	35
<input type="checkbox"/> 3.1.3.7 Příprava kompaktního wolframu .....	36
3.1.4 Použití wolframu a jeho slitiny .....	36
3.2 Molybden .....	36
3.2.1 Vlastnosti molybdenu .....	36

3.2.2 Sloučeniny .....	36
3.2.3 Technologie výroby molybdenu .....	37
<input type="checkbox"/> 3.2.3.1 Oxidační pražení molybdenitových koncentrátů .....	37
<input type="checkbox"/> 3.2.3.2 Příprava čistého oxidu molybdenového .....	38
<input type="checkbox"/> 3.2.3.3 Výroba kovového molybdenu .....	39
<input type="checkbox"/> 3.2.3.4 Výroba kompaktního molybdenu .....	39
3.2.4 Aplikace molybdenu a jeho slitiny .....	40
3.3 Titan .....	40
3.3.1 Vlastnosti titanu .....	40
3.3.2 Sloučeniny .....	40
3.3.3 Technologie výroby titanu .....	41
<input type="checkbox"/> 3.3.3.1 Zpracování koncentrátů na oxid titaničitý .....	41
<input type="checkbox"/> 3.3.3.2 Výroba chloridu titaničitého .....	43
<input type="checkbox"/> 3.3.3.3 Čištění technického chloridu titaničitého .....	43
<input type="checkbox"/> 3.3.3.4 Výroba kovového titanu .....	43
3.3.4 Aplikace a slitiny .....	45
3.4 Zirkonium a hafnium .....	45
3.4.1 Vlastnosti zirkonia a hafnia .....	45
3.4.2 Technologie přípravy .....	46
<input type="checkbox"/> 3.4.2.1 Metody zpracování zirkonových koncentrátů .....	46
<input type="checkbox"/> 3.4.2.2 Výroba chloridu zirkoničitého .....	47
<input type="checkbox"/> 3.4.2.3 Vzájemné dělení zirkonia a hafnia .....	47
<input type="checkbox"/> 3.4.2.3 Výroba kovového zirkonia metalotermickým způsobem .....	47
3.4.3 Rafinace zirkonia .....	48
3.4.4 Tavení a odlévání zirkonia a jeho slitin .....	48
3.4.5 Aplikace a slitiny .....	48
<input type="checkbox"/> 3.4.5.1 Slitiny Zr – Nb .....	49
<input type="checkbox"/> 3.4.5.2 Slitiny Zr – Sn .....	49
3.5 Niob a tantal .....	49
3.5.1 Vlastnosti niobu a tantalu a jejich sloučeniny .....	49
3.5.2 Technologie výroby niobu a tantalu .....	50
<input type="checkbox"/> 3.5.2.1 Příprava čistých sloučenin .....	50
<input type="checkbox"/> 3.5.2.2 Dělení niobu a tantalu .....	50
<input type="checkbox"/> 3.5.2.3 Výroba kovového tantalu a niobu .....	50
3.5.3 Aplikace a slitiny .....	51
3.6 Vanad .....	51
3.6.1 Vlastnosti vanadu a jeho sloučeniny .....	51
3.6.2 Technologie přípravy vanadu .....	52
<input type="checkbox"/> 3.6.2.1 Výroba kovového vanadu .....	53
3.6.3 Slitiny vanadu a aplikace .....	53
<b>4. RADIOAKTIVNÍ KOVY .....</b>	<b>55</b>
4.1 Uran .....	55
4.1.1 Vlastnosti a sloučeniny .....	55
4.1.2 Technologie přípravy uranu .....	55
<input type="checkbox"/> 4.1.2.1 Loužení uranových rud .....	56
4.1.3 Slitiny uranu a jeho použití .....	60
<input type="checkbox"/> 4.1.3.1 Alfa slitiny uranu .....	60
<input type="checkbox"/> 4.1.3.2 Gama slitiny uranu .....	60
4.2 Thorium .....	60
4.2.2 Technologie přípravy thoria .....	61
<input type="checkbox"/> 4.2.2.1 Síranová metoda zpracování koncentráту .....	62
<input type="checkbox"/> 4.2.2.2 Příprava čistých sloučenin thoria .....	63
<input type="checkbox"/> 4.2.2.3 Příprava kovového thoria .....	63

4.2.3 Slitiny thoria jeho použití .....	65
---	----

## 1. Úvod

V současné technické praxi se stále ve větší míře uplatňují kovy a jejich slitiny, které nebyly dosud v takovém rozsahu využívány. Tyto trendy jsou dány specifickými požadavky technické praxe a zdokonalováním technologie jejich výroby a zpracování. Je to především dáno snahou plně využít některých speciálních vlastností materiálů, jako jsou ušlechtilé kovy, těžkotavitelné kovy a kovy radioaktivní. Právě těmto kovům, jejím slitinám a sloučeninám je věnován tento studijní materiál. Mnohé z těchto kovů a slitin se ve velké míře uplatňují v elektrotechnice a mikroelektronice, jiné zase mají uplatnění v oblasti letecké techniky, raketové techniky. Jedná se o jednak o materiály funkční, které vykazují zajímavé fyzikální vlastnosti, příznivou el. vodivost, nízkou nebo vysokou hustotu, a jednak o materiály konstrukční, které mají vysokou odolnost proti oxidaci za vysokých teplot, případně vykazují vysoké mechanické charakteristiky za zvýšených teplot. Ze skupiny kovů ušlechtilých je pozornost věnována Au, Ag a kovům platinové skupiny. Z kovů s vysokou teplotou tání, tzv. kovům těžkotavitelným je věnována pozornost W, Mo, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta a V. Jako poslední skupinou kovů jsou zde charakterizovány kovy radioaktivní se zaměřením především na uran a jeho možné formy vhodné pro využívání v jaderné energetice.



## 2. Ušlechtilé kovy



**Čas ke studiu:** 10 hodin



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- Charakterizovat skupinu ušlechtilých kovů, seznámíte se s vlastnostmi kovů.
- Navrhnout konkrétní použití ušlechtilých kovů v praxi s ohledem na požadované vlastnosti.



**Výklad**

### 2.1 Zlato

Zlato patří mezi první kovy, se kterými člověk pracoval, protože je mohl nalézt v ryzí formě. Dokázal je rovněž tvářet tepáním za studena. Později se zlato tavilo a oddělovalo od stříbra. Již od nejstarších dob bývalo zlato měřítkem hodnot a základem obchodu (vzhledem ke své trvanlivosti a hodnotě) a od 7. stol. př. n. l se z tohoto kovu rovněž začaly razit mince. Při hornickém způsobu získávání zlata se vytěžená hornina drtí a zlato může být získáváno pomocí rýžování, dále pomocí gravitačních obohacovacích metod, flotace a amalgamace. V současnosti se nejvíce používá kyanidování. V roce 2012 bylo ve světě vyrobeno cca 2700 t zlata.

#### 2.1.1 Vlastnosti zlata

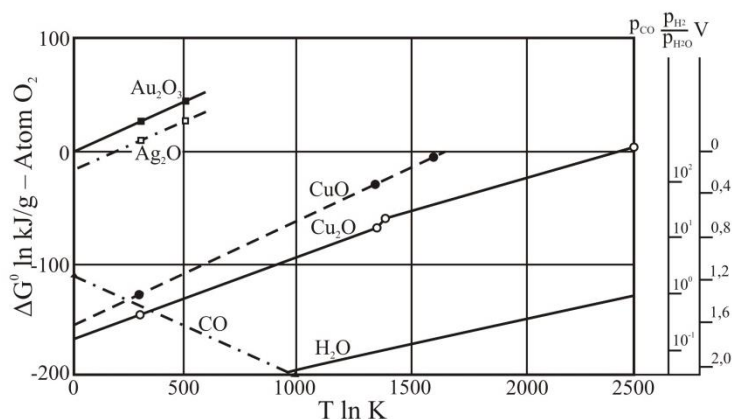
Zlato má jako jediný kov žlutou barvu a krásný trvalý lesk. Jeho hustota je  $19,32 \text{ g.cm}^{-3}$ . Teplota tání je  $1063^\circ\text{C}$ . Teplota varu tohoto kovu je  $2966^\circ\text{C}$ , nicméně již při cca  $1100^\circ\text{C}$  se začíná znatelně odpařovat. Má KPC mřížku. Zlato je kovem s nejlepší tvařitelností. Je z něho možno vyválcovat fólii o tloušťce jen  $0,0001 \text{ mm}$  nebo vytáhnout drát o průměru  $0,005 \text{ mm}$ . Jeho slévárenské vlastnosti jsou výborné – během tavení se neoxiduje ani nepohlcuje plyny, je možno ho tavit bez ochranných opatření (tavidla atd.). Z chemického hlediska se jedná o velmi odolný kov, tato skutečnost souvisí s jeho velmi kladným potenciálem. Dokonale odolává většině kyselin, louhů, solí a ze svých sloučenin se snadno vylučuje v kovové formě. Rozpouští se pouze ve rtuti (tvoří s tímto kovem amalgám), v kyanidech tvoří komplexní sloučeninu a dále např. v lučavce královské ( $1 \text{ HNO}_3 : 3 \text{ HCl}$ ). Čistota (ryzost) zlata se uvádí v karátech. Čisté zlato odpovídá ryzosti 24 karátů, z toho plyne, že 1 karát je  $41,66 \text{ ‰}$ . Nejběžnější zlato používané pro klenotnické účely má 14 karátů, tedy  $583,33 \text{ ‰}$ .

#### 2.1.2 Sloučeniny zlata

Zlato je ve svých sloučeninách trojmocné nebo jednomocné. Nejstálější je trojmocné. Všechny sloučeniny zlata se snadno rozkládají termicky nebo působením redukčních činidel.

##### Oxidy $\text{Au}_2\text{O}$ , $\text{Au}_2\text{O}_3$

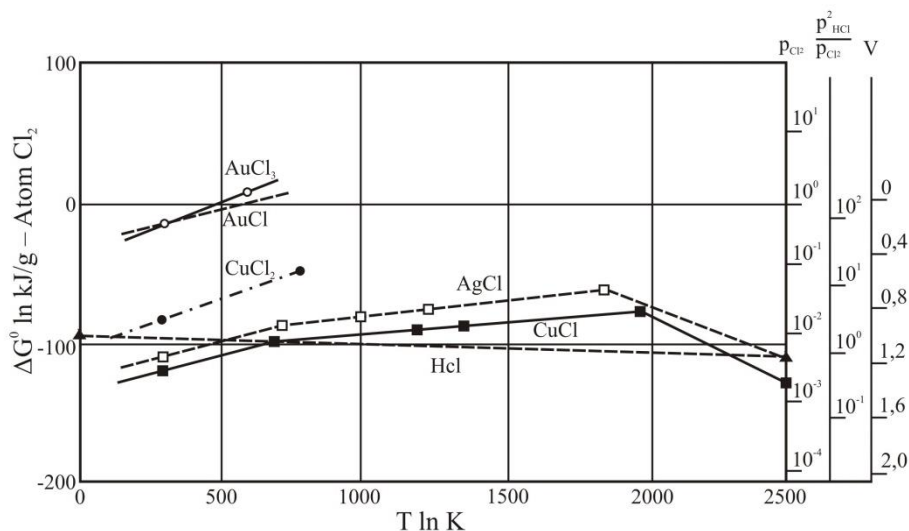
Tyto sloučeniny jsou nestálé a snadno se termicky rozkládají, jak ukazuje obr. 2.1. Oxid zlatný se tvoří reakcí chloridu zlatného s alkalickým uhličitánem. Oxid zlatitý je černý prášek, který se získává z chloridu zlatitého a alkalického uhličitánu.



Obr. 2.1 Závislost volné entalpie na teplotě pro vznik oxidů.

### Halogenidy zlata

Chlorid zlatý  $\text{AuCl}$  vzniká z chloridu zlatitého při  $185^\circ\text{C}$ . Rozkládá se vodou již za pokojové teploty. Chlorid zlatitý  $\text{AuCl}_3$  se připravuje v bezvodém stavu působením chloru na elementární zlato vysrážené síranem železnatým. Bromid zlatý  $\text{AuBr}$  se získává pomalým zahříváním bromidu zlatitého. Rozkládá se rychleji než chlorid zlatný. Jodid zlatý  $\text{AuI}$  vzniká rozpouštěním oxidu zlatitého v kyselině jodovodíkové. Rozkládá se rychleji než předešlé halogenidy. Jodid zlatitý  $\text{AuI}_3$  se připravuje přidáváním neutralizovaného roztoku  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  k vodnému roztoku jodidu draselného. Závislost volné energie na teplotě pro vybrané halogenidy uvádí obr. 2.2.

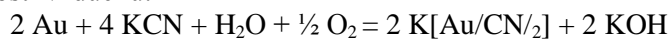


Obr. 2.2 Závislost volné entalpie na teplotě pro vznik chloridů.

### Kyanidy zlata

Kyanid zlatý  $\text{AuCN}$  vzniká podobnými přeměnami jako jodidy. Je připravován zahříváním komplexního kyanidu zlatného s kyselinou chlorovodíkovou při teplotě  $50^\circ\text{C}$ . Vodou se nerozkládá, je málo rozpustný. V roztocích alkalických kyanidů se dobře rozpouští za vzniku komplexních solí typu  $\text{M}^I[\text{Au}/\text{CN}/_2]$  – kyanozlatnanů.

Kyanozlatnan draselný  $\text{K}[\text{Au}/\text{CN}/_2]$  se získává rozpouštěním zlata v roztoku kyanidu draselného za přítomnosti vzduchu:



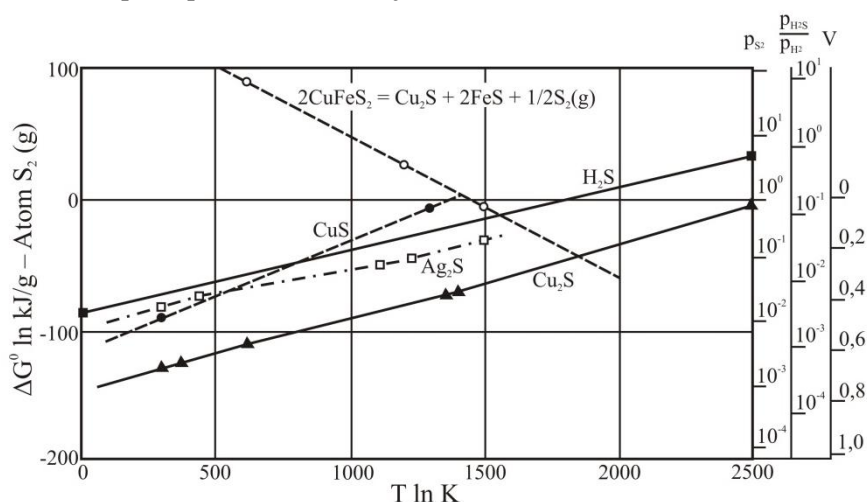
Kyanozlatnan draselný je ve vodě velmi dobře rozpustný a proto se používá při hydrometalurgickém získávání zlata ze zlatonosných surovin.

Kyanid zlatitý  $\text{Au}/\text{CN}/_3$  je málo stálý a nemá proto praktický význam. Sloučeniny kyanidů zlata, mající velký význam v hydrometalurgii jsou odvozené od kyanidu jednomocného zlata.

### Sulfidy zlata

Sulfid zlatný  $\text{Au}_2\text{S}$  se vylučuje nasycením roztoku  $\text{K}[\text{Au}/\text{CN}/_2]$  sirovodíkem a přidáváním kyseliny chlorovodíkové. Je nerozpustný ve vodě a ve zředěných kyselinách. Silnými oxidačními činidly se rozkládá. Rozpouští se v nadbytku vodného roztoku alkalických sulfidů a tvoří s nimi podvojně thiozlatnany.

Sulfid zlatitý  $\text{Au}_2\text{S}_3$  vzniká zaváděním proudu sirovodíku do roztoku  $\text{AuCl}_3$ . Rozpouští se v sulfidu sodném při teplotě 3 – 4°C. Jedná se o černý amorfni prášek, který disociuje při teplotě pod 200°C. Závislost  $\Delta G$  na teplotě pro vznik sulfidů je uveden na obr. 2.3.



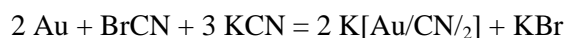
Obr. 2.3 Závislost volné entalpie na teplotě pro vznik sulfidů.

### Sírany zlata

Tato sloučenina je stálá jen v koncentrovaných roztocích  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zředěním roztoku ihned nastává hydrolyza za vzniku hydroxidu zlatitého. Podobně je tomu u uhličitanu zlatitého. Uvedené sloučeniny se v roztocích vyskytují jako komplexní sloučeniny.

### Telurid zlatičitý $\text{AuTe}_2$

Tato sloučenina se nachází v přírodě jako minerál kalaverit. Rozkládá se při ohřevu na vzduchu. Je možno ji přímo amalgamovat a je rozpustná v roztoku alkalických kyanidů, obzvláště za přítomnosti bromkyanidu:



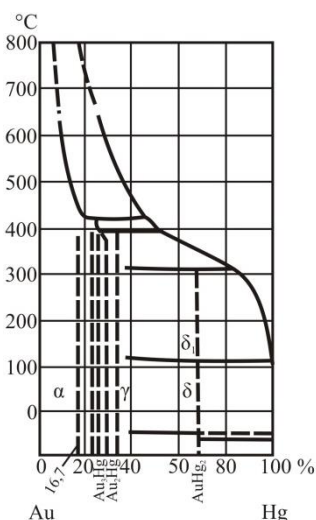
### Amalgámy zlata

Amalgámy jsou systémy, ve kterých jednu složku představuje rtuť. Hg je za normálních podmínek kapalná, ovšem amalgám obsahující volnou rtuť představuje polotekutou směs.

Kromě drahých kovů tvoří amalgámy se rtuťí i další kovy – alkalické kovy, kovy alkalických zemin. Reakce tvorby amalgámů drahých kovů se na rozdíl od ostatních kovů vyznačují velmi malými tepelnými efekty. Takto vzniklé sloučeniny se pak rozkládají pod teplotou tání za uvolnění zbytku rtuti.

Na obr. 2.4 je uveden binární diagram Au – Hg. Rtuť tvoří se zlatem 3 sloučeniny  $\text{AuHg}_2$  (fáze  $\delta$ ),  $\text{Au}_2\text{Hg}$  (fáze  $\gamma$ ),  $\text{Au}_3\text{Hg}$  (fáze  $\beta$ ) a tuhý roztok rtuti s maximální koncentrací 16,7 at. % Hg (fáze  $\alpha$ ).

Rozpustnost zlata ve rtuti při obyčejné teplotě je v rozmezí 0,15 – 0,20 %. Provozní amalgámy představují z hlediska svého chemického složení interval mezi čistou složkou (Hg) a amalgámem s obsahem 33 % Au. Jedná se o heterogenní polotekutou směs, které je možno dělit filtrací – zde filtrát představuje Hg. V této rtuti je stále rozpuštěno nezanedbatelné množství zlata (cca 0,15 – 0,17 %).



Obr. 2.4 Binární diagram Au-Hg

### 2.1.3 Technologie výroby

V přírodě se zlato nalézá hlavně v kovové formě. Jedná se o vzácný kov, protože se v těžitelném měřítku vyskytuje pouze na málo místech zemského povrchu. Tento kov se nejčastěji těží z primárních ložisek – zpravidla křemenných žil ve formě jemného prachu, zrn, plíšků, atd. Tyto žíly pronikají pyritem, chalkopyritem, antimonitem a jinými nerosty. Vyskytuje se i ve formě chemických sloučenin s telurem jako kalaverit  $\text{AuTe}_2$ , sylvanit  $\text{AgAuTe}_4$  a nagyagit  $([\text{Pb}(\text{Pb},\text{Sb})\text{S}_2][\text{Au},\text{Te}])$ .

Nejstarším a nejjednodušším způsobem získávání zlata je rýžování. Postup je založen na rozdílné hustotě ryzího zlata a doprovodných minerálů.

Další metodou pro výrobu zlata je amalgamace – je založen na schopnosti zlata tvořit se rtuťí amalgámy. Pochod byl prováděn v zařízeních, která umožňují co nejdokonalejší styk rtuti se zlatem. Přebytková rtuť se pak odděluje filtrací. Tzv. tvrdý amalgám, který je tvořen intermetalickými sloučeninami Ag a Au, se podrobí destilaci a rtuť se odpaří. Její páry se zachytávají, kondenzují a používají pro přípravu dalšího amalgámu.

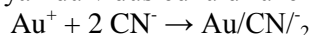
Základní metodou získávání zlata z rud a koncentrátů je kyanidový postup. Tento je založen na rozpouštění zlata v roztoku alkalických kyanidů, jedná se tedy o hydrometalurgický způsob výroby. Vzhledem ke skutečnosti, že první dvě uvedené metody již nejsou používány, bude popsán pouze kyanidový pochod. Okrajově bude uveden postup získávání zlata z anodových kalů při výrobě Cu.

#### □ 2.1.3.1 Kyanidový pochod získávání zlata

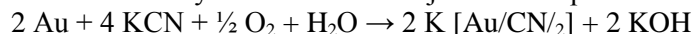
Tento postup je založen na rozpouštění zlata v roztoku alkalických kyanidů. Reakce mezi zlatými minerály a roztokem závisí na chemické stabilitě minerálů. Při rozpouštění kovu je nutné, aby kov přešel z atomové formy na iontovou. Při rozpouštění zlata nastává před tvorbou komplexu přechod zlata do iontové formy:



Hned následuje tvorba komplexního kyanidu v důsledku difuze iontů kyanidu k povrchu kovu:



Nejdostupnějším oxidačním prostředkem je v provozních podmínkách kyslík, který je v kyanidovém roztoku. Rovnici rozpouštění zlata v kyanidovém roztoku je možno zapsat:



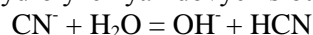
## Kinetika rozpouštění zlata

Kinetiku tohoto procesu lze zjednodušeně shrnout do následujících bodů:

- Konvekce - vyrovnávání koncentrace v celém reakčním objemu.
- Difuze - hraje důležitou roli u povrchu rozpouštěného zrna, určuje rychlost průniku  $(\text{CN})^-$  a  $\text{O}_2$  tzv. difuzní vrstvou, která obklopuje zrno.
- Chemické složení kovu - jedná se hlavně o příměsi lehce rozpustné a oxidovatelné v Au.
- Koncentrace  $\text{O}_2$  - sycení  $(\text{CN})^-$  roztoků  $\text{O}_2$ . Lze aplikovat loužení při zvýšeném tlaku vzduchu nebo loužení v kyslíkové atmosféře – autoklávy.
- Stupeň zředění rmutu - poměr pevné ku kapalné fázi p:k. Tento poměr ovlivňuje viskozitu roztoku a tím i rychlost difuze  $\text{O}_2$  ve rmutu ke zlatu.
- Rozměry zlatých částic - velikost povrchu, se kterým reaguje kyanidový roztok.

## Ztráty kyanidu v průběhu loužení

Spotřeba roztoku kyanidů je jedním ze základních ekonomicko-technických ukazatelů výroby a je dána chemickými a mechanickými vlivy. Ztrátám kyanidu je možno předcházet tak, že je do roztoku během procesu přidávána tzv. ochranná zásada nejčastěji ve formě NaOH. Tyto alkálie chrání kyanidové soli před hydrolyzou. Při hydrolyze kyanidových sloučenin nastává reakce:



Produktem této reakce je silně prchavá sloučenina HCN, její bod varu je  $26,5^\circ\text{C}$ . Bylo zjištěno, že obsah 0,01 % NaOH v roztoku chrání kyanidové roztoky před hydrolyzou. Obsah alkálií však nesmí překročit určitou mez, mohly by se tvořit tenké vrstvičky na povrchu rozpouštěného zlata.

Ryzí zlato bývá nejčastěji doprovázeno minerály Fe (pyrit, pyrhotin). Pyrhotin je neškodlivějším ze sulfidů Fe, protože při jeho oxidaci je spotřebováno velké množství kyslíku z roztoku.

## Metody loužení zlatonosných rud

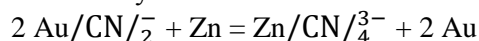
Zde je možno zařadit perkolaci – prosakování nebo loužení současně s promícháváním. Prosakováním se louží hrubozrnné materiály, umožňující filtrovatelnost roztoku přes poměrně vysoký sloupec rudy. Obsah vlhkosti bývá cca 20 %: Při loužení s mícháním se pracuje s jemně mletým materiálem, obsahujícím 40 – 60 % vlhkosti. Po loužení je nutno oddělit roztok a nerozpustný zbytek – louženec.

Loužení perkolační je zdlouhavý proces. Součet všech operací může činit i 100 hodin. Lze ho uplatnit v případě, že není zapotřebí jemné mletí materiálu obsahujícího zlato.

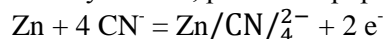
Agitační loužení v porovnání s prosakováním probíhá podstatně rychleji a rovněž poskytuje lepší výsledky. Tyto procesy trvají zpravidla v rozmezí 6 – 40 hodin. Zkrácení doby loužení je možno provést jemnějším mletím rudy, důslednou separací hrubších frakcí atd. Promíchávání rmutu může být realizováno mechanicky, pneumaticky nebo kombinovaně. Po ukončení procesu následuje zahušťování rmutu, jeho odvodnění a oddělení výluhu s obsahem zlata. Zahušťování je prováděno usazováním rmutu, kdy rovněž dojde k částečnému odvodnění. Další odvodnění je možno provádět podtlakovou nebo přetlakovou filtrací za použití bubnových filtrů, diskových filtrů, kalolisů, atd.

## Získávání zlata z kyanidových roztoků

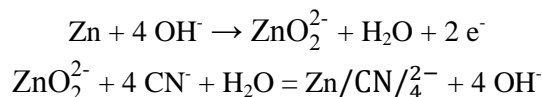
Tento krok je možno realizovat pomocí kovových i nekovových prostředků. Nejrozšířenější technologií však je cementace zlata kovovým zinkem. Cementace zinkem probíhá následovně:



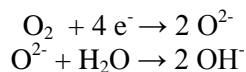
Přítomnost kyslíku při této reakci by vedla k rozpouštění vycementovaného kovu. Při tomto procesu se kyslík odstraňuje za působení kyanidu a hydroxidu, proces lze popsat:



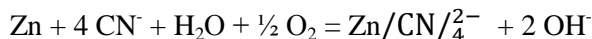
Rozpouštění Zn v hydroxidu je provázáno přechodem Zn na iont komplexní kyanidové soli:



V přítomnosti rozpuštěného kyslíku se spotřebuje přebytek elektronů na jeho redukci za tvorby hydroxidu:



Kombinací uvedených rovnic dostáváme:



### Zpracování zlaté sraženiny

Sraženina společně se zinkovým práškem získaná cementací se nejdříve odvodňuje na filtrech a pak se podrobuje některé z následujících operací:

- Přímá tavba v kelímku s přísadami bez předchozí úpravy – tato metoda je použitelná pouze pro čisté a bohaté sraženiny.,
- Zpracování kyselinou, s následným přetavením s oxidem olovičitým na surové olovo a kupelace. Tato metoda je velmi málo používaná.,
- Zpracování pomocí zředěné  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s následnou tavbou s přísadami.

Zlatá sraženina obsahuje směs drahých kovů, Zn prachu, oxidů neželezných kovů, hydroxidů, kyanidů, atd. Obsah zlata a stříbra bývá v rozmezí 20 – 50 %.

### Zpracování sraženiny kyselinou sírovou

Reakce mezi kyselinou, zinkem a uhličitany probíhá dosti bouřlivě, přičemž se během procesu uvolňují plyny s obsahem silně jedovatých látek, jako je  $\text{AsH}_3$  a  $\text{HCN}$ . Po promytí v kyselině následuje promývání ve vodě. Následuje filtrace, sušení a tavení. V tab. 2.1 je uvedeno chemické složení sraženiny před a po zpracování kyselinou.

Zinek se rozpouští velmi dobře v 16 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , v praxi se používá koncentrace 10 – 15 %. Na jeden kg sraženiny se spotřebuje cca 1,25 kg kyseliny. Pochod trvá 3 hodiny. Ztráty zlata při tomto procesu představují  $0,84 \text{ g.t}^{-1}$ .

Tab. 2.1 Obsah složek Au sraženiny před a po zpracování  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

složka	před zpracováním	po zpracování
<b>Au</b>	19,3	52,0
<b>Ag</b>	1,88	4,52
<b>Pb</b>	8,79	24,23
<b>Cu</b>	0,47	1,49
<b>Zn</b>	48,17	24,34
<b>Fe</b>	0,1	0,2
<b>Ca</b>	0,05	0,12
<b>Ni</b>	2,63	-
<b>S sulfidická</b>	4,19	2,63
<b>S síranová</b>	stopy	8,75
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,9	1,36
<b>organické látky</b>	2,63	-
<b>ostatní</b>	10,93	0,32

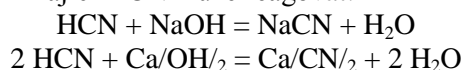
### *Přetavování zpracované sraženiny*

Tento proces je realizován v kelímkové nebo plamenné peci. Vsázka je tvořena sraženinou a přísadami sody, boraxu, křemene a fluoridu vápenatého. Jednotlivé složky zde mají své specifické úlohy. Soda – nízká teplota tání vznikající strusky; borax – dobrá tekutost strusky; křemen – tvorba bisilikátové strusky s nízkou teplotou tání. Tato struska nereaguje s grafitovými kelímky.  $\text{CaF}_2$  rovněž snižuje teplotu tavení strusky. Jako okysličovadlo je možno použít dusičnanu sodného.

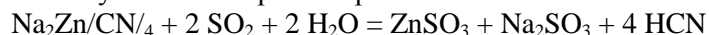
Teplota procesu bývá v rozmezí 1100 – 1200°C. Jakmile je vrstva strusky vysoká 25 mm, provádí se odlévání. Kov se následně granuluje a pokud je stále silně znečištěn, následuje další tavba s přísadami.

### **Regenerace kyanidového roztoku**

K regeneraci použitého kyanidového roztoku byla vypracována řada metod. Nejčastěji používanou metodou je zpracovávání roztoku kyselinou sírovou, přičemž je vznikající kyanovodík zachytáván do roztoku hydroxidu sodného. Při této regeneraci se získá sraženina kyanidů a sulfokyanidů stříbra, mědi a ferokyanidy, které jsou nerozpustné v kyselém prostředí. Téměř dokonalé regenerace se dosáhne pouze tehdy, když je skupina kyanidu vázaná na jednoduché kyanidy nebo na komplexní kyanid zinku. Pak vznikající HCN může reagovat:



Jako nejlevnější způsob regenerace je možno použít oxid siřičitý (např. z pražení sulfidických rud). Rozklad komplexních kyanidů zinku probíhá podle rovnice:



Regenerace se provádí ve věžových zařízeních, používá se výparník na tvorbu HCN a absorbér, kde je HCN pohlcován např. za pomoci NaOH. Aparatura je pochopitelně hermeticky uzavřená.

#### **□ 2.1.3.1 Výroba zlata z anodových kalů po elektrolyze mědi**

Při výrobě mědi z měděných rud, které ve většině případů obsahují drahé kovy, se zlato postupně koncentruje v kamínku, černé mědi a po rafinační elektrolyze přechází do anodových kalů. Tyto kaly je možno zpracovat různými metodami – v závislosti na chemickém složení. Při všech metodách je prvním krokem oddělení mědi rozpouštěním ve zředěné  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při teplotě 70°C za foukání vzduchu.

Odměděný kal je dále zpracováván ve dvou stupních. V prvním stupni se provádí odstranění Se a Te s cílem zkoncentrování drahých kovů ve zbytku. Následuje druhý stupeň – oxidační tavení kalu s cílem získat slitinu Ag + Au (tzv. doré).

Většina Se a Te se získá oxidačním pražením, sulfatačním pražením a spékáním se sodou. Připravená slitina Ag + Au dále postupuje na elektrolytickou rafinaci.

### **2.1.4 Rafinace zlata**

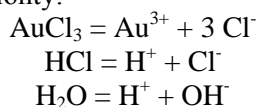
Použití zlata v technické praxi vyžaduje vyrobení kovu o vysoké čistotě. Zlato se rafinuje buď elektrolytickou metodou, nebo selektivním srážením jednotlivých příměsí. Největší význam má elektrolytická rafinace.

#### **□ 2.1.4.1 Elektrolytická rafinace zlata**

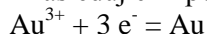
Tato technologie má oproti jiným metodám celou řadu předností. Pomocí této metody lze připravit nejčistší kov, cena pochodu je ekonomicky únosná a jako vedlejšího produktu je možno získat platinové kovy. Počátky zavedení metody spadají do roku 1908.

Jako elektrolytu se používá roztok HCl a  $\text{AuCl}_3$ . Jako anod je u tohoto postupu použito surového zlata. Katody jsou ve formě matečného plechu po elektrolytické rafinaci. Po zavedení stejnosměrného proudu nastává rozpouštění anod, zlato přechází na  $\text{Au}^{3+}$ . Část příměsí přechází do roztoku a část se usazuje na dně elektrolyzéry ve formě anodového kalu.

V elektrolytu jsou současně následující ionty:

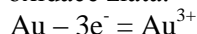


Při průchodu proudem elektrolytem dochází k následujícím pochodům:



Toto se odehrává na katodě, příměsi a vodík se na katodě nevyučují, vzhledem k jejich potenciálům, které jsou v porovnání se zlatem nízké ( $\text{Au}/\text{Au}^{3+} = 1,5 \text{ V}$ ).

Na anodě nastává elektrochemická oxidace zlata:



Zlato, které přichází na elektrolytickou rafinaci, obsahuje příměsi: Cu, Pb, Ag, Pt, Pd a další. Chování těchto příměsí závisí na jejich rozpustnosti v elektrolytu, potenciálech a dalších faktorech.

## 2.1.5 Aplikace zlata

Největší objem zlata je spotřebováván pro výrobu uměleckých a ozdobných předmětů. Z důvodu nízkých mechanických vlastností tohoto kovu, je nutné ho používat ve formě slitin, nejčastěji se stříbrem. Obsah zlata v jeho různých slitinách je uváděn v tisícinách nebo v karátech.

Další uplatnění zlata je možno spatřovat v oblasti pozlacování předmětů z méně ušlechtilých kovů – nejčastěji stříbrných nebo měděných. Možnosti uplatnění nabízí rovněž stomatologie, speciální zařízení v chemických laboratořích. V neposlední řadě se tento kov používá pro výrobu speciálních kontaktů a v polovodičové a kosmické technice.

## 2.1.6 Slitiny zlata

Nejčastější slitiny zlata jsou s kovy vlastní skupiny, dále se používají další kovy jako Zn, Cd, Cr, Mn, Ni, Co, atd.

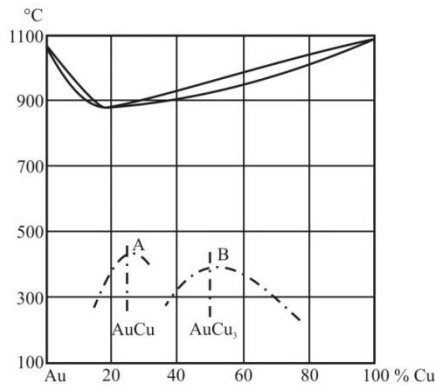
### Systém Au – Ag

Přídavek stříbra způsobuje pokles teploty tání slitiny, přičemž interval krystalizace je úzký. Oba prvky tvoří binární diagram s dokonalou rozpustností obou složek v solidu. Barva se mění až k nádechu do zelena. Ag bývá nejčastější přísadou v případě použití slitiny pro mincovnictví, nebo dále s mědí pro výrobu šperků.

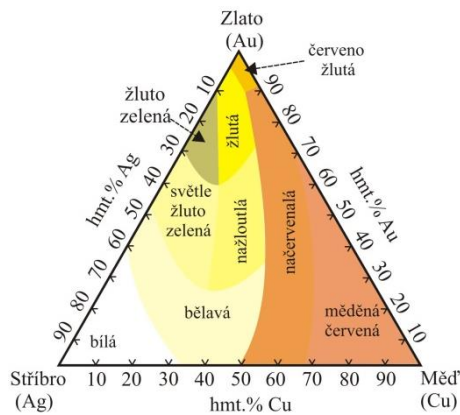
### Systém Au – Cu

Binární diagram systému Au – Cu je uveden na obr. 2.5. Přídavek Cu způsobuje mírnou změnu barvy do červena, slitiny legované mědí mají rovněž vyšší tvrdost v porovnání s čistým zlatem. Binární slitiny Au – Cu se zpravidla nepoužívají, většinou se k nim přidává ještě stříbro. Protože systém Ag – Cu je eutektického typu, zasahuje podobná krystalizace i do ternárních slitin s většími obsahy těchto kovů. Slitiny bohaté na Au bývají zpravidla tvořeny tuhými roztoky a až při vyšších obsahách Cu mohou obsahovat sloučeninu AuCu. Slitiny tohoto systému nacházejí použití ve zlatnictví a v minulosti rovněž ve stomatologii. Jako zajímavost lze uvést, že slitiny z tohoto systému byly používány k výrobě hrotů exkluzivních plnicích per. Obr. 2.6 uvádí ternární systém Au – Ag – Cu s vyobrazením přibližné barvy v závislosti na chemickém složení.





Obr. 2.5 Binární diagram Au - Cu



Obr. 2.6 Ternární systém Au-Ag-Cu, barvy v závislosti na chemickém složení slitiny

### Systém Au – Ni

Slitiny z tohoto systému vykazují v porovnání s ostatními vyšší tvrdost a v důsledku toho jsou méně tvárné. Ni způsobuje odbarvování zlata do stříbrna – v minulosti se touto cestou vyrábělo bílé zlato. Tyto slitiny obsahovaly 7 – 15 % Ni. V současnosti se již takto nepostupuje, bílé zlato je vyráběno ze systému Au – Pd.

### Systém Au – Pd

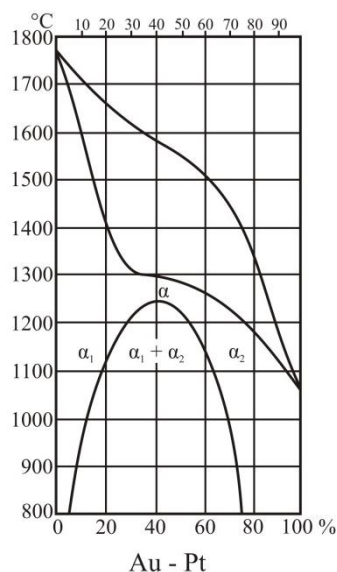
Tento systém tvoří, podobně jako systém Au – Ag, nepřetržitou řadu tuhých roztoků. Vlivem přídavku Pd dochází výrazně k nárůstu teploty tání slitiny. Pd rovněž způsobuje odbarvení, již při cca 15 % Pd je slitina stříbrně bílá. Slitiny jsou dobře tvařitelné a mají dobrou odolnost vůči korozi. Slitiny nacházely uplatnění ve stomatologii, rovněž pro použití na výrobu ochranných tavících vložek malých elektrických pecí.

### Systém Au – Pt

V tomto systému existuje široký interval krystalizace, z tohoto důvodu dochází při krystalizaci ke značné nerovnoměrnosti složení slitiny při krystalizaci. V tuhém stavu se začínají dělit dva tuhé roztoky, takže slitiny o středním složení bývají křehké. Tvárné slitiny jsou asi jen do 20 % Pt. Binární diagram tohoto systému uvádí obr. 2.7.

Z hlediska použití slitin je možno slitiny rozdělit do následujících skupin:

- slitiny pro klenotnictví,
- slitiny dentální,
- slitiny pro výrobu kontaktů,
- slitiny pro zvláštní účely.



Obr. 2.7 Binární systém Au-Pt

## 2.2 Stříbro

Společně se zlatem bylo stříbro jedním z prvních kovů, se kterými se člověk setkal. Vyskytuje se totiž v přírodě v kokovém stavu buď v náplavech, nebo v horninách. Protože stříbro bylo vždy poměrně vzácné a je velmi měkké a dobře tvárné, na vzduchu stálé, sloužilo hlavně na výrobu různých ozdob. Teprve později našlo uplatnění rovněž v mincovnictví. Dnes je většina stříbra získávána jako vedlejší produkt při výrobě olova, mědi a zinku.

### 2.2.1 Vlastnosti stříbra

Teplota tavení stříbra je  $960,5^{\circ}\text{C}$ , teplota varu  $2212^{\circ}\text{C}$ . Má měrnou hmotnost  $10,5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ze všech kovů má nejvyšší elektrickou a tepelnou vodivost. Krystalizuje, podobně jako zlato, v soustavě KPC. Stříbro je po zlatě druhým, nejlépe tvárným kovem. Je možno z něj připravit fólie tloušťky  $0,002\text{ mm}$ .

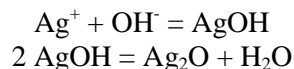
Stříbro je na vzduchu stálé a ani ve styku s jinými kovy se neporušuje. Odolává proti slabším oxidačním činidlům, rovněž odolává většině solných roztoků. Je rozpustné v kyselině dusičné a v horké kyselině sírové.

### 3.2.2 Sloučeniny stříbra

Téměř všechny sloučeniny se odvozují od jednomocného stříbra. Sloučeniny mají obecný vzorec  $\text{AgX}$ . Ve výjimečných případech se stříbro vyskytuje jako dvojmocné, velmi ojediněle jako trojmocné.

#### Oxid stříbrný

$\text{Ag}_2\text{O}$  vzniká reakcí:



Vzniká přidávkem iontů  $\text{OH}^-$  k roztoku stříbrných solí. Tento oxid je rozpustný ve vodném roztoku amoniaku.

#### Halogenidy stříbra

Do této skupiny sloučenin spadá fluorid stříbrný – nejrozpustnější zástupce. Nejméně rozpustný je jodid. Fluorid je možno připravit rozpouštěním  $\text{Ag}_2\text{O}$  v  $\text{HF}$ . Chlorid stříbrný  $\text{AgCl}$  se vylučuje z roztoku, kde jsou přítomny ionty  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Cl}^-$  ve formě bílé sraženiny. V přírodě se vyskytuje

jako kerargyrit – tato ruda se ve větších množstvích nachází pouze v Americe. V koncentrované HCl a v amoniaku se AgCl rozpouští za vzniku komplexních solí.

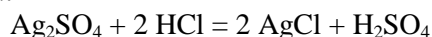
Velký praktický význam má citlivost AgCl na světlo. Zde je možno spatřovat použití v oblasti analogové fotografie. Podobnou látkou je bromid stříbrný. Tento je na světlo citlivější než chlorid.

### Dusičnan stříbrný

Tato sloučenina je z technického hlediska nejdůležitější. Připravuje se rozpouštěním elementárního stříbra v HNO<sub>3</sub>. Dusičnan stříbrný je dobře rozpustný ve vodě.

### Síran stříbrný

Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> má teplotu tání 660°C. Ve vodě je málo rozpustný. Při tavení v prostředí chlorovodíku je možno síran převést na chlorid:



### Sulfid stříbrný

Ag<sub>2</sub>S se vylučuje jako černá sraženina při zavádění sirovodíku do roztoku stříbrných solí. Vzniká rovněž působením sulfidů nebo sirovodíku na elementární stříbro. Jedná se o nejméně rozpustnou stříbrnou sůl. V přírodě je rozšířen jako podvojný sulfid arzenu a antimonu.

### Kyanid stříbrný

AgCN – jedná se o bílou sraženinu, která se vylučuje z roztoků stříbrných solí po přidání iontů CN<sup>-</sup>. Není rozpustný ve vodě, naopak velmi dobře se rozpouští v roztocích alkalických kyanidů za vzniku komplexních solí.

## 2.2.3 Technologie výroby

Stříbro je poměrně rozšířený kov, jeho obsah v zemské kůře je řádově 10<sup>-5</sup> %. V přírodě se vyskytuje jako ryzí, rovněž jako chemicky vázané. Ryzí stříbro obsahuje téměř vždy příměsi mědi a zlata.

Tento kov se v přírodě nejčastěji vyskytuje v sulfidické formě, přičemž zpravidla doprovází sulfidy dalších kovů (Pb, Sb, As, Cu). Často bývá významnou příměsí galenitu.

Mezi nejdůležitější minerály patří:

- **Argentit** – Ag<sub>2</sub>S (leštěnec stříbrný). Jedná se o důležitou rudu, nejvýznamnější naleziště jsou v Mexiku.
- **Pyrargyrit** – Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>.
- **Proustit** – Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>.
- **Tetraedrit** – tento minerál má nízký obsah stříbra (kolem 1 %), vyskytuje se však v mnohých měděných a olověných rudách.
- **Kerargyrit** – AgCl. Po převodu na sulfid se dá dobře flotovat, dobře se kyaniduje a amalgamuje.

Argentit a tetraedrit mají vysoké flotační schopnosti. Argentit je možno přímo za specifických podmínek kyanidovat, tetraedrit se přímo loužit nedá. Ostatní sulfidy je nutno před loužením upravit.

Stříbro se vyrábí pyrometalurgickými i hydrometalurgickými způsoby. Mezi hydrometalurgické postupy je možno zařadit amalgamací a kyanidování, mezi pyrometalurgické způsoby patří hlavně výroba stříbra jako vedlejšího produktu při výrobě mědi a olova. V současnosti se většina stříbra vyrábí pyrometalurgicky.

### □ 2.2.3.1 Hydrometalurgické postupy získávání stříbra

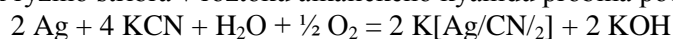
Jak již bylo uvedeno, do této skupiny patří amalgamace a kyanidování.

## Amalgamace

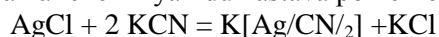
Tato metoda je, podobně jako v technologii výroby zlata, založena na schopnosti stříbra tvořit se rtuťí amalgámy. Nejsnadněji se amalgamuje AgCl. Sulfidické minerály se velmi těžko rozpouštějí ve rtuťi, proto je nezbytná jejich chlorace. Nízká výtěžnost těchto procesů způsobila jejich zdokonalování, amalgamace probíhala současně s mletím, probíhalo rovněž např. zahřívání amalgámu vodní párou. Dnes se již tato technika nepoužívá.

## Kyanidování

Podstatou tohoto způsobu je rozpouštění ryzího stříbra a stříbrných minerálů v kyanidových roztocích. Rozpouštění ryzího stříbra v roztoku alkalického kyanidu probíhá podle reakce:



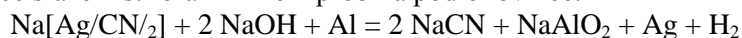
Rozpouštění kerargyritu AgCl v alkalickém kyanidu nastává poměrně rychle dle rovnice:



Kyanidování stříbrných rud je procesem velmi podobným používaným u zlata. Koncentrace kyanidových roztoků je v tomto případě vyšší. Stříbrné rudy je nutno jemněji mlít a proto se následné loužení realizuje společně s promícháváním. Loužení perkolační se používalo zcela výjimečně. Při loužení je nezbytné intenzivní provzdušňování rmutu, doba loužení je řádově desítky hodin.

U bohatých stříbrných rud je možno použít i kombinovanou metodu amalgamace a kyanidování ve mlýně. Takovýmto způsobem je např. možno zpracovat rudu, obsahující kovové stříbro i argentit spolu se sloučeninami arsenu a kobaltu. Získaný amalgám se po amalgamací zpracuje lisováním a destilací a po kyanidování se stříbro, které přešlo do roztoku, sráží zinkem nebo hliníkem. Výtěžek tohoto procesu může za určitých podmínek dosáhnout i 98,5 %.

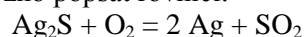
Stříbro se z kyanidového roztoku sráží zinkovým prachem (je možno použít i hliník nebo sulfid sodný). Reakce srážení stříbra hliníkem probíhá podle rovnice:



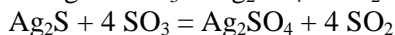
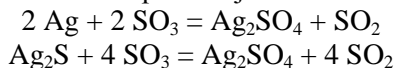
Nespornou výhodou použití hliníku je fakt, že pak dochází k dokonalejší regeneraci kyanidu.

### □ 2.2.3.2 Pyrometalurgický způsob výroby stříbra z olověných rud

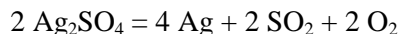
Při výrobě olova se stříbro získává jako vedlejší produkt, přičemž olověné rudy obsahují značné množství stříbra. V důsledku toho, že olovářské závody zpracovávají zpravidla koncentráty, prvním postupem bývá aglomerace. Při aglomeraci koncentrátu o zrnitosti 0,1 mm oxiduje argentit při teplotě 650°C. Oxidační pražení je možno popsat rovnicí:



Oxidace sulfidu stříbrného a vzniklého stříbra pokračuje následovně:



Síran stříbrný je stálá sloučenina, jejíž disociace začíná až při teplotě 850°C a ukončuje se při 1080°C, a probíhá za vzniku kovového stříbra:



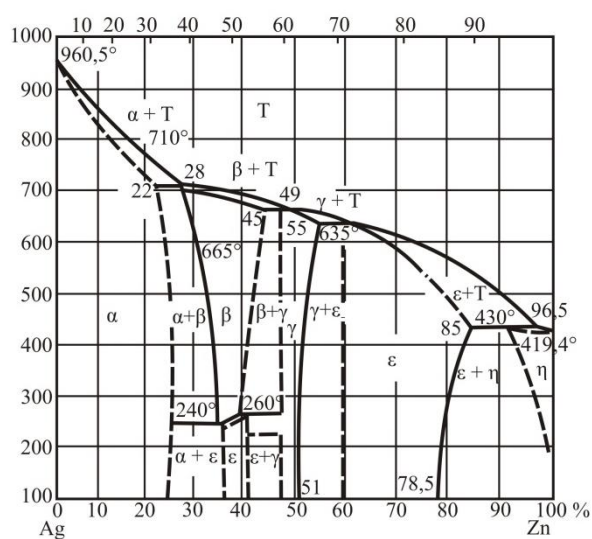
Olovo je výborný kolektor drahých kovů, takže při tavbě v šachtové peci přechází 90 % stříbra a 98 – 99 % zlata do surového olova. Surové olovo tedy může obsahovat 10 – 15 g.t<sup>-1</sup> Au a 1 – 5 kg.t<sup>-1</sup> Ag. Historické metody získávání ušlechtilých kovů z olova byly kupelace a patinsonování. Dnes se již nepoužívají.

## Parkesování

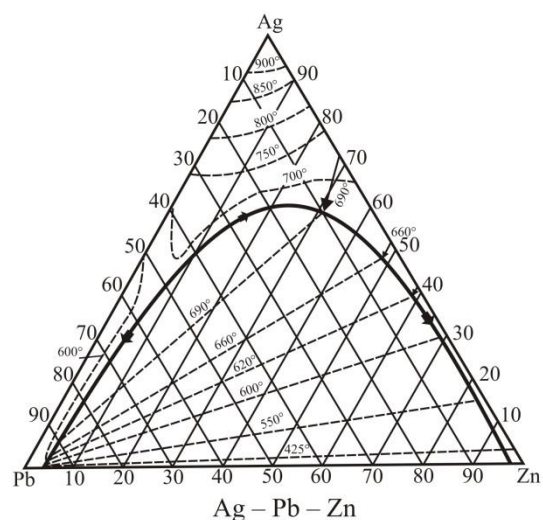
Dnes nejpoužívanější metodou je tzv. parkesování. Jedná se o metodu získávání stříbra u olova za použití zinku, tato metoda byla zavedena do praxe v roce 1842. Jedná se o velmi progresivní

způsob získávání stříbra, přičemž ztráty kovu jsou minimální. Proces je založen na ohraničené vzájemné rozpustnosti olova a zinku a úplné nerozpustnosti slitin zinku a stříbra při nízké teplotě v tekutém olovu, které je nasycené zinkem.

Z binárního diagramu systému Ag – Zn (obr. 2.8) je vidět, že Zn tvoří se stříbrem několik intermetalických sloučenin. Složení vytvořené slitiny závisí na vzájemném poměru stříbra a zinku v tavenině a na teplotě. Při rafinaci olova od stříbra za pomoci zinku se tvoří dvě intermetalické sloučeniny:  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  s teplotou tání  $665^\circ\text{C}$  a  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$  s teplotou tání  $636^\circ\text{C}$ . Sloučenina  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  je rozpustná v olovu při vysoké teplotě, ale při klesání teploty se její rozpustnost významně snižuje a při  $330^\circ\text{C}$  se v olovu prakticky nerozpouští. Má nižší hustotu v porovnání s olovem a tvoří tuhou vrstvu, koncentrující v sobě veškeré stříbro obsažené v surovém olovu. Mechanicky je zde stržena i značná část olova. Všecko olovo však není mechanická příměs, část tvoří se zinkem a stříbrem ternární slitinu s obsahem asi 2 – 5 % Pb. Ternární systém Ag – Zn – Pb je uveden na obr. 2.9.



Obr. 2.8 Binární systém Ag-Zn



Obr. 2.9 Ternární systém Ag-Zn-Pb

Vrstva slitiny tvoří tzv. „parkesační pěnu“, která je stahována a rafinované olovo je ochuzeno o stříbro. Na základě obsahu stříbra v surovém olovu se proces až čtyřikrát opakuje. Nakonec téměř všecko stříbro přechází do pěny.

Vzhledem ke skutečnosti, že do první pěny přecházejí ještě před stříbrem zlato a platinové kovy, nazývá se první pěna zlatá. Tato první pěna obsahuje poměrně málo stříbra. Nejvíce stříbra je soustředěno ve druhé pěně – ta se pak zpracovává na stříbro. Další pěny mají obsah stříbra nižší a jsou zpětně přidávány do následujících procesů parkesování.

Stříbrná pěna obsahuje poměrně značné množství Pb – toto se nejprve odstraňuje pomocí lisování nebo vycezování. Vycezená pěna se podrobuje destilaci a tak se odstraňuje zinek. Zinek se znovu používá při rafinaci olova.

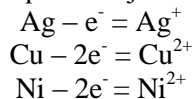
## 2.2.4 Rafinace surového stříbra

Surové stříbro je znečištěno řadou kovů – Cu, Pb, Bi, Au atd. Proto je nutná jeho rafinace. Odstranění příměsí je možno realizovat oxidací vzdušným kyslíkem a některými sloučeninami (síran stříbrný). Při oxidaci kyslíkem se používá malá kupelační pec, kde se provádí tavba surového stříbra za přívodu tlakového vzduchu. Na povrch roztaveného stříbra se sypou speciální sloučeniny (např. kostní popel), který absorbuje vznikající oxidy a spolu s ním se oddělují od taveniny. Tavení pokračuje, dokud není získáno stříbro alespoň čistoty 998/1000. Tato metoda je dosti zdlouhavá.

#### □ 2.2.4.1 Elektrolytická rafinace stříbra

Pokud stříbro obsahuje 10 – 350 dílů zlata, je prováděna elektrolytická rafinace. Proces je založen na rozpustnosti stříbra a nerozpustnosti zlata v roztoku  $\text{HNO}_3$  a  $\text{AgNO}_3$ . Anoda je odlitá ze stříbra s příměsí zlata a dalších neželezných kovů, katoda je ve formě čistého stříbra, případně z materiálu nerozpustného v  $\text{HNO}_3$ .

Elektrolytem je zředěný roztok dusičnanu stříbrného (1 – 2 %  $\text{AgNO}_3$ ) s přidavkem kyseliny dusičné o koncentraci 1 – 1,5 %. Při elektrolytické rafinaci dochází na anodě k následujícím dějům. Ag, Cu, Zn, Ni, Fe a část Pd se rozpouštějí a přecházejí na ionty:



Stříbro se dále vylučuje na katodě a Ni, Fe a Zn zůstávají v roztoku. Těžkosti zpravidla působí Cu a Pd v důsledku vzrůstu jejich koncentrace v roztoku. Z tohoto důvodu je vhodné zařazovat čištění roztoku.

Au, Se a Te se nerozpouštějí, ale po rozpuštění materiálu anody se uvolňují v elementární formě v podobě prachu a hromadí se na dně aparatury ve formě anodového kalu.

Bi, Sb a Pb se rozpouštějí a přecházejí do elektrolytu. Dochází pak ke srážení Pb na  $\text{PbO}_2$ , hydroxidů bizmutu a antimonu. Tyto produkty se rovněž nerozpouštějí a přecházejí do anodového kalu.

Na katodě se vylučuje stříbro v případě, že koncentrace mědi v roztoku nepřekročí  $150 \text{ g.l}^{-1}$ . Získané katodové stříbro je hrubě krystalické a poměrně křehké, takže je nutno ho periodicky z katody odstraňovat. Rovněž je možno oddělit katodový a anodový prostor. Katodové stříbro má čistotu 999,8 – 999,9/1000. Dalšími produkty elektrolýzy jsou: anodový kal (cca 28 % hmotnosti anody), anodové zbytky (asi 15 %), vyčerpaný elektrolyt s obsahem  $20 \text{ g.l}^{-1}$  Ag a plyny.

Katodové stříbro je následně přetavováno v elektrické peci při teplotě  $1000^\circ\text{C}$ . Přitom se oxiduje Se a Te tak, že se tavenina nechá v klidu asi 20 min. a pak se přidá dřevěné uhlí za účelem pohlcení přebytečného kyslíku. Po této operaci se stříbro odlévá.

Vyčerpaný elektrolyt se zpracovává elektrolýzou s nerozpustnými anodami (extrakční elektrolýza). Provádí se až do úplného odstranění stříbra (získá se stříbro čistoty 800/1000). Použije se po výrobu anod. Měď se z roztoku odstraňuje cementací pomocí Fe hoblin. Další operací je zpracování anodového kalu.

### 2.2.5 Aplikace stříbra a jeho slitiny

Kovové stříbro je používáno hlavně k výrobě ozdobných a užitkových předmětů, důležité uplatnění nachází v chemickém průmyslu (reakční nádoby, kelímky), elektrotechnice (kontakty, jističe). V dřívějších dobách se tento kov používal v mincovnictví.

#### Systém Ag – Cu

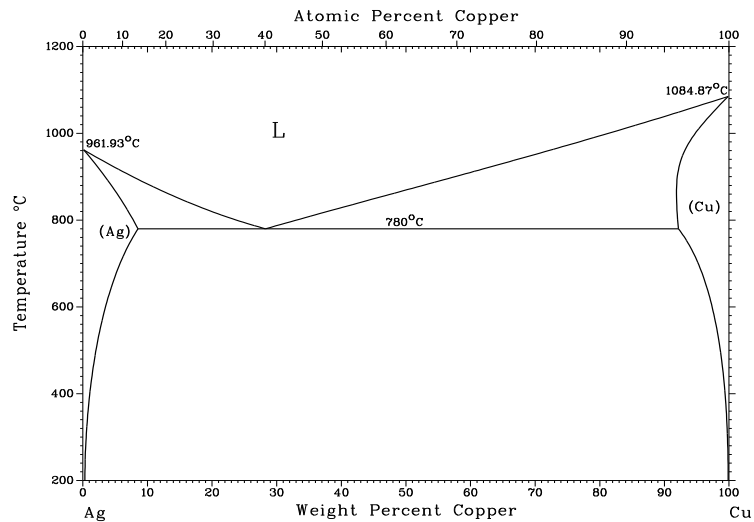
Jedná se o nejstarší slitiny vůbec. Cu výrazně zvyšuje mechanické vlastnosti, z tohoto důvodu jsou tyto slitiny použitelné pro výrobu mincí, rovněž k technickým účelům. Cu snižuje tepelnou a elektrickou vodivost.

Oba kovy tvoří jednoduchý binární diagram s omezenou rozpustností v tuhém stavu (viz. obr. 2.10). Při normální teplotě klesá rozpustnost Cu na 0,2%, což umožňuje vytváření slitin o vhodné koncentraci Cu.

**Slitina Ag + 10 % Cu** - používaná v mincovnictví

- v ČR obsah stanoven na 959 ‰, 935 ‰, 900 ‰, 835 ‰, 800 ‰

**Slitina Ag + Cu** – kontaktní materiál – Ag95-Cu, Ag90-Cu, Ag80-Cu



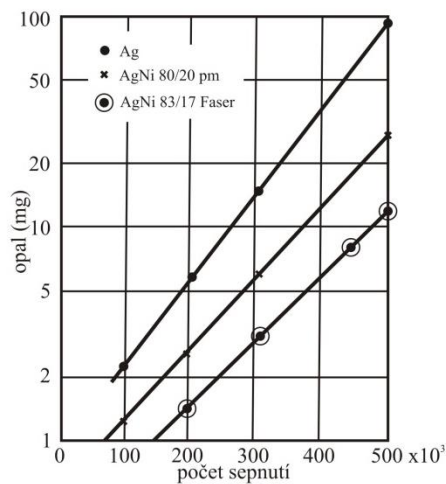
Obr. 2.10 Binární diagram systému Ag - Cu.

### Systém Ag - Zn

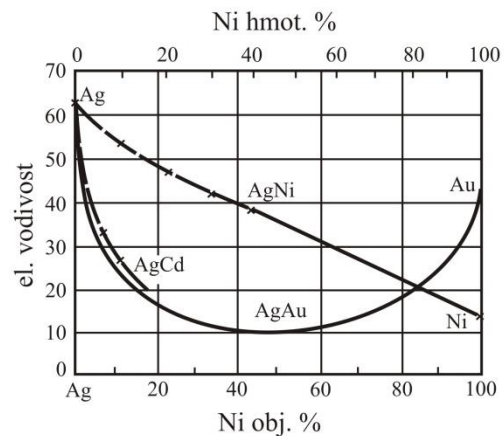
Přidavek Zn (kolem 1 %) způsobuje zlepšení slévarenských vlastností a vázání rozpuštěného kyslíku – zamezení prskání kovu při odlévání. Zinek bývá rovněž součástí stříbrných pájek.

### Systém Ag - Ni

Slitiny z tohoto systému nacházejí uplatnění jako kontaktní materiál. Obr 2.11 dokumentuje závislost množství opalu na počtu sepnutí kontaktu pro vybrané materiály. Obr 2.12 pak znázorňuje závislost elektrické vodivosti binární slitiny v závislosti na chemickém složení.



Obr. 2.11 Závislost množství opalu na počtu sepnutí kontaktu pro vybrané materiály.



Obr. 2.12 Závislost elektrické vodivosti binární slitiny v závislosti na chemickém složení.

### Slitiny Ag - Cu - Zn

Jedná se o velkou skupinu slitin používaných jako pájky. Vykazují poměrně nízkou teplotu tání, poskytují pevné a houževnaté spoje, jsou chemicky odolnější než pájky mosazné. Stříbrné pájky se používají tehdy, není-li možno součást zahřát při tvrdém pájení na takovou teplotu, jak to vyžadují pájky mosazné.

## Pseudoslitin Ag

Používají se pro značně namáhané kontakty. Vyrábějí se cestou práškové metalurgie.

**Obsahují Ag + Mo, W,** Ag – zajišťuje vodivost, Mo, W zajišťují odolnost proti oxidaci, otěru a vysokou teplotu tání

**Ag + CdO, Ag + PbO, Ag + grafit**

## 2.3 Platina a kovy platinové skupiny

Ke skupině platinových kovů patří platina, rutenium, rhodium, paladium, osmium a iridium. Společnou vlastností těchto kovů je jejich odolnost vůči kyselinám, většina z nich má výborné katalytické účinky a rovněž velkou tvrdost. S výjimkou Pd se špatně rozpouštějí, na suchém vzduchu mají podobný vzhled jako stříbro.

### 2.3.1 Vlastnosti kovů platinové skupiny

#### □ 2.3.1.1 Platina

Tento kov není velmi tvrdý, je však dobře tažný, je možno jej za tepla kovat a svařovat. Hustota platiny je  $21,45 \text{ g.cm}^{-3}$ , má teplotu tání  $1769^\circ\text{C}$ , krystalizuje v mřížce KPC. Platina dokáže absorbovat značné množství vodíku, zejména ve formě houby – dokáže absorbovat vodík o objemu 100x větším než je její vlastní objem. Dokáže rovněž absorbovat helium a kyslík. Platina se rovněž vyznačuje katalytickými účinky.

Z elektrochemického hlediska se jedná o velmi ušlechtilý kov, má malou afinitu ke kyslíku a z kyselin se rozpouští v lučavce královské za vzniku  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Platina se vyskytuje ve svých sloučeninách převážně dvojmocná nebo čtyřmocná. Má velký sklon k tvorbě komplexních sloučenin. Nejvýznamnější sloučeniny jsou oxidy, hydroxidy, komplexní sloučeniny, chloridy a sulfidy.

#### □ 2.3.1.2 Paladium

Tento kov svým vzhledem připomíná stříbro a platinu. Vyskytuje se v ryzí formě v podobě ojedinelých zrněk v platinových rudách. Jedná se o kujný a svařitelný kov. Hustota paladia je  $12,02 \text{ g.cm}^{-3}$ , což je nejméně ze všech kovů skupiny platinových kovů. Teplota tání je  $1552^\circ\text{C}$ , krystalizuje v mřížce KPC. Z hlediska mechanických vlastností se jedná o tvrdší a méně tažný kov v porovnání s platinou.

Podobně jako platina i tento kov má schopnost pohlcovat plyny, zejména vodík. Dokáže absorbovat 350 – 850 násobek svého objemu. Po absorpci vodíku ovšem významně zkřehne. Během mírného ohřevu ve vakuu vodík uniká.

Rozpouští se ve zředěné  $\text{HNO}_3$ , rovněž v lučavce královské. HCl nemá na Pd výraznější účinek a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozpouští paladium pouze za varu. Z elektrochemického hlediska se jedná o kov ušlechtilější než stříbro, s potenciálem  $-0,82 \text{ V}$ . Ve svých sloučeninách se vyskytuje většinou jako dvojmocné. Mezi nejdůležitější sloučeniny patří oxidy, sulfidy, komplexní sloučeniny.

#### □ 2.3.1.3 Iridium

Tento kov se vyskytuje vždy v ryzí formě, někdy také ve slitině s platinou případně osmiem. Zajímavé je, že slitiny osmia a iridia jsou obsaženy ve všech platinových rudách. Hustota iridia je  $22,4 \text{ g.cm}^{-3}$ , teplota tání je  $2410^\circ\text{C}$  a krystalizuje v mřížce KPC. Jedná se o stříbrobílý, velmi tvrdý kov. Svými katalytickými účinky stojí za platinou a paladiem. Pro aplikaci v technické praxi má vedle výborné chemické stálosti význam i jeho vysoká tvrdost. Mezi nejvýznamnější sloučeniny patří oxidy, halogenidy, sulfidy.

#### □ 2.3.1.4 Rhodium

Bílý, tažný kov. Vyskytuje se v platinových rudách a některých zlatonosných pískách. Teplota tání tohoto kovu je  $1960^\circ\text{C}$ , hustota  $12,44 \text{ g.cm}^{-3}$ , krystalizuje v mřížce KPC. Roztavené Rh dokáže rozpouštět až 7 % C, který se během chlazení vylučuje ve formě grafitu. Jedná se, jako u ostatních



kovů této skupiny, o kov s výbornými katalytickými účinky. Je použitelné i v elektrotechnice jako kontaktní materiál – nevytváří se na něm vrstvy oxidů (udržuje velmi nízký odpor).

Rhodium je nerozpustné ve všech kyselinách i v lučavce královské. Reaguje pouze s HCl s kyslíkem o teplotě 150°C. Rhodium se vyskytuje téměř vždy jako trojmocné. Mezi nejdůležitější sloučeniny patří oxidy a komplexní sloučeniny.

#### □ 2.3.1.5 Osmium

Tento kov se vyskytuje v platinových rudách v podobě slitiny s iridiem. Tato slitina je nerozpustná v lučavce královské. Obsah Os bývá v rozmezí 17 – 80 %. Hustota tohoto kovu je 22,5 g.cm<sup>-3</sup>, taví se při teplotě 3033°C, má mřížku HTU. Osmium je modrošedý kov, velmi tvrdý, křehký. Tento kov byl objeven v parách silně dráždivého oxidu osmičelého, vznikajícího při tavení zbytků platinových nerostů nerozpustných v lučavce královské. Ze všech kovů dané skupiny má nejlepší katalytické účinky. Velmi lehce tvoří oxid osmičelý. Mezi nejvýznamnější sloučeniny patří oxidy a halogenidy.

#### □ 2.3.1.6 Ruthenium

O tomto kovu je možno říci, že je nejvzácnější z kovů této skupiny. Vyskytuje se vzácně jako minerál laurit RuS<sub>2</sub>. Hustota ruthenia je 12,4 g.cm<sup>-3</sup>, teplotu tání má 2250°C a mřížku HTU. Jedná se o matně šedý kov, velmi tvrdý a křehký. Při obloukovém tavení se vypařuje, rovněž při vysokoteplotním žhánání (ve formě oxidu rutheničitého). Dokáže absorbovat relativně velké množství kyslíku nebo vodíku. Jako ostatní kovy dané skupiny se vyznačuje katalytickými účinky. Za nepřítomnosti kyslíku na tento kov nepůsobí žádná kyselina. Mezi nejdůležitější sloučeniny patří: oxidy, halogenidy, sulfidy a karbonyly.

### 2.3.2 Technologie výroby platinových kovů

O platině je možno říci, že se jedná o kov málo rozšířený v zemské kůře. Jeho obsah je řádově 10<sup>-5</sup> %. Často se vyskytuje v podobě slitiny se železem a ve formě chemických sloučenin s dalšími kovy platinové skupiny. Mezi nejvýznamnější minerály patří:

- **Poxylén** – feroplatina, tento minerál má obsah Fe v rozmezí 5 – 10 % a nejvyšší obsah platiny 88 %.
- Minerály asociované s pyrhotinem, pentlanditem a chalkopyritem – **Sperilit** PtAs<sub>2</sub>, **Kuperit** PtS, **Bregit** /Pt, Pd, Ni/S a **stibiopaladinit** Pd<sub>3</sub>Sb.
- **Kuproplatina** – slitina s mědí (5 – 13 % Cu).
- **Nikeloplatina** – cca 3 % Ni.
- **Nevjanskit a sysertskit** – přírodní slitiny osmi a iridia.

Zrna platiny jsou často pokryta vrstvičkou oxidů Fe, takže bývají magnetická. V rudách Cu – Ni se ryzí platina nejčastěji vyskytuje ve formě bregitu, kuperitu a sperilitu. Nejvýznamnější naleziště surovin platinových kovů se nacházejí v Rusku, JAR, USA, Kanadě a některých dalších oblastech.

Suroviny, jež jsou používány pro výrobu platinových kovů, je možno rozdělit do následujících skupin.

- Vlastní platinové rudy.
- Rudy neželezných kovů, které obsahují platinové kovy.
- Odpady.

Vzhledem k množství zájmových kovů ve vstupních surovinách se platinové rudy nejdříve koncentrují. K tomu je využíváno metod gravitačních, flotačních, amalgamačních, chloračních a jiných.

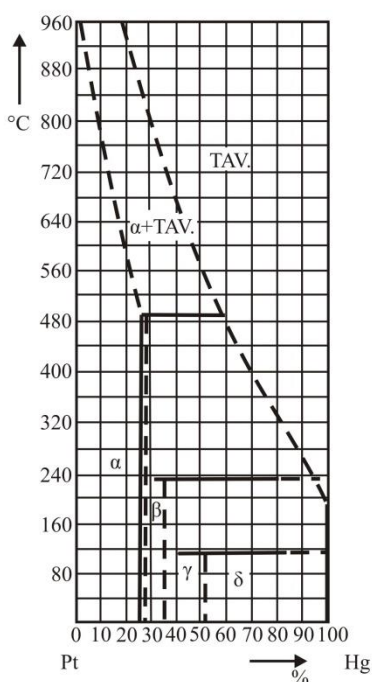
#### □ 2.3.2.1 Amalgamace platiny a kovů platinové skupiny

Povrch platiny bývá zpravidla silně pasivován, a to více v porovnání s dalšími ušlechtilými kovy jako Au a Ag. Tyto kovy se dají velmi dobře amalgamovat (v důsledku výborné smáčivosti rtuť), musí se však odstranit oxidická vrstvička. Při normální teplotě se platina rozpouští ve rtuť poměrně

málo (cca 0,02 %), její rozpustnost však roste s rostoucí teplotou. Při teplotě 172°C pak dosahuje 1,2 % a při 200°C až 1,7 %. Maximální rozpustnost platiny ve rtuti je 23 % (jak je uvedeno na obr. 2.13. Platina tvoří se rtuťí tři intermetalické sloučeniny – PtHg, Pt<sub>2</sub>Hg a Pt<sub>3</sub>Hg.

V průmyslovém měřítku lze použít tři amalgamační metody:

1. amalgamace zinkovým amalgámem v kyselém prostředí,
2. elektroamalgamace,
3. amalgamace v chlorové vodě za použití zinkového amalgámu s následující regenerací roztoku elektrolýzou.



Obr. 2.13 Rovnovážný binární diagram Pt-Hg

U první metody se platinová ruda zpracovává promícháváním se zinkovým amalgámem ve zředěném roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Při přechodu zinku do roztoku se na povrchu platiny vylučuje vodík. Kyselina odstraňuje pasivační vrstvu na povrchu platiny, rovněž oxidy ostatních neželezných kovů. Vodík, který se vyloučil na jejím povrchu, ji aktivuje, odstraňuje adsorbovaný kyslík i tenkou vrstvu oxidů. V další fázi probíhá kontakt částic platiny se rtuťí. Difuze rtuti do platiny probíhá pomalu. Do amalgámu je často přidáván síran měďnatý, který se redukuje zinkem, a zrnka mědi pokrývají platinu. Ta se pak snadněji amalgamuje.

Získaný amalgám se lisuje a následně louží 10 % roztokem kyseliny sírové za účelem odstranění zinku a železa. Roztok se dekantuje a následuje jeho filtrace. Sraženina s cca 3 % platiny se praží v muflové peci a zpracovává se pomocí HCl. Takto se zvýší obsah platiny na 70 %.

Feroplastina s obsahem železa se amalgamuje obtížně, proto se nejprve zpracovává slabým roztokem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 %). Tímto postupem se dosáhne rozpuštění železa.

### □ 2.3.2.2 Chlorování platinových rud

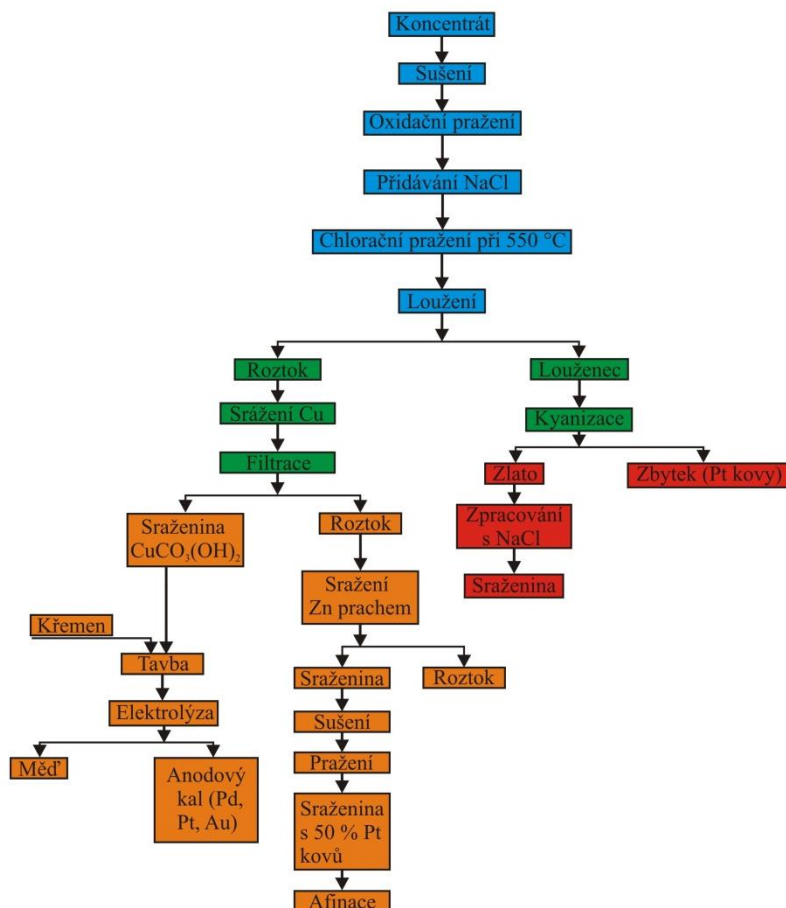
Tato metoda je založena na reakci minerálů platinových kovů s chlorem za vzniku komplexní, lehce rozpustné soli platiny, paladia a dalších kovů. Tato metoda je používána při zpracování platinových rud v JAR. Rudy obsahují platinu a paladium v sulfidické formě přibližně se stejným obsahem.

Rozemletá ruda je nejprve flotována a vzniklý koncentrát se podrobuje chloračnímu pražení. Koncentrát obsahuje asi 250 – 340 g.t<sup>-1</sup> zájmových kovů. Proces probíhá při 550 – 600°C ve směsi s NaCl po dobu 4 hod. Proces je možno popsat rovnicí:



kde Me představuje Pt, Pd, Ir.

Po chloraci se materiál zpracovává roztokem HCl. Pt, Pd a Ir přecházejí do roztoku v podobě komplexních alkalických chloridů, jsou doprovázeny mědí a niklem (v podobě jednoduchých chloridů). Další zpracování roztoku je uvedeno na obr. 2.14.



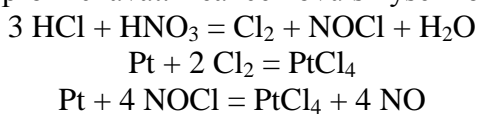
Obr. 2.14 Technologické schéma získávání Pt kovů z flotačních a gravitačních koncentrátů chlorací

### □ 2.3.2.3 Afinace platinových kovů

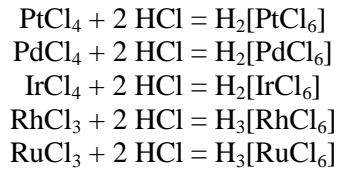
Pod pojmem afinace rozumíme vzájemné oddělování jednotlivých kovů platinové skupiny. Pro procesy afinace platinových kovů se používají koncentráty vzniklé gravitační úpravou, sraženiny po chloraci platinových koncentrátů, slitiny z amalgamace, anodové kaly z elektrolýzy Ni a Cu, zbytky po elektrolytické výrobě zlata, odpady vybraných výrobků, atd.

Vzhledem k různému složení vstupních materiálů existuje rovněž více variant zpracování jednotlivých materiálů. Platina po gravitační úpravě obsahuje 80 % Pt, 3 – 6 % Ir, pod 1 % Rh. Dále obsahuje Pd a značné množství Fe až 18 %). Pt koncentráty ze zpracování anodových kalů z výroby Cu a Ni obsahují obvykle 30 – 50 % Pt kovů s vysokým obsahem Pd.

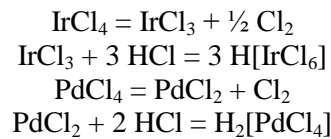
Při afinaci gravitačních koncentrátů je prvním krokem rozpouštění materiálu v lučavce královské, materiál je nutno promíchávat. Reakce kovů s kyselinou je možno zapsat:



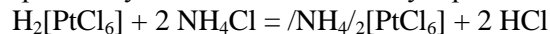
Chloridy platinových kovů, vzniklé reakcí s lučavkou královskou, reagují dále s HCl za vzniku komplexních kyselin:



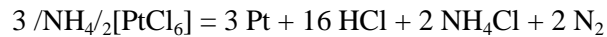
Osmium se oksyduje a vytváří oxid osmičelý, který zůstává v nerozpustném zbytku. Z roztoků obsahujících komplexní kyseliny platinových kovů, se za přídavku HCl dokonale odstraní HNO<sub>3</sub>. Následuje srážení platiny chloridem amonným ve formě hexachloropatičitanu amonného. Společně s platinou dochází ke srážení Pd a Ir, u těchto prvků je třeba snížit mocenství. Redukci Pd a Ir lze provádět pomocí různých redukčních činidel. Nejčastěji se roztok zahřívá, odpaří a přidá kyselina sírová, oxalová nebo alkohol. Při 140°C po přídavku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro úpravu pH probíhá redukce následovně:



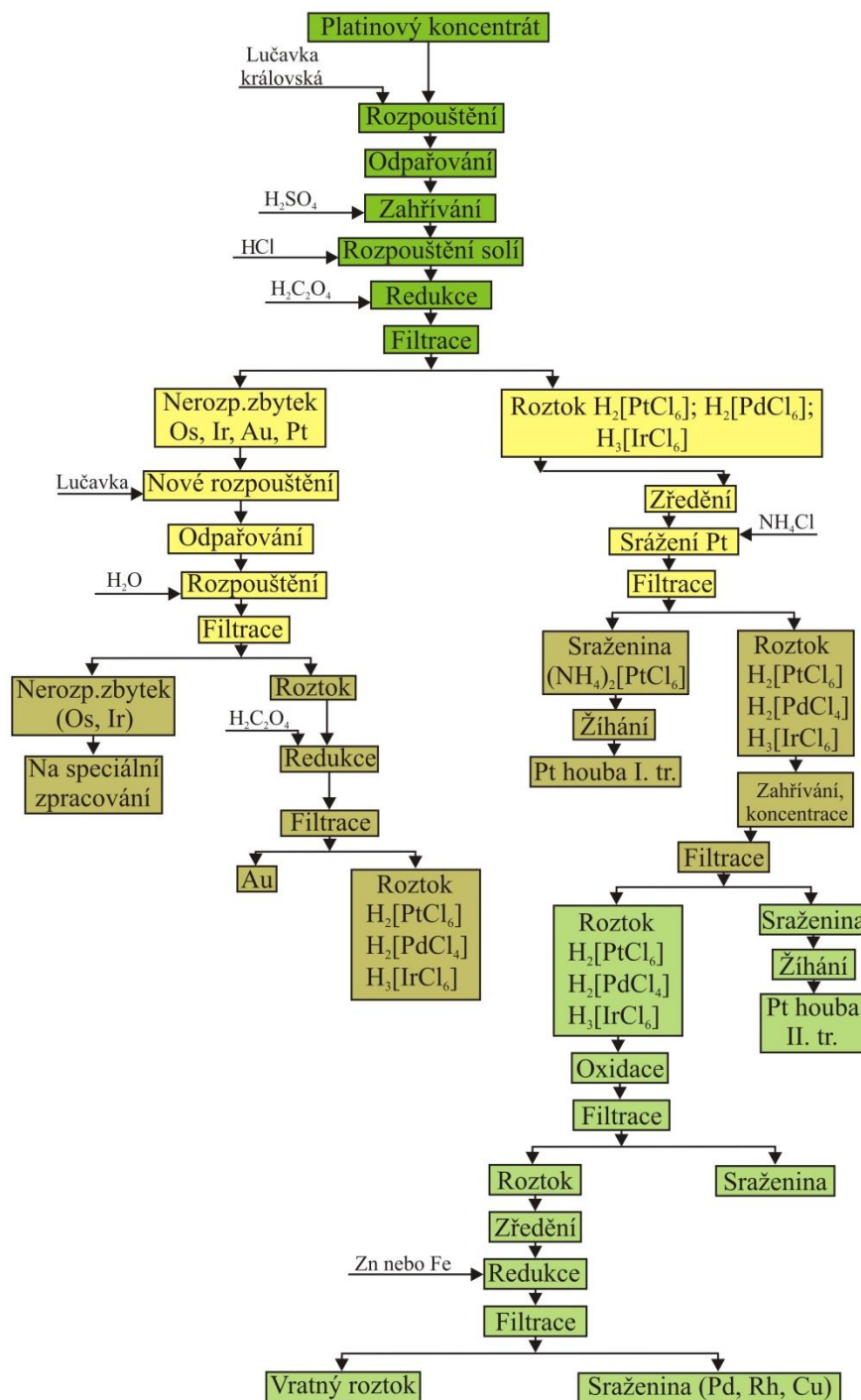
Po redukci paladia a iridia se platina vysráží chloridem amonným podle reakce:



Sraženina hexachloropatičitanu amonného se filtruje, promývá HCl za účelem odstranění chloridu amonného, suší a žihá při teplotě 600°C a následně při 1100 – 1200°C, dochází k rozkladu podle rovnice:



Vzniklá platinová houba se přetavuje v indukční peci. Získaná platina se označuje jako platina první jakosti a obsahuje 99,8 % Pt, do 0,1 % Ir a další kovy. Chemicky čistá platina je získávána opětovným rozpouštěním a srážením. Technologické schéma afínace platinových kovů je uvedeno na obr. 2.15. Pomocí dalších složitých postupů je možno připravit další kovy této skupiny.



Obr. 2.15 Technologické schéma afinace platinových kovů

### 2.3.3 Použití platinových kovů

Platina v čistém stavu nachází uplatnění při výrově odporových termočlánků, dále v oblasti elektrotechniky jako kontaktní materiál. Zde se využívá skutečnosti, že se kov nepokrývá vrstvičkou oxidů a v důsledku toho je zajištěn malý odpor kontaktu. Vzhledem ke své vynikající korozní odolnosti nachází uplatnění rovněž v chemickém průmyslu i při použití za vysokých tlaků.

Paladium je často používáno jako náhrada platiny z důvodu nižší ceny a nižší hustoty. Tento kov je rovněž možno použít jako kontaktní materiál. Další možnosti použití jsou jako katalyzátor. Rovněž může nacházet uplatnění jako absorbér vodíku.

Rhodium je možno díky jeho vysokému lesku použít v oblasti nanášení tenkých vrstev na jiné kovové materiály.

Použití iridia je možno spatřovat v legování platiny, kde působí zvyšování pevnostních charakteristik, rovněž v chemickém průmyslu jako materiál kelímku pro vysoké teploty.

Osmium se používá téměř výhradně pro přípravu slitin (s obsahem cca 80 % Os, dále Ru a další kovy této skupiny) s vysokou tvrdostí.

Ruthenium je používáno jako legura paladia a platiny, kde zvyšuje mechanické vlastnosti. Rovněž je možno použít tohoto kovu jako katalyzátoru.

## 2.3.4 Slitiny

### □ 2.3.4.1 Slitiny Pt

#### Termočláňkové:

0-1500°C – Pt-Pt90Rh10

1400-1700°C – Pt70Rh30-Pt94Rh6

#### Odporové:

Pt + 10-20% Rh

Pt + 40% Rh – teploty 1550 – 1800°C

#### Pro výrobu kontaktů:

Na povrchu se netvoří vrstva oxidů, používají se pro malá proudová zatížení, pro větší zatížení slitiny Pt + Ir (10-25%).

#### Výroba skleněných nebo umělých vláken:

(trysky Pt+10Rh)

#### Klenotnictví:

čistá Pt

Pt + 5% Ir, Pt + 4,5% Pd

### □ 2.3.4.2 Slitiny Pd

#### Pro výrobu kontaktů:

Pd + 10-30% Ag

Pd + 40% Cu

Pd + 4,5% Ru

Pd + Ni, Co - ojediněle

#### Pájky

Jedná se o slitiny s poměrně nízkým obsahem Pd, ale s výrazným vlivem Pd na vlastnosti pájek – označení pájek jako paládiové. Slitiny s Ag, Cu, někdy Ni a Mn.



## Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

- Kyanidový pochod
- Amalgamace
- Afinace
- Parkesování



## Otázky k probranému učivu

- Stručně popište technologii výroby zlata kyanidovým způsobem.
- Z jakého důvodu se používá při kyanidovém způsobu tzv. ochranná zásada.
- Jaké znáte další technologie výroby zlata

- Popište technologii výroby stříbra jak vedlejšího produktu při výrobě těžkých neželezných kovů.
- Vyjmenujte základní slitiny Ag.
- Stručně popište technologii přípravy platiny.

### 3. Těžkotavitelné kovy



**Čas ke studiu:** 10 hodin



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- Charakterizovat technologie přípravy vysokotavitelných kovů.
- Budete schopni volit vhodný materiál pro aplikace v technické praxi.



**Výklad**

#### 3.1 Wolfram

##### 3.1.1 Vlastnosti wolframu

Wolfram je kov s nejvyšší teplotou tání ze všech kovů – 3422°C a zároveň má nejnižší tlak par. Teplota varu wolframu je rovněž velmi vysoká - 5660°C. Jedná se rovněž o kov s velmi vysokou odolností proti korozi a vysokými pevnostními vlastnostmi. Hustota wolframu je 19,1 g.cm<sup>-3</sup>, krystalizuje v mřížce KSC. Z hlediska tepelné vodivosti má tento kov přibližně polovinu tepelné vodivosti Cu, ale vyšší tepelnou vodivost než Ni nebo Fe.

Wolfram v práškové formě je šedý, v kovové formě bílý a lesklý. Při zahřívání oxiduje. Vůči kyselinám je stálý. Kompaktní kov reaguje s lučavkou královskou a kyselinou dusičnou jen na povrchu, pomalu se rozpouští ve směsi HNO<sub>3</sub> + HF. Je rovněž napadán taveninami sody a jiných alkalických tavenin.

##### 3.1.2 Sloučeniny wolframu

Wolfram tvoří řadu sloučenin. Nejdůležitější sloučeniny jsou wolframany, kyselina wolframová a oxid wolframový.

##### Oxid wolframový WO<sub>3</sub>

Žlutý oxid wolframový vzniká při oxidaci kovu nebo sloučenin wolframu vzdušným kyslíkem. Tento oxid má teplotu tání 1473°C a vypařuje se při 1750°C. Ve vodě je nerozpustný, rozpouští se v alkalických hydroxidech za tvorby wolframanů, solí kyseliny wolframové. Z kyseliny je možno tento oxid připravit žiháním, ale vodou je nemožné ho převést na kyselinu.

##### Kyselina wolframová H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

Vylučuje se z horkých roztoků wolframanů po přidání silných kyselin. Je žluté barvy, ve vodě a většině kyselin je nerozpustná.

##### Wolframan sodný Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

Tato sloučenina vzniká tavením sloučenin wolframu, obsažených v rudách, společně se sodou. Je důležitou sloučeninou pro přípravu čistých sloučenin wolframu a rovněž kovového wolframu. Je dobře rozpustný ve vodě.

##### 3.1.3 Technologie výroby wolframu

Tento kov se v přírodě nevyskytuje v ryzím stavu. Většinou se vyskytuje v oxidické formě, vázaný na oxidy Fe, Mn a Ca, méně často s oxidy Pb a Cu. Existuje asi 15 minerálů wolframu, avšak největší průmyslový význam mají wolframit a scheelit.

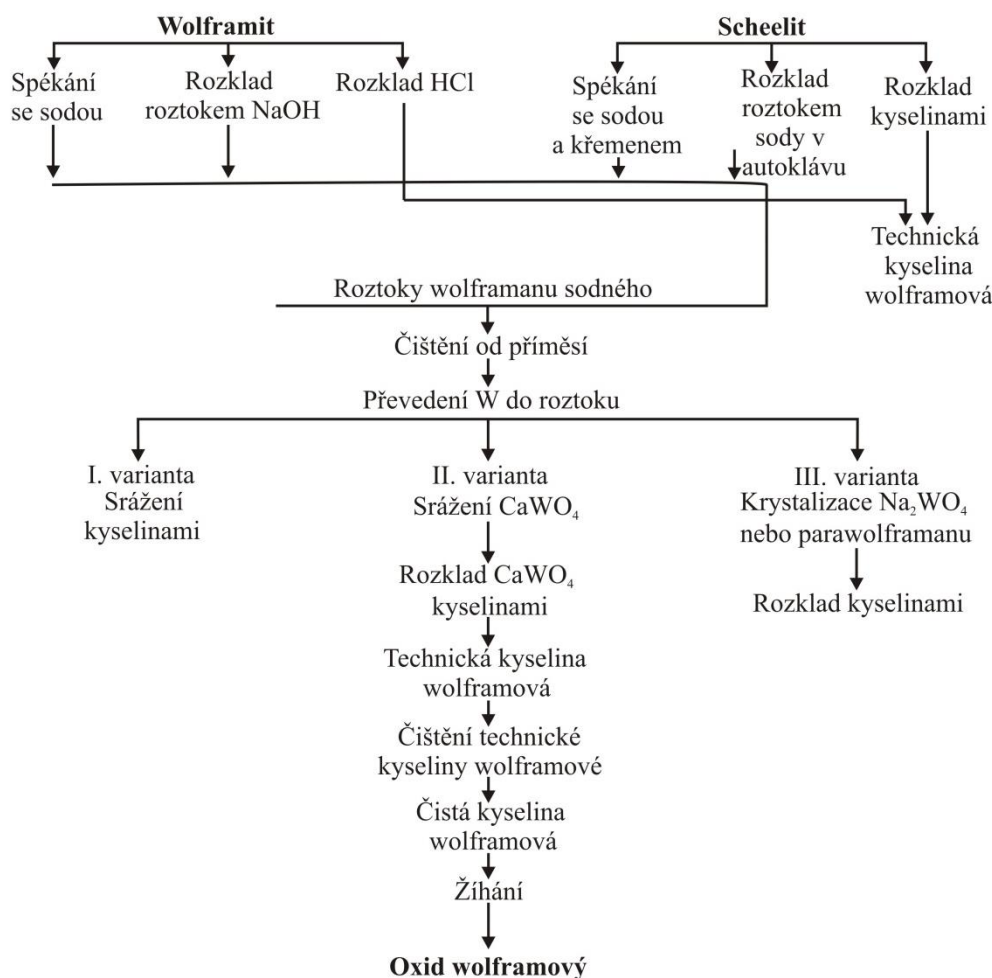


**Wolframit (Fe, Mn)WO<sub>4</sub>** je izomorfní směs wolfranů Fe a Mn. Jednotlivé čisté minerály tzn. ferberit a hübnerit se vyskytují pouze zřídka. Má hustotu 7,1 – 7,9 g.cm<sup>-3</sup> a je slabě magnetický.

**Scheelit CaWO<sub>4</sub>** má hustotu 5,9 – 6,1 g.cm<sup>-3</sup>, je nemagnetický.

Wolframové rudy jsou zpravidla chudé a obsahují nejvíce 0,5 – 2 % WO<sub>3</sub>. Z tohoto důvodu je nutná jejich úprava. Při úpravě wolframových rud je používáno gravitačních, flotačních, elektromagnetických a elektrostatických metod. Výsledkem těchto úpravnických procesů je koncentrát s obsahem 60 – 70 % WO<sub>3</sub>. Koncentráty se připravují zejména wolframitové a scheelitové.

Zpracování wolframových koncentrátů se skládá ze tří etap: a) rozklad koncentráту, b) získání technické kyseliny wolframové, c) čištění technické kyseliny wolframové a získání čistých produktů se žádanými fyzikálními vlastnostmi. Průmyslové metody rozkladu wolframových koncentrátů je možno rozdělit na zásadité a kyselé. Odlišné je především první stádium, a podle typu koncentráту se rozklad provádí podle schématu uvedeného na obr. 3.1.

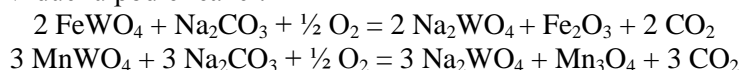


Obr. 3.1 Schéma technologických variant zpracování W koncentrátů

Wolframitové koncentráty se rozkládají spékáním se sodou, loužením vodným roztokem NaOH nebo loužením kyselinou. Scheelitové koncentráty se rovněž spékají se sodou nebo louží vodným roztokem sody. Jako další je možno využít tlakové loužení kyselinou. V následujícím popisu jsou stručně uvedeny dvě často používané metody.

### □ 3.1.3.1 Spékání se sodou

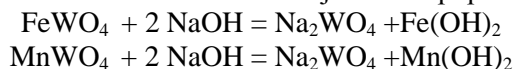
Jedná se o nejrozšířenější metodu. Teplota procesu je 800 – 900°C, přičemž wolframit reaguje se sodou za přítomnosti vzduchu podle reakcí:



Při spékání wolframitu se sodou se získává produkt, který obsahuje wolframan sodný, oxid železitý, oxid manganatý a další sloučeniny. Výtěžek rozkladu wolframitu bývá 98 – 99,5 %. V praxi je možno tento postup realizovat rovněž jako kontinuální.

#### □ 3.1.3.2 Rozklad wolframitového koncentrátu roztokem hydroxidu sodného

Tato metoda je rovněž hojně používaná. Je založena na reakci wolframitu s koncentrovaným roztokem NaOH za tvorby wolframanu sodného. Proces je možno popsat pomocí reakcí:

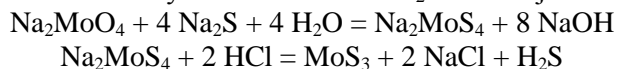


Metoda má řadu předností před spékáním, nepotřebuje pece, reakce probíhají při nízké teplotě. Nedostatek této metody spočívá v potřebě jemného mletí materiálu.

#### □ 3.1.3.3 Čištění roztoků wolframanu sodného

Rožtok wolframanu sodného připravený některou z uvedených metod, obsahuje zpravidla určité množství příměsí rozpustných solí, které by mohly znečišťovat v další operaci získanou kyselinu wolframovou. Rožtok je nutno očistit od křemíku, fosforu, arzenu a molybdenu. Pomocí podobných metod se provádí i čištění roztoku molybdenanu sodného.

Čištění od molybdenu je založeno na reakci, při které se sráží molybdenan ve formě MoS<sub>2</sub>. Metoda je založena na rozdílné rozpustnosti sulfosolí molybdenu a wolframu, které se vytvářejí při průchodu sirovodíku při přidávání alkalických sulfidů k roztoku, který obsahuje wolframan a molybdenan sodný. Když se následně rožtok okyselí, nastane rozklad sulfosolí za tvorby sraženiny sulfidů molybdenu a wolframu. Když je dále přidáván málo alkalický sulfid, vytvoří se pouze sulfosol molybdenu a při okyselení se sráží molybden ve formě MoS<sub>2</sub>. Metodu je možno popsat reakcemi:



Kyselina HCl se přidává k roztoku (za přítomnosti indikátoru kongo červeně), přičemž se rožtok zahřívá. Pak dojde k dokonalému vysrážení MoS<sub>2</sub>, který strhává do sraženiny cca 1 – 2 % wolframu.

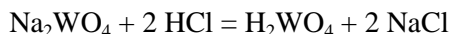
#### □ 3.1.3.4 Získávání sloučenin wolframu

Z vyčištěných rožtoků wolframanu sodného je možno získat sloučeniny wolframu následovně.

1. Přímé srážení technické kyseliny wolframové.
2. Srážení wolframanu vápenatého, který se dále zpracovává kyselinami na technickou kyselinu wolframovou.
3. Krystalizace wolframanu sodného nebo parawolframanu.
- 4.

#### Srážení technické kyseliny wolframové

Srážení se provádí přímo zpracováním rožtoky wolframanu sodného pomocí HCl, HNO<sub>3</sub> nebo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> podle reakce:



Nejčastěji se používá 24 – 25 % HCl s malým přídávkem HNO<sub>3</sub> (0,5 – 2 %). Srážení se provádí v keramické nebo ocelové nádobě. HCl se zahřívá na 80°C a potom se do ní pomalu přilévá zahřátý rožtok wolframanu sodného. Sraženina kyseliny wolframové, která při tomto postupu vznikne, se promývá vodou a potom horkou vodou, okyselenou HCl. Dále následuje filtrace, odstředění a sušení. Účinnost procesu bývá 98 – 99 %.

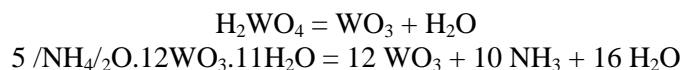
#### Čištění technické kyseliny wolframové

Připravená technická H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> obsahuje cca 3 % příměsí. Jedná se zejména o Na, Ca, soli Fe, H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> a další sloučeniny. Čištění H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> se provádí většinou amoniakálním způsobem. Rozpouští se dobře v amoniaku, přičemž se tvoří rožtok wolframanu amonného a většina příměsí zůstává ve

sraženině. Sraženina se oddělí a wolfram se vysráží z amoniakálního roztoku jako kyselina wolframová nebo parawolfram amonný.

#### □ 3.1.3.5 Příprava oxidu wolframového

Žiháním kyseliny wolframové nebo parawolframanu amonného se získává oxid wolframový podle reakce:



První reakce probíhá při 500°C, druhá nad 250°C. Oxid wolframový, určený pro přípravu kovového wolframu, musí mít dané chemické složení a definovanou velikost částic. V praxi jsou tyto sloučeniny kalcinovány v elektrické muflové peci, při teplotách 600 – 800°C v závislosti požadované velikosti částic vznikajícího oxidu. Při teplotě nad 800°C má už oxid wolframový značnou tenzi par, a dochází k jeho ztrátám.

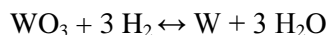
#### □ 3.1.3.6 Příprava kovového wolframu

Při výrobě kompaktního kovu se vychází z kovového prášku. Prášek se získává redukcí sloučenin wolframu, např. vodíkem při poměrně nízké teplotě 800 – 1200°C. Nejvyšší nároky na vlastnosti prášku jsou tehdy, pokud je prášek určený pro přípravu kujného wolframu. Při výrobě karbidů wolframu je možno použít i méně čisté prášky.

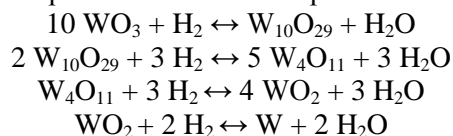
Redukce sloučenin wolframu je možno provádět vodíkem, uhlíkem, hliníkem, křemíkem a sodíkem. Největší praktický význam má redukce  $\text{WO}_3$  uhlíkem a vodíkem. Nejčistší kovový wolfram je připravován redukcí vodíkem.

#### Redukce $\text{WO}_3$ vodíkem

Tento proces je možno popsat sumární rovnicí:



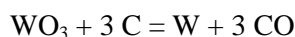
Výzkumy bylo zjištěno, že redukce probíhá v několika stupních:



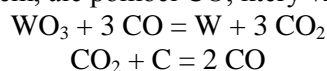
Proces je v praxi prováděn v trubkové peci. Je možno použít, kontinuální nebo přetržitý způsob. Použitý vodík musí být dokonale zbavený příměsí, jako kyslík a oxid uhličitý. Redukce se provádí ve dvou stádiích, nejprve při 700°C, dokud se tvoří oxid wolframičitý a ten se pak redukuje při vyšší teplotě. Tento postup je vhodný pro získání prášku o potřebné granulometrii. Sublimace  $\text{WO}_3$  začíná při 850°C,  $\text{W}_4\text{O}_{11}$  při 900°C a  $\text{WO}_2$  při 1050°C. Při sublimaci oxidů nastává zvětšování částic kovového wolframu. Vyšší teplota způsobuje tvorbu hrubších částic.

#### Redukce $\text{WO}_3$ uhlíkem

Tento postup se používá za předpokladu, že je třeba vyrobit wolframový prášek i karbid wolframu. Při teplotě nad 900°C se tvoří karbidy wolframu  $\text{W}_2\text{C}$  a WC. Pochod je možno popsat následující rovnicí:

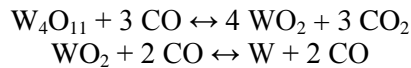


Redukce není prováděna přímo uhlíkem, ale pomocí CO, který vzniká Boudoardovou reakcí:



Podobně jako v případě redukce  $\text{WO}_3$  vodíkem, probíhá proces v několika etapách.





Prakticky je redukce prováděna uhlíkatými materiály, jako jsou koks, saze s nepatrným obsahem popela. Používá se trubková rotační nebo kelímková pec.

### □ 3.1.3.7 Příprava kompaktního wolframu

Vysoká teplota tání přináší těžkosti spojené s tavením a odléváním tohoto kovu. Základní metodou přípravy kompaktního kovu je prášková metalurgie. Tato technika se skládá z následujících základních procesů:

1. Lisování prášku.
2. Spékání výlisků.
3. Mechanické zpracování.

Úkolem lisování je převedení beztvareho prášku na těleso s určitým tvarem. Lisování je možno provádět v ocelových matricích. Výlisky se spékají ve dvou stádiích. V prvním stádiu se používá teplota 1150 – 1300°C, a označuje se jako nízkoteplotní spékání. Druhé stádium probíhá při teplotě cca 3000°C a je označováno jako vysokoteplotní spékání. Tímto postupem je možno získat kov s uspokojivou porézností a strukturou, vhodnou pro následující plastickou deformaci. Spékání je zpravidla prováděno v atmosféře vodíku. Takto připravené polotovary je možno za tepla kovat nebo válcovat.

### 3.1.4 Použití wolframu a jeho slitiny

První důležité použití tohoto kovu spočívalo ve zhotovování vláken žárovek. Významné uplatnění spočívá v legování ocelí typu HSS (High Speed Steel – rychlořezné). Zde způsobuje vysokou tvrdost materiálu a krátkodobou odolnost do teploty cca 600°C. Tato tvrdost je způsobena přítomností velmi tvrdých karbidických fází.

Dále je tento kov možno použít pro výrobu termočlánků a topných odporů. Wolfram je možno uplatnit i při přípravě slitin pro kontakty (10 – 40 % Cu, 20 – 40 % Ag). Wolfram bývá přítomen i ve speciálních žáruvzdorných, žárupevných a korozivzdorných ocelích. Kombinuje se zde s chromem, niklem a kobaltem.

Velmi významné uplatnění spočívá ve výrobě slinutých karbidů.

## 3.2 Molybden

### 3.2.1 Vlastnosti molybdenu

Molybden v kompaktním stavu má stříbrošedou barvu, je lesklý. V práškové formě má tmavou, šedivou barvu. Jedná se o kov dosti tvrdý, dá se leštit a za vyšší teploty rovněž kovat. Teplota tání molybdenu je 2610°C, jeho hustota je 10,2 g.cm<sup>-3</sup>. Krystalizuje v soustavě KSC.

Mechanické vlastnosti tohoto kovu závisí na předešlém tepelném a mechanickém zpracování. Za normální teploty je na vzduchu stálý, při žihání se rychle pokrývá oxidickou vrstvou MoO<sub>3</sub>. Pouze málo pohlcuje vodík a uvolňuje jej už při 300°C. S uhlíkem vytváří karbidy.

Tento kov téměř nereaguje se zředěnými kyselinami, ani s koncentrovanou HCl. Reaguje však s koncentrovanou HNO<sub>3</sub>, horkou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a silněji s lučavkou královskou. V alkalických hydroxidech je molybden prakticky nerozpustný. Tvoří sloučeniny ve více oxidačních stupních. Kromě MoS<sub>2</sub> se vyskytuje ve sloučeninách, která mají význam pro technickou praxi, jako šestimocný.

### 3.2.2 Sloučeniny

Molybden tvoří řadu sloučenin, z nichž největší význam mají oxidy, kyselina molybdenová, molybdenany a sulfidy.

#### Oxidy

Nejstálejším oxidem je MoO<sub>3</sub>, který je produktem oxidace molybdenu vzdušným kyslíkem. Jedná se o jemný bílý prášek s teplotou tání 791°C, který při teplotách těsně pod teplotou tání

sublimuje. Vyžíhaný MoO<sub>3</sub> je ve vodě rozpustný. Rozpouští se v HF, v koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alkalických hydroxidech a vodných roztocích amoniaku za tvorby molybdenanů

Dalšími oxidy jsou MoO<sub>2</sub> a Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Kyselina molybdenová

Z molybdenových roztoků se po delším odstání vylučuje kyselina molybdenová, žlutá krystalická sraženina, málo rozpustná ve vodě. Má chemické složení H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Mírným zahřátím přechází na bezvodou formu H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

### Molybdenan amonný

Molybdenan amonný (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> je možno připravit rozpouštěním MoO<sub>3</sub> v amoniaku. Paramolybdenan amonný 3 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·7MoO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O krystalizuje z amoniakálních roztoků. Je na vzduchu stálý, rozkládá se začíná při 151°C. Působením redukčních činidel (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, atd.) na roztok kyseliny molybdenové nebo na okyselený roztok molybdenanu, vzniká tmavé, intenzivní zbarvení roztoku – tzv. molybdenová modř.

### Sulfidy

Molybden tvoří dva sulfidy. MoS<sub>3</sub> se vylučuje působením H<sub>2</sub>S na okysličené roztoky molybdenanů. Tvoří téměř hnědou sraženinu, lehce rozpustnou např. v lučavce královské. MoS<sub>2</sub> se vyskytuje v přírodě jako nerost molybdenit. Je možno ho připravit uměle. Na vzduchu snadno reaguje s kyslíkem za tvorby MoO<sub>3</sub>.

## 3.2.3 Technologie výroby molybdenu

Molybden je málo rozšířený prvek, střední obsah v zemské kůře je řádově 1.10<sup>-3</sup> %. Existuje celá řada minerálů, z nichž největší význam mají molybdenit, povelit, molybdit a vulfenit.

**Molybdenit MoS<sub>2</sub>** - jedná se o nejdůležitější minerál, v průmyslovém měřítku nejrozšířenější. Z tohoto minerálu se připravuje největší množství molybdenu. Jedná se o měkký minerál s kovovým leskem, jehož hustota je 4,7 – 4,8 g·cm<sup>-3</sup>. Vyskytuje se např. v křemenných žilách spolu s scheelitem, wolframitem, kasiteritem, pyritem, atd. Molybdenit zpravidla obsahuje 4 – 200 g·t<sup>-1</sup> rhenia.

**Povelit CaMoO<sub>4</sub>** – je druhotný minerál, který vznikl oxidací molybdenitu. Je bílý až šedý s tmavě zeleným odstínem. Má hustotou 4,45 – 4,52. Je izomorfní se scheelitem, proto často obsahuje wolfram.

Molybdenové rudy jsou chudé, takže před vlastním zpracováním je nutno provádět jejich úpravu a přípravu koncentráту. Toto se děje téměř výlučně flotačním způsobem. Molybdenit patří mezi dobře flotovatelné minerály.

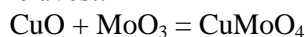
Molybdenitové koncentráty jsou základní surovinou pro výrobu feromolybdenu a sloučenin, ze kterých se vyrábí oxid molybdenový a paramolybdenan sodný. Čisté sloučeniny se připravují jednak pyrometalurgickou cestou, jednak hydrometalurgicky – zpracováním pražence v roztoku amoniaku, sody nebo hydroxidu sodného.

#### □ 3.2.3.1 Oxidační pražení molybdenitových koncentrátů

Bez oxidačního pražení by nebylo uskutečnitelné další zpracování koncentrátů. Toto zpracování má za úkol úplné nebo částečné odstranění síry a převedení sulfidů na oxidy. Základní reakci je možno zapsat:



Molybdenit se okysličuje vzduchem při teplotě 450 – 500°C. Sulfidy ostatních doprovodných prvků přecházejí všechny na oxidy nebo na sírany. Některé sírany, jako např. síran železnatý, se při zvýšení teploty opět rozkládají na oxidy. Vzniklý oxid molybdenový pak reaguje s oxidy doprovodných prvků za tvorby molybdenanů. Jako příklad lze uvést:



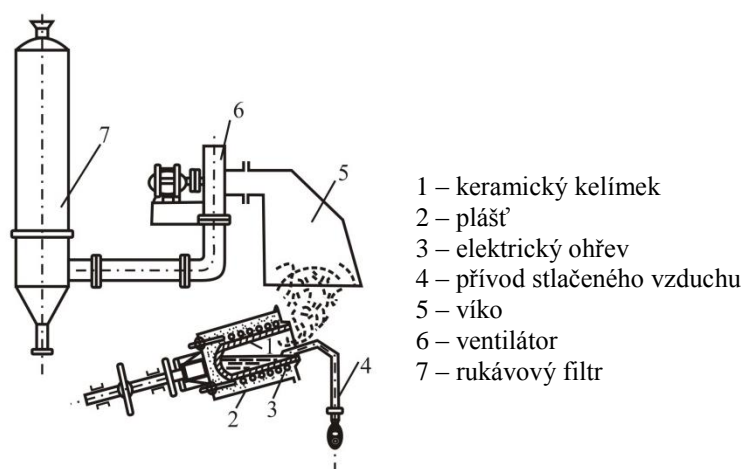
Pražení probíhá zpravidla v etážových pecích, v rotačních bubnových pecích nebo ve vířivé vrstvě.

### □ 3.2.3.2 Příprava čistého oxidu molybdenového

Tato sloučenina je základní surovinou pro výrobu kovového molybdenu. Získává se z pražence po oxidačním pražení oddestilováním  $\text{MoO}_3$  nebo hydrometalurgickou cestou, při které se získává nejdříve paramolybdenan amonný (molybdenan draselný, molybdenan sodný).

#### Destilační pochod

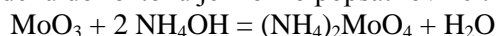
Zahříváním nad  $600^\circ\text{C}$  se u  $\text{MoO}_3$  zvyšuje tenze par a při teplotě  $795^\circ\text{C}$  nastává jeho intenzivní vypařování. V průmyslu se používá teplota  $900 - 1000^\circ\text{C}$  a rychlost vypařování je dále možno ovlivňovat použitím vakua. Příměsi, až na molybden olovnatý, nedestilují při dané teplotě. V přítomnosti molybdenanu olovnatého se destilace provádí pod teplotou  $1000^\circ\text{C}$ . Získávaný oxid molybdenový je vysoce disperzní, má čistotu 99,95 %. Schéma aparatury je uvedeno na obr. 3.2.



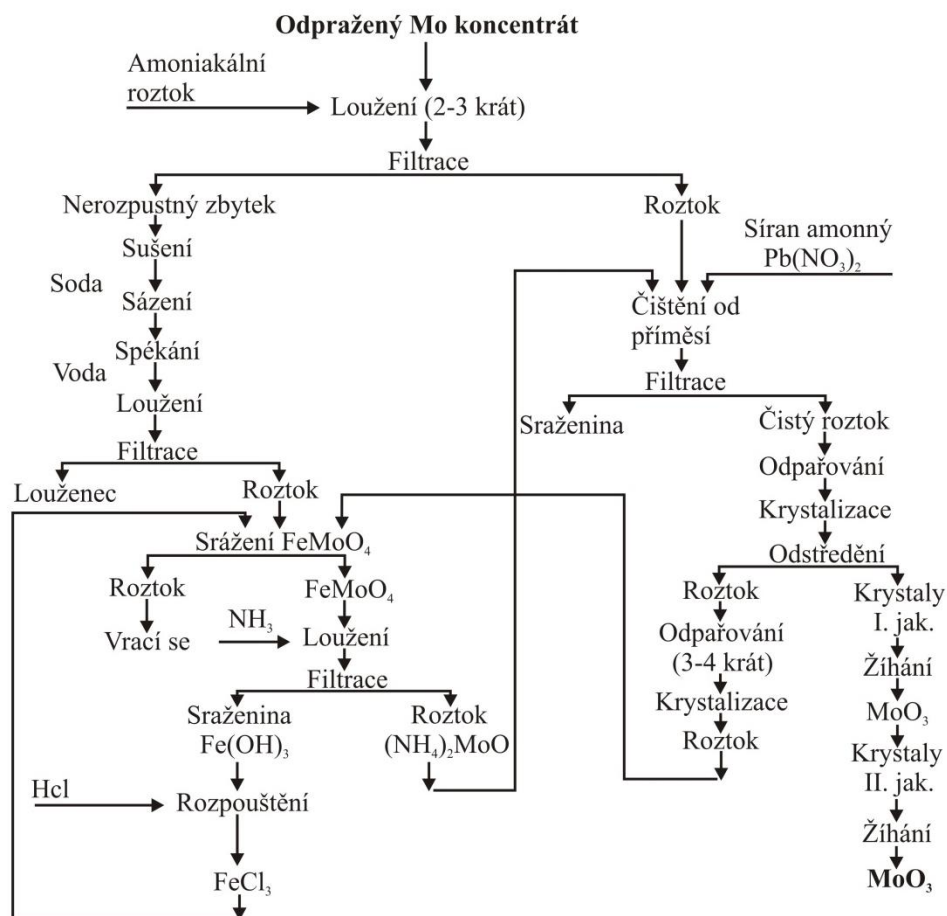
Obr. 3.2 Schéma zařízení na destilaci oxidu molybdenového

#### Hydrometalurgické způsoby získávání oxidu molybdenového

Nejrozšířenější z těchto metod je způsob amoniakální, který je uveden na obr. 3.3. Praženec se louží amoniakem, přičemž molybden přechází do roztoku jako molybdenan amonný. Získaný roztok se čistí od příměsí a sráží se z něho molybden ve formě paramolybdenanu amonného nebo kyseliny molybdenové. Přechod molybdenu do roztoku je možno popsat rovnicí:



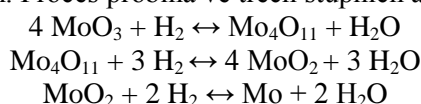
Roztoky, získané loužením pražence v amoniakálním roztoku, obsahují Cu, Fe a další příměsi. Aby bylo možno připravit čisté Mo sloučeniny, je třeba roztoky vyčistit. Z roztoku, očištěného od Cu a Fe, se získává čistá sloučenina Mo dvojím způsobem – neutralizací nebo odpařováním. Neutralizací pomocí kyseliny HCl se získá sraženina. Tato se promývá vodou a suší při  $100^\circ\text{C}$  a následně žihá při  $400 - 450^\circ\text{C}$ . Produktem je  $\text{MoO}_3$  o čistotě 99,9 %.



Obr. 3.3 Celkové technologické schéma zpracování vypražených Mo koncentrátů

### □ 3.2.3.3 Výroba kovového molybdenu

Čisté molybdenové sloučeniny je možno redukovat pomocí C, Na, K, Al, atd. Všechny tyto způsoby vedou ke znečištění vyrobeného molybdenu. Metoda přípravy molybdenu nejvyšší čistoty spočívá v redukcí MoO<sub>3</sub> vodíkem. Proces probíhá ve třech stupních a je možno ho zapsat:



Redukce se provádí v horizontální peci ze žáruvzdorné oceli, ve které je niklová lodička naplněná oxidem molybdenovým (případně paramolybdenanem amonným). Lodička se pohybuje opačným směrem jako přiváděný vodík, kterého je trojnásobný přebytek oproti stechiometrickému množství. Vyredukováný molybdenový prášek má být čistý a má mít rovnoměrnou granulometrii.

### □ 3.2.3.4 Výroba kompaktního molybdenu

Vysoká teplota tání molybdenu přináší těžkosti při tavení a odlévání tohoto kovu. Pro přípravu kujného materiálu existují dvě technologie – prášková metalurgie a tavení a odlévání.

### Prášková metalurgie

Tato technika je založena na následujících postupech: a) lisování molybdenového prášku, b) spékání výlisků, c) mechanické zpracování. Sypná hmotnost výchozího molybdenového prášku je 2,2 – 2,8 g.cm<sup>-3</sup>, používá se tlak 300 MPa. Takto je možno připravit výlisky s porozitou okolo 40 %. Objem materiálu se zredukuje 3 – 4x.

Vylisované Mo brikety se slinují ve dvou etapách. V první etapě se používá teplota 1200°C a tento proces se označuje jako nízkoteplotní spékání. Druhá etapa je realizována při teplotách 2200 – 2400°C a nazývá se vysokoteplotní spékání. Touto technikou je možno získat kov s minimální porozitou. Molybdenové brikety jsou křehké a při deformaci za studena se rozpadají. Po zahřátí je však možno výlisky válcovat nebo kovat.

### Tavení a odlévání

Tato technologie je realizovatelná v elektrické obloukové peci. Jako žáruvzdorného materiálu je zde používáno měděné, vodou chlazené pánve.

### 3.2.4 Aplikace molybdenu a jeho slitiny

Molybden ve formě drátu, plechu je možno použít jako topný článek v laboratorních a průmyslových pecích. Zde je možno pracovní teploty zvýšit až na 1700°C. Z Mo je možno připravit nástroje pro zpracování a tváření kovů za tepla.

Další použití spočívá ve výrobě speciálních ocelí, pro hlavně střelných zbraní, pancéřové desky, atd. Malá přísada molybdenu dává oceli vysokou pevnost a houževnatost. Společně s vanadem, chromem, niklem a kobaltem slouží k výrobě rychlořezných (HSS) ocelí. Dále je možno ho použít pro přípravu magnetických ocelí a slitin, které odolávají korozi v prostředí kyselin. V těchto oblastech je používán hlavně ve formě feromolybdenu.

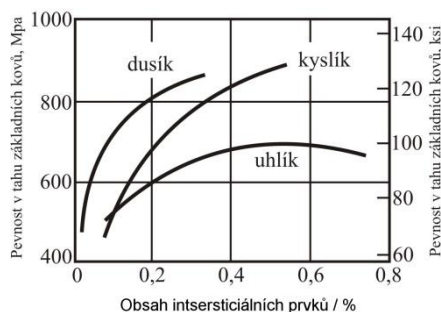
Nezanedbatelnou oblast použití představuje chemický průmysl z důvodu vysoké korozní odolnosti – pro výrobu armatur, míchadel, atd.

## 3.3 Titan

### 3.3.1 Vlastnosti titanu

Titan patří do skupiny vysokotavitelných kovů. Nejdůležitějšími vlastnostmi tohoto kovu jsou jeho nízká hustota, velmi dobré pevnostní charakteristiky, relativně jednoduchá zpracovatelnost a výborná korozní odolnost. Je velmi dobrou legurou, většina kovů s ním tvoří tuhé roztoky. Jeho teplota tání je 1670°C, má hustotu 4,54 g.cm<sup>-3</sup>. Jedná se o polymorfní kov. V teplotní oblasti 25 – 882°C má strukturu HTU, nad teplotu 882°C má strukturu KSC.

V kompaktním stavu se tento kov podobá oceli. Při nízkých teplotách je na vzduchu stálý, za vyšších teplot reaguje s kyslíkem. V kyselinách se rozpouští hůř než železo. V HCl se rozpouští až při zahřívání, rovněž horká HNO<sub>3</sub> tento kov napadá. Nejsnadněji se titan rozpouští v HF. Vlivem přídatku intersticiálních nečistot (kyslík, uhlík, dusík) se podstatně zvyšuje jeho tvrdost a snižuje tažnost, jak je uvedeno na obr. 3.4.



Obr. 3.4 Vliv intersticiálních nečistot na mechanické vlastnosti titanu

### 3.3.2 Sloučeniny

Titan se vyskytuje ve svých sloučeninách převážně jako čtyřmocný. Mezi nejvýznamnější sloučeniny patří oxidy, sírany, sloučeniny s halogenidy, karbidy a nitridy.



## Oxidy

Oxid titaničitý –  $\text{TiO}_2$  se vyskytuje v přírodě jako minerál rutil.  $\text{TiO}_2$  se začíná tavit při  $1800^\circ\text{C}$ , při vyšších teplotách se přeměňuje na  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .  $\text{TiO}_2$  se pomalu rozpouští pouze v horké  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tento oxid je možno získat zahříváním směsi titanu a oxidu titaničitého.

## Sloučeniny s halogenidy

Chlorid titaničitý –  $\text{TiCl}_4$  je možno připravit reakcí chloru se zahřátým titanem,  $\text{TiC}$ , slitinou  $\text{Ti} - \text{Al}$  nebo směsí oxidu titaničitého s uhlím (koksem). Jeho teplota varu je  $136,5^\circ\text{C}$ , tuhne při  $-23^\circ\text{C}$ . Jedná se o důležitou sloučeninu, používanou v procesu přípravy kovového titanu.

Jodid titaničitý –  $\text{TiI}_4$  je možno připravit reakcí  $\text{TiCl}_4$  s  $\text{HI}$ . Má teplotu tání  $150^\circ\text{C}$  a teplotu varu  $365^\circ\text{C}$ . Tato sloučenina má významnou roli v oblasti rafinace titanu.

## Sírany titanu

Odpařováním kyseliny titaničité nebo reakcí oxidu titaničitého s koncentrovanou kyselinou sírovou vzniká oxosíran titaničitý  $\text{TiOSO}_4$  (síran titanylu). Je to bílý prášek rozpustný ve vodě.

## Karbid titanu

$\text{TiC}$  se připravuje ohřevem jemného titanového prášku se sazemí v atmosféře vodíku za teploty  $2000^\circ\text{C}$ . Je odolnější vůči působení kyselin v porovnání s titanem. Je rovněž značně tvrdý. Jeho teplota tání je  $3450^\circ\text{C}$ .

## 3.3.3 Technologie výroby titanu

Titan se v přírodě nejčastěji vyskytuje ve formě  $\text{TiO}_2$ . Jeho střední obsah v zemské kůře je 0,61 %. Existuje na 70 minerálů titanu, které představují  $\text{TiO}_2$  nebo různé soli titanu. Hlavním minerálem je tedy **rutil –  $\text{TiO}_2$** .

Dalším významným minerálem je **ilmenit –  $\text{FeTiO}_3$** . Často se vyskytuje ve velkých nalezištích v podobě rud, které není nutno koncentrovat, společně s hematitem nebo magnetitem.

Při úpravě titanových rud se používá gravitačních, elektromagnetických, elektrostatických a flotačních metod.

Při zpracování titanových koncentrátů se získává oxid titaničitý, chlorid titaničitý a ferotitan. Základní surovinou pro výrobu titanu je ilmenitový koncentrát. Tento je možno zpracovat pomocí čtyř metod:

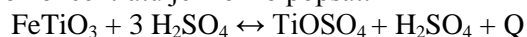
1. **Koncentrovanou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**
2. Redukcí oxidů železa v ilmenitu.
3. Tavením se síranem sodným a uhlím.
4. Chlorací.

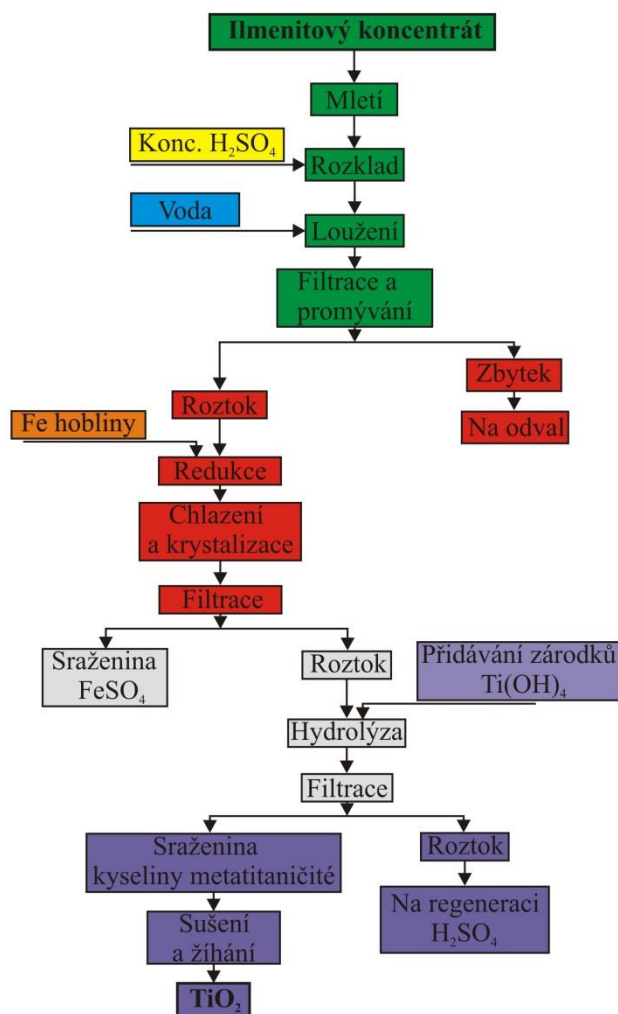
### □ 3.3.3.1 Zpracování koncentrátů na oxid titaničitý

#### Rozklad kyselinou sírovou

Technologické schéma tohoto procesu je uvedeno na obr. 3.5. Proces se skládá ze čtyř etap: a) rozklad koncentráту kyselinou, b) čištění roztoku, c) srážení titanu hydrolyzou, d) žihání získané kyseliny metatitaničité a tvorba  $\text{TiO}_2$ .

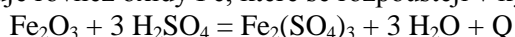
Rozklad ilmenitového koncentráту je možno popsat:





Obr. 3.5 Technologické schéma výroby oxidu titaničitého z ilmenitového koncentráту

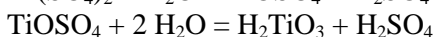
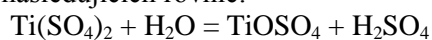
Ilmenitový koncentrát obsahuje rovněž oxidy Fe, které se rozpouštějí v kyselině takto:



Rozklad koncentráту je možno provádět v tuhém, polotekutém nebo tekutém stavu. Nejčastěji se provádí rozklad v tuhém stavu. Koncentrát se rozkládá v ocelové nádrži s kónickým dnem, s přívodem vzduchu a vodní páry, a dále se zařízením na promíchávání a ohřev. Stěny jsou vyzděny kyselinovzdornou vyzdívkou.

Ředěním kyseliny sírové na 90 % se uvolní takové množství tepla, že se roztok zahřeje na 160 – 170°C. Po ochlazení se roztok ohřívá vodní párou na teplotu 120°C, rozklad nastává za 5 – 10 min. pak se přidává voda a titan přechází do roztoku. Následuje čištění roztoku od železa.

Největší problémy působí trojmocné železo. Odstranění trojmocného železa se provádí jeho redukcí na dvojmocné a krystalizací získaného síranu železnatého  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  při 0°C. Objem roztoku po oddělení síranu železnatého se zmenší o cca 20 %. Z něho se pak vysráží titan. Hydrolyza síranu titaničitého nastává podle následujících rovnic:



Produktem srážení je nakonec kyselina metatitaničitá, která dále slouží pro výrobu oxidu titaničitého.

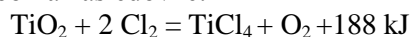
Tento proces je možno realizovat pomocí hydrolyzy s přidáváním krystalizačních zárodků. Při tomto procesu se do roztoku přidávají předem připravené krystaly kyseliny metatitaničité, upravuje se

pH a začínají se tvořit další krystaly kyseliny metatitaničité. Roztok se nechává vřít, čímž 96 % TiO<sub>2</sub> přechází do sraženiny.

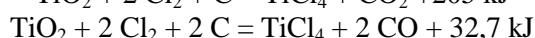
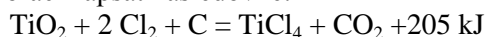
Vzniklá sraženina s obsahem TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> a vody se během žihání za teploty 200 – 300°C zbavuje vody, a při 500 – 800°C SO<sub>3</sub>. Pak se nejprve objevuje polymorfni modifikace TiO<sub>2</sub> – anatas a tento dále přechází při 910°C na rutil. Vzniklý TiO<sub>2</sub> se chladí a mele.

### □ 3.3.3.2 Výroba chloridu titaničitého

Chloraci oxidu titaničitého, titanových špon a jiných titanových surovin je možno provádět pomocí různých technik. Chlorace probíhá následovně:



Při teplotě 800 – 1000°C probíhá tato reakce pomalu. Pokud se chloruje směs TiO<sub>2</sub> a uhlí (koks), začíná reakce již při 400°C a při 600 – 800°C probíhá dostatečně rychle i pro použití v provozních podmínkách. Pak je možno chloraci zapsat následovně:



Bylo zjištěno, že do teploty 600°C dochází především k první reakci. Chlorace třísek probíhá daleko rychleji než chlorace rutilu. Chloraci je možno provádět různými způsoby.

### □ 3.3.3.3 Čištění technického chloridu titaničitého

Technický chlorid titaničitý není možno použít pro přípravu kovového titanu, protože obsahuje celou řadu nežádoucích příměsí (Cl, COCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, atd.) Všechny tyto sloučeniny mají nízký bod varu (tab. 3.1). Je proto nezbytné tyto sloučeniny odstranit.

Tab. 3.1 Teploty tání a varu vybraných chloridů.

sloučenina	teplota [°C]	
	tání	varu
TiCl <sub>4</sub>	-23	136
FeCl <sub>3</sub>	304	319
VCl <sub>4</sub>	-26	164
VOCl <sub>3</sub>	-77	127
SiCl <sub>4</sub>	-67	57
CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-96,5	116,7

Chlorid železitý je málo rozpustný v chloridu titaničitém a proto je možné ho oddělit filtrací nebo použitím aktivního uhlí. Většinu příměsí je možno odstranit pomocí rektifikace. Při tomto postupu je výtěžnost TiCl<sub>4</sub> nad 90 %. Čistý chlorid titaničitý je bezbarvá kapalina.

### □ 3.3.3.4 Výroba kovového titanu

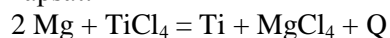
Komplikace spojené s výrobou kovového titanu jsou spojené s jeho velkou reaktivitou a chemickou stabilitou jeho sloučenin. Titan reaguje s uhlíkem, dusíkem, kyslíkem i řadou dalších látek. Kovový titan je možno získat redukcí oxidu a zejména chloridu titaničitého pomocí alkalických kovů. Při redukcii je kov získáván ve formě prášku nebo houby o různé čistotě, který je dále zpracováván do kompaktní formy technikami práškové metalurgie nebo tavením.

Nejdůležitějšími metodami přípravy kovového titanu jsou:

1. Redukce chloridu titaničitého hořčíkem (sodíkem).
2. Redukce oxidu titaničitého vápníkem nebo hydridem vápníku.
3. Elektrolýza.
4. Termická disociace jodidu.

## Redukce chloridu titaničitého hořčíkem

Chlorid titaničitý je výchozí sloučenina pro výrobu kovového titanu. Lehce se dá vyčistit od příměsí pomocí destilace nebo rektifikace. Redukce hořčíkem je nejrozšířenější metodou – nazývá se Krollova metoda. Reakci je možno zapsat:



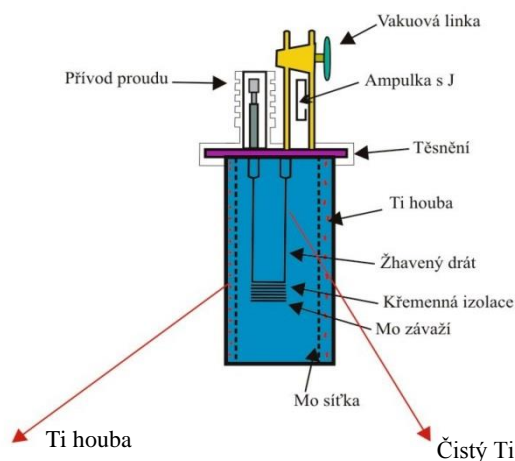
Reakce probíhá dostatečně rychle při 800 – 900°C, provádí se v uzavřené ocelové aparatuře v inertním plynu. Při redukci titan vzniká na stěnách kelímku a pomalu se hromadí směrem vzhůru a do středu nádoby. Takto vzniklý titan se nazývá titanová houba. Na spodku kelímku se hromadí tekutý chlorid hořečnatý a je třeba ho několikrát odsát, aby mohlo stále docházet ke styku hořčíku s připouštěným chloridem titaničtým.

Po ukončení se nechá titanová houba vychladnout v ochranné atmosféře. Vzniklý chlorid hořečnatý se dá využít elektrolýzou k získání Cl.

Takto vyrobená titanová houba však stále není vhodná k dalšímu zpracování. Právě proběhnutou redukcí do ní prostoupil chlorid hořečnatý a hořčík. Pro jejich odstranění se používají dvě separační metody. Vakuová destilace, probíhající při 900°C nebo loužení zředěnou kyselinou chlorovodíkovou nebo lučavkou královskou, kde však dochází k naplnění houby vodíkem a kyslíkem, což rozhodně není žádoucí.

## Termická disociace jodidu titaničitého

Tato metoda slouží pro přípravu titanu vysoké čistoty. Podstatou procesu je skutečnost, že jodidy Ti jsou snadno prchavé, takže pomocí nich je titan možno rafinovat, a předpokladu, že příměsí prchavé jodidy netvoří. V jednom místě aparatury dochází k tvorbě prchavého jodidu (při teplotě 175 - 200°C) a ten se pak termicky rozkládá (při teplotě 1300 – 1400°C) na rozžhaveném vlákně. Jako vstupní materiál je možno použít např. Ti houbu vyrobenou Krollovým postupem. Schéma aparatury je uvedeno na obr. 3.6. Reakci je možno zapsat:



Obr. 3.6 Zařízení na jodidovou rafinaci titanu



## Výroba kompaktního titanu

Tavení titanu má určitá úskalí. Je třeba zabránit reakcím s běžnými plyny, ale také je třeba zajistit vhodný materiál pro pec (nádobu) ve které bude taven. Zkoušeno bylo mnoho materiálů, přičemž nakonec se jako nejvhodnější ukázal grafit a to především kvůli ceně. Avšak i grafit se v titanu rozpouští a tím se zvyšuje jeho pevnost a snižuje tažnost.

Titan se v současnosti nejčastěji přetavuje v elektrické obloukové peci do měděné, vodou chlazené kokily. Při recyklaci titanu a výrobě odlitků je používána pec indukční s grafitovým kelímkem.

### 3.3.4 Aplikace a slitiny

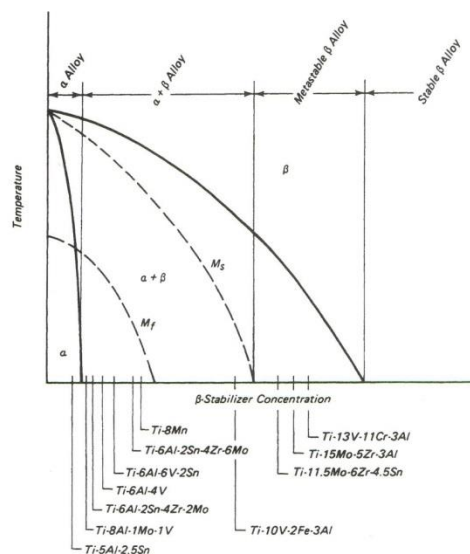
Titan, vzhledem ke své nízké hustotě velmi dobré pevnosti, nachází uplatnění (hlavně ve formě slitin) v oblasti náročné konstrukce letadel a raket. Vzhledem k jeho velmi dobrým chemickým a korozním vlastnostem je možno tento kov použít v oblastech jako je chemie, strojírenství, potravinářský průmysl. Dále se tento kov používá ve strojírenství pro výrobu lopatek turbín, zařízení pro styk s mořskou vodou.

V hutnictví může sloužit jako desoxidáčnický prostředek, dále pro legování Mn, Cr a Cr – Mo ocelí. V neposlední řadě pro výrobu titanové běloby.

Titanové slitiny je možno rozdělit do tří skupin, jedná se o:

- slitiny  $\alpha$ ,
- slitiny  $\alpha + \beta$ ,
- slitiny  $\beta$ .

Detailněji je o titanových slitinách pojednáno v předmětu progresivní materiály, vzhledem ke skutečnosti, že se jedná o relativně rozsáhlou oblast. Hrubý přehled slitin Ti ukazuje obr. 3.7.



Obr. 3.7 Přehled slitin titanu

## 3.4 Zirkonium a hafnium

### 3.4.1 Vlastnosti zirkonia a hafnia

Zirkonium je polymorfní kov podobající se oceli s vysokým leskem. Z hlediska svých vlastností a technologie výroby se nejvíce podobá Ti. Teplota tání Zr je 1855°C, má strukturu HTU (nízkoteplotní) a KSC (vysokoteplotní – od 862°C). Hustota při pokojové teplotě je 6,5 g.cm<sup>-3</sup>. Čisté nelegované zirkonium patří mezi velmi plastické a málo pevné materiály. Teplota tání Hf je 2231°C, má hustotu 13.1 g.cm<sup>-3</sup>.

Zirkonium velmi vysoké čistoty má nejvyšší korozní odolnost a libovolný legující prvek nebo příměs tuto odolnost snižují. Větší část taveb bývá korozně nestálá. Příčina spočívá v tom, že přítomnost malých množství příměsí jako dusík, uhlík, titan a některé další prvky, zvětšují do určité míry rychlost koroze Zr. Je tedy nutno do Zr přidat jednu nebo více legur, které tento škodlivý účinek eliminují.

Zirkonium a hafnium tvoří podobné sloučeniny, z nichž největší význam mají oxidy a chloridy.

### 3.4.2 Technologie přípravy

V technologii přípravy zirkonia (hafnia) se uplatňují dva hlavní směry:

- redukce chloridu zirkoničitého hořčíkem (Krollova metoda), za vzniku kovové houby,
- elektrolyza  $K_2(ZrF_6)$  v prostředí halogenových sloučenin alkalických kovů za vzniku práškového kovu.

Vzhledem k velké podobnosti ve stavbě atomů Zr a Hf, a tím i podobným vlastnostem, je jejich dokonalé vzájemné oddělení technicky velmi náročné.

Obsah zirkonia v zemské kůře je 0,028 %, což je větší obsah než Ni, Cu, Pb nebo Zn. Existuje řada minerálů, nejdůležitější jsou však následující.

**Zirkon**  $ZrSiO_4$  – nejrozšířenější minerál, nažloutlé barvy. Nerozkládá se v kyselinách, rozkládá se při tavení v alkalických sloučeninách

**Baddeleit** – monoklinická forma  $ZrO_2$  žlutohnědé barvy, rozkládá se směsí kyseliny sírové a fluorovodíkové.

Většina zirkonu se získává těžbou mořských písků. Doprovází ho minerály jako rutil, ilmenit, monazit. Zirkonové a baddeleitové koncentráty jsou z hlediska svého složení blízké monominerálním materiálům. Zirkoniový koncentrát obsahuje 65 % a baddeleitový víc než 90 %  $ZrO_2 + HfO_2$ . Obsah hafnia dosahuje 0,8 – 2,5 % ze součtu Zr + Hf. Mořské písky se většinou upravují gravitačně, konečné čištění se provádí magnetickou nebo elektrostatickou separací.

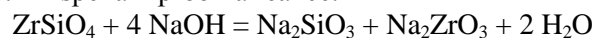
#### □ 3.4.2.1 Metody zpracování zirkonových koncentrátů

Zirkon patří mezi obtížně rozložitelné minerály a tomu odpovídají i různé pyro-způsoby zpracování:

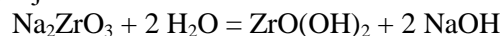
- tavení s hydroxidem sodným za vzniku metazirkoničitanu sodného, dobře rozpustného ve vodě,
- spékání s oxidy a uhličitany alkalických kovů,
- chlorace směsi zirkonu a uhlíku za vzniku chloridu zirkoničitého,
- tavení s fluoridem draselným nebo fluorokřemičitanem draselným za vzniku fluorozirkoničitanu draselného,
- termický rozklad zirkonu.

#### Tavení zirkonového koncentrátu s NaOH

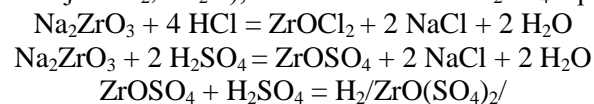
Jedná se o univerzální postup, který umožňuje získat nejen kovové zirkonium (hafnium), ale také jejich sloučeniny, včetně  $ZrO_2$ . Příklad technologického schématu uvádí. Vyluhováním spečence, který sestává z křemičitanu a zirkoničitanu sodného dostáváme roztoky zirkonia (hafnia) a tyto se rozdělují pomocí extrakce. Při spékání probíhá reakce:



Pochod začíná při teplotě 250 – 300°C a zpravidla probíhá při teplotách nepřevyšujících 700°C. Používá se min. 130 % přebytku činidla. Po utužení taveniny se provádí její loužení vodou v železné nádobě nebo se provádí loužení současně s mletím. Při rozpouštění přechází do roztoku křemičitan sodný, zirkoničitan se hydrolyzuje:



Aby nedocházelo při snižování alkality roztoku k hydrolyze  $Na_2SiO_3$ , a tím k jeho přechodu do sraženiny, je nutno udržovat obsah NaOH na hodnotě 3 – 5 %. Sraženina, která je z 80 – 84 % tvořena  $ZrO_2$  (z dalších nečistot obsahuje  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ), se louží HCl nebo  $H_2SO_4$  a probíhají reakce:



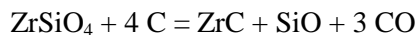
HCl se používá pro vysoce čisté sloučeniny Zr. Při rozpouštění se vylučuje část kyseliny křemičité, přičemž srážení objemné kyseliny křemičité se urychluje koagulátorem. Po odfiltrování je možno z filtrátu získat čisté sloučeniny Zr, které však obsahují ještě Hf. Toto se odděluje od Zr řadou metod – největší význam má extrakce v organických kapalinách.

#### □ 3.4.2.2 Výroba chloridu zirkoničitého

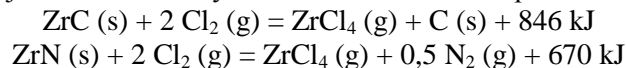
Tyto procesy se v oblasti přípravy zirkonia používají velice často a touto technikou se připravuje výchozí surovina pro výrobu zirkonia Krollovou metodou – chlorid zirkoničitý.

Chloraci je možné provádět v různých zařízeních, vhodné jsou šachtové pece a chlorace ve vířivé vrstvě. Po chloraci následuje frakční kondenzace chloridů, jejich čištění, dělení  $ZrCl_4$  a  $HfCl_4$ , převod do vodných roztoků pro další zpracování hydrometalurgicky, příprava  $ZrO_2$  a  $HfO_2$ .

Karbidizace probíhá při teplotách 2000 – 2500°C Při vzájemné reakci zirkonu s uhlíkem získáváme v závislosti na množství reagentu křemík v podobě monooxidu SiO, karbidu SiC nebo v elementární formě a zirkonium ve formě  $ZrO_2$  nebo ZrC. Vzhledem k následující chloraci je proces veden tak, aby vznikl SiO a ZrC:



Monooxid SiO je lehce prchavý a při teplotách karbidizace snadno odtéká z pece. Produkt karbidizace je karbonitrid Zr a jedná se o tuhý roztok ZrC a ZrN s obsahem 15 – 20 % ZrN. Vzájemná reakce ZrN a ZrC s chlorem probíhá již od 450°C za vývinu většího množství tepla:



#### □ 3.4.2.3 Vzájemné dělení zirkonia a hafnia

Tento se provádí převážně hydrometalurgicky. Přes velkou podobnost v chemickém chování obou kovů existují v určitých vlastnostech významné rozdíly, aby mohly být použity pro jejich vzájemné oddělení. Mezi používané metody lze zařadit:

- frakční srážení – zde se využívá rozpustnosti stejných solí, které vznikají přidáním vhodného činidla k roztoku s ionty drahých kovů,
- frakční krystalizace,
- iontová výměna,
- extrakce v organických roztocích – tato metoda má nejširší uplatnění.

Nejčastěji je prováděna:

1. Extrakce rhodanidů z roztoku HCl pomocí MIBK (methylizobutylketon),
2. Extrakce dusičnanů z roztoku  $HNO_3$  pomocí TBF (tributylfosfát).

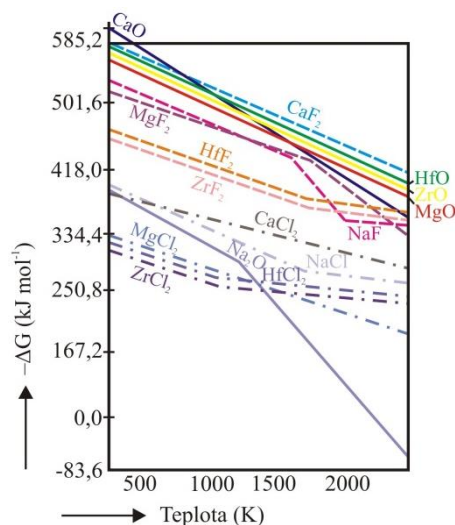
Při extrakci MIBK se extrahuje převážně hafnium s obsahem asi 2 % Zr. Při extrakci TBF se extrahuje zirkonium s velmi malými obsahy Hf (0,005 %).

#### □ 3.4.2.3 Výroba kovového zirkonia metalotermickým způsobem

Kovové zirkonium se vyrábí hlavně metalotermickou redukcí Zr sloučenin – největší význam má redukce  $ZrCl_4$  pomocí Mg. Další způsob je elektrolytická výroba z tavenin alkalických halogenidů a  $K_2ZrF_6$ .

Jako výchozí materiály pro výrobu kovového zirkonia metalotermickým způsobem se používají oxidy, chloridy, fluoridy. Zirkonium je zpravidla získáváno ve formě houby či prášku.

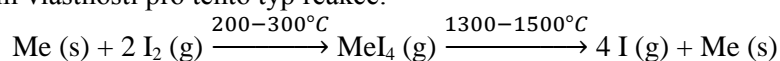
Na obr. 3.8 je uvedena závislost volné entalpie na teplotě pro vznik různých oxidů, chloridů a fluoridů Zr, Hf a některých jiných kovů. Z obrázku 3.8 je vidět, že pro redukcí oxidů může být použit vápník, pro redukcí chloridů a fluoridů draslík, sodík a hořčík.



Obr. 3.8 Závislost volné entalpie na teplotě pro vybrané sloučeniny

### 3.4.3 Rafinace zirkonia

Tento kov (rovněž tak Hf) vysoké čistoty je možno připravit jodidovým způsobem. Jedná se o typický příklad transportní reakce. Technologický postup je podobný jako při rafinaci Ti. Zirkonium má právě optimální vlastnosti pro tento typ reakce.



Reaguje s jodem za poměrně nízké teploty za vzniku těkavého jodidu zirkoničitého, který disociuje za teplot podstatně nižších než je teplota tání kovu. Tenze par zirkonia je při teplotě termické disociace malá a jeho rychlost ukládání na žhnoucí vlákno je podstatně vyšší než rychlost jeho vypařování. Touto metodou se rafinuje zirkonium od těch příměsí, které nereagují s jodem, nevytvářejí těkavé jodidy nebo jodidy, které nedisociují na žhnoucí vlákno při dané teplotě.

Princip rafinačního procesu spočívá v tom, že se surový kov zahřívá ve vakuovém zařízení na teplotu vzniku  $\text{ZrI}_4$ . Tento jodid přechází do plynné fáze a při styku s rozžhaveným vláknem (drát z rafinovaného Zr nebo jiného těžkotavitelného kovu) disociuje na jod, který se vrací zpět k reakci se surovým Zr na  $\text{ZrI}_4$ , a na kov, vylučující se na žhnoucí vlákno. Schéma aparatury je uvedeno na obr. 3.6. Výchozím materiálem je např. Zr houba, připravená Krollovým postupem. Čistota kovu při jodidové rafinaci závisí nejen na příměsích v surovém kovu, ale také na materiálu reaktoru.

### 3.4.4 Tavení a odlévání zirkonia a jeho slitin

Kovové zirkonium – jodidové nebo prášek se může převést do kompaktního stavu tavením. Tavení zirkonia a jeho slitin je obtížné, vzhledem k vysoké reaktivitě kovu a nebezpečí znečištění taveniny kyslíkem, dusíkem nebo materiálem kelímku. Tavení Zr a slitin je nutno provádět v inertní atmosféře nebo ve vakuu. Navíc vážným problémem je výběr vhodného materiálu kelímku. Pro tyto účely se používá grafit nebo měď. Při použití grafitu se zirkonium nasycuje uhlíkem – což nepřipustně snižuje jeho odolnost proti korozi.

Pro přípravu vysoce čistého kovu se používá oblouková pec s odtavnou elektrodou, přičemž existuje řada postupů pro výrobu kvalitních elektrod z houbovitého i práškového materiálu. Při přípravě elektrody je velmi důležité dodávání legujících prvků, které se dávkuje ve formě prášku, kousků nebo drátu. Tato technika je v současnosti nejrozšířenější.

### 3.4.5 Aplikace a slitiny

Klíčová oblast použití zirkonia spočívá ve výrobě povlakových materiálů palivových článků tepelných jaderných reaktorů. Legování Zr, podobně jako u jiných kovů, vyžaduje komplexní přístup.



Provádí-li se např. legování s cílem zvýšit korozní odolnost, je nutno přihlížet k mechanickým vlastnostem dané slitiny i k jejímu účinnému průřezu pro absorpci tepelných neutronů.

#### □ 3.4.5.1 Slitiny Zr – Nb

Niob vykazuje následující kladné vlastnosti:

- stabilizuje korozní odolnost nelegovaného Zr, odstraňuje škodlivý vliv příměsí, jako jsou C, Al, Ti,
- efektivně snižuje množství pohlcovaného vodíku,
- vytváří s  $\beta$  modifikací Zr řadu tuhých roztoků, což se vysvětluje shodnými krystalografickými mřížkami a jejich blízkými atomovými poloměry.

V tehdejších SSSR byly vyvinuty dvě slitiny: slitina s hmotnostním obsahem 1 % Nb (slitina N-1) pro povlaky palivových článků, a slitina s obsahem Nb 2,5 % (N-2,5) – pro kanálové trubky, plechy pro pláště kazet reaktorů typu PWR a další detaily aktivní zóny reaktorů typu PWR a LWGR. Slitiny byly vyvíjeny pro práci ve vodě a parovodní směsi při teplotě 300 – 350°C. Slitina N-1 vykazuje oxidační přírůstky velmi malé (menší než slitina N-2,5 a slitiny s 3 a 5 % Nb).

Slitina N-1 je v konkrétních podmínkách práce povlakových trubek v reaktorech PWR a LWGR z korozního hlediska o něco horší než zircaloy-2. Vzhledem k omezení náchylnosti k pohlcování vodíku je ale tato slitina 5 – 10 krát lepší než zircaloy.

#### □ 3.4.5.2 Slitiny Zr – Sn

Vedle niobu, rovněž Sn může zlepšovat mechanické vlastnosti a korozní odolnost. Sledování slitin Zr – Sn vedlo k poznatku, že Sn se značně rozpouští v  $\alpha$  zirkoniu (max. 9 % při 980°C, při 300 – 350°C je rozpustnost nepatrná). Nezávisle na tom vedly korozní zkoušky k závěru, že cín zeslabuje vliv mnohých škodlivých příměsí.

Úspěch použití Sn jako prvku eliminujícího vliv škodlivých příměsí vede k tomu, že slitina Zr s 2,5 % Sn se stala průmyslovou slitinou zircaloy-1. Dalším studiem se ukázalo, že přídavky malých množství (0,1 % Fe, Cr a Ni) v kombinaci s cínem jsou příznivé. Rozpracováním těchto slitin vznikl zircaloy-2.

Přídavek cínu a dalších uvedených prvků zvyšuje nejen korozní odolnost, ale také pevnostní vlastnosti. Mechanismus zpevnění Zr cínem vychází v zásadě z tuhého roztoku, rovněž byl zjištěn vliv disperzního zpevnění částicemi  $Zr_4Sn$ . Také malé přísady Fe, Cr a Ni, které jsou v  $\alpha$  Zr nerozpustné, se nacházejí ve slitině ve formě jemně disperzních intermetalických sloučenin. Z uvedených příkladů legování zirkonia vyplývá jeho komplexní vliv: cín – je v základě rozpustný, částečně je možné disperzní zpevnění intermetalickými sloučeninami; železo, chrom, nikl – zpevnění čistě disperzní, intermetalické; kyslík – zpevnění v důsledku rozpustnosti.

## 3.5 Niob a tantal

### 3.5.1 Vlastnosti niobu a tantalu a jejich sloučeniny

Tyto kovy mají řadu vlastností, které jsou zajímavé pro použití v technické praxi. Niob má vysokou teplotu tání (2415°C) při poměrně nízké hustotě (8,57 g.cm<sup>-3</sup>). Má dobrou korozní odolnost v taveninách kovů (Na, Li, Hg, Sn, Zn, Bi). Mezi nedostatky patří špatná odolnost proti oxidaci při teplotách nad 200°C a silná závislost tvařitelnosti na obsahu plynných a nekovových nečistot. Teplota tání tantalu je 3020°C, hustotu má 16,65 g.cm<sup>-3</sup>. Oba kovy mají mřížku KSC.

Mezi nejvýznamnější sloučeniny patří oxidy, tantaličnany a niobičnany, rovněž sloučeniny halogenidů.

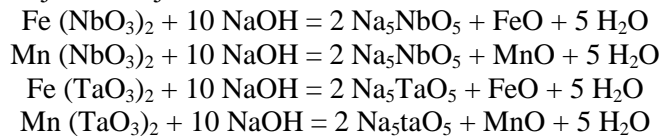
### 3.5.2 Technologie výroby niobu a tantalu

Tyto kovy se v přírodě vyskytuje společně, mají rovněž velmi podobné vlastnosti. Technologie výroby obou kovů je shodná s tím, že poslední etapou před výrobou kovového Nb je oddělení chemických sloučenin obou prvků. Toto dokonalé oddělení je nutné např. pro použití v jaderné technice z důvodu nepříznivých nukleárních vlastností Ta.

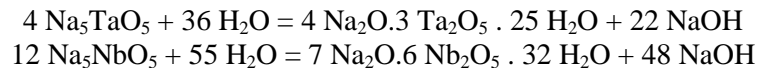
Mezi nejdůležitější patří: **Kolumbit a tantalit** –  $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$ , představující izomorfní směs tantaličnanu a niobičnanu železa; **Loparit** – směs titaničnanů a niobičnanů sodíku, vápníku a KVZ  $(\text{Na, Ca, Ce})_2(\text{Ti, Nb})_2\text{O}_6$ . Rudy Ta a Nb jsou zpravidla chudé, obsahují 0,03 – 0,2 % oxidů  $\text{Me}_2\text{O}_5$  a proto je nutno je koncentrovat. Základem jsou gravitační metody.

#### □ 3.5.2.1 Příprava čistých sloučenin

Koncentrát je zpracováván na čisté sloučeniny – komplexní fluoridy, chloridy nebo oxidy. Tyto jsou pak základními vstupy pro výrobu obou kovů. Kolumbitový koncentrát se zpracovává nejčastěji tavením s alkalickými sloučeninami, jako jsou NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nebo rozkladem pomocí HF. Při tavení s NaOH probíhají následující reakce:



Při loužení ve vodě probíhá reakce za vzniku sraženiny niobu, přičemž příměsi  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeWO}_4$  přecházejí do roztoku:



Tato sraženina se po filtraci suší při teplotě  $100^\circ\text{C}$ . Je třeba si uvědomit, že v uvedených rovnicích může být niob nahrazen tantalem.

#### □ 3.5.2.2 Dělení niobu a tantalu

Podobnost vlastností obou kovů představuje překážku při jejich vzájemném oddělování. Původní způsob dělení využíval rozdílné rozpustnosti a krystalické struktury  $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ . Fluorotantaličnan draselný má horší rozpustnost než obdobná sloučenina niobu a proto ji je možno po ochlazení z roztoku odfiltrovat. Roztok obsahující  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$  se odpařuje a z roztoku se vylučuje  $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Tyto krystaly se přečišťují další krystalizací. Další metody, které je možno uplatnit jsou:

- použití iontoměničů,
- frakční destilace chloridů Nb a Ta,
- extrakce kapalinami (cyklohexanon, MIBK, atd.).

Proces kapalinové extrakce našel široké uplatnění v praxi. Tento proces je představován třemi stádii:

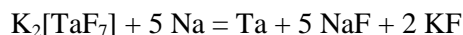
1. extrakcí niobu a tantalu v organických rozpouštědlech a jejich oddělení od příměsí obsažených v roztoku,
2. reextrakcí niobu z organického rozpouštědla vodou,
3. reextrakcí tantalu z organického rozpouštědla vodným roztokem fluoridu amonného.

#### □ 3.5.2.3 Výroba kovového tantalu a niobu

Tantal a niob se získávají redukcí čistých oxidů, chloridů a komplexních fluoridů. Vysoká chemická stálost těchto sloučenin vyžaduje použití silných redukčních činidel. Proto se používají metody metalotermické nebo elektrolyza roztavených solí.

#### **Metalotermická výroba tantalu**

Jako vstupní surovina pro výrobu tantalu metalotermickou cestou se používá fluorotantaličnan draselný. Redukce se provádí kovovým sodíkem:



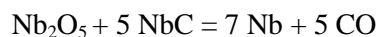
Fluorotantalichnan draselný je produktem reakce mezi fluoridem draselným a fluoridem tantaličným a vazba mezi těmito dvěma fluoridy je slabší než vazba mezi tantalem a fluorem. Sodík je vhodným redukčním prostředkem, protože tvoří ve vodě lehce rozpustnou sloučeninu, zatímco jiné sloučeniny jsou nerozpustné. Při procesu se kvůli dokonalé redukci používá 50 % přebytek sodíku. Vznikající kovový tantal v podobě malých krystalů se zachytává v tavenině chloridu sodného a fluoridu sodného, která obsahuje nezreagovaný sodík. Tavenina se nechává odstát a její horní část potom neobsahuje kovový tantal, takže je možno ji odstranit.

Tantal se odděluje od taveniny zpracováním horkou vodou a zředěnou HCl. Po rozemletí obsahuje produkt asi 97 % Ta.

### Výroba niobu

Výroba kovového niobu je prováděna buď redukcí  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sodíkem nebo redukcí karbidem niobu. V důsledku vysoké termodynamické stability  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  je jeho redukce možná pouze pomocí Na, další kovy nejsou použitelné (Mg, Ca, Al). Nevýhoda této metody spočívá v obtížném oddělování oxidů od vyredukovaného kovu a čistota takto připraveného kovu není dostatečná.

Karbidotermický způsob přípravy niobu je založen na redukcí  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pomocí NbC při teplotě 1600 – 1700°C podle rovnice:



Proces se provádí v grafitové trubkové peci ve vodíkové nebo argonové atmosféře. Výhody této techniky spočívají v tom, že se používá levný redukční prostředek (saze) a že se dosahuje vysokého stupně vyredukování.

Redukce chloridů  $\text{NbCl}_5$  je rovněž možná. Provádí se v ocelové bombě pomocí Na s přídavkem  $\text{CaCl}_2$ , který snižuje rychlost reakce a zmenšuje množství uvolněného tepla. Elektrolytický způsob výroby je uplatňován především u tantalu, ale je možný i pro niob. Elektrolýza se provádí z taveniny alkalických fluoridů nebo chloridů s přísadou  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  nebo  $\text{K}_2\text{NbF}_5$ .

### Výroba kompaktních kovů

Výše uvedenými postupy jsou kovy připraveny v práškové formě a kompaktní kov je možno získat následujícími postupy:

1. práškovou metalurgií,
2. obloukovou tavbou ve vakuu nebo inertní atmosféře,
3. elektronovou tavbou.

### 3.5.3 Aplikace a slitiny

Korozní odolnost obou kovů je předurčuje pro výrobu chemických nádob a součástí různých aparatur. Další použití spočívá v legování speciálních ocelí – zejména žáruvzdorných a nástrojových.

Karbidy tantalu a niobu jsou velmi tvrdé a těžkotavitelné sloučeniny. V kombinaci s karbidem wolframu a karbidy titanu můžou nalézt uplatnění při výrobě nejtvrděších slitin.

Niob je možno použít, díky jeho vysoké teplotě tání a korozní stálosti, v oblasti jaderné techniky – rovněž v důsledku jeho příznivého účinného absorpčního průřezu pro tepelné neutrony. Nereaguje s uranem do 900°C, z toho vyplývá možnost jeho použití jako povlakového materiálu.

Tantalový drát a plíšky je možno použít v kostní a plastické chirurgii.

## 3.6 Vanad

### 3.6.1 Vlastnosti vanadu a jeho sloučeniny

Vanad je ocelově šedý kov, velmi tvrdý, který je možno brousit i leštit. Na fyzikální a zejména mechanické vlastnosti mají velký význam nečistoty, tvořící intersticiální tuhé roztoky. Jedná se zejména o kyslík, dusík, vodík a uhlík. Tyto způsobují křehkost vanadu. Aby byl vanad tvárný, nesmí

obsahovat více než 0,2 hm. % kyslíku a dusíku dohromady. Uhlík v množství do 0,25 tvrdost výrazně neovlivňuje. Mechanické vlastnosti vanadu je možno měnit legováním. Nedostatkem většiny legur je však skutečnost, že výsledné slitiny jsou zpravidla křehké. Tvárné jsou slitiny V – Ti a V – Zr.

Vanad má poměrně nízkou hustotu  $6,1 \text{ g.cm}^{-3}$  a vysokou teplotu tání  $1910^\circ\text{C}$ . Má mřížku KPC. V kompaktním stavu vanad nereaguje se vzduchem za obvyčejné teploty, ani s vodou a alkalickými hydroxidy. Vzdoruje i kyselinám, které mají oxidační účinky – kromě HF. V lučavce královské a  $\text{HNO}_3$  se rozpouští. Dobře vytváří zásadité i kyselé radikály, které mohou být centrálním atomem v polykyselinách společně s prvky IV. V. VI. A VIII. skupiny periodické soustavy prvků. Mezi jeho nejdůležitější sloučeniny patří oxidy, chloridy, sírany a sulfidy.

### 3.6.2 Technologie přípravy vanadu

Z hlediska zastoupení v zemské kůře převyšuje vanad svým obsahem (0,2 %) měď, zinek a olovo. Nevýhodou však je, že se jen zřídka vyskytuje v bohatších nalezištích. Většinou doprovází jiné minerály a často tvoří minerály komplexní – z nichž nejdůležitější jsou:

**Roscoelit**  $\text{KV}_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}/(\text{OH})_2$  – slída obsahující přibližně 32,4 %  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Vyskytuje se v některých slabých žilách hlavně v USA.

**Patronit**  $\text{V}_2\text{S}_5$  – obsahuje 19 – 25 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , vyskytující se hlavně v Peru.

**Vanadit** –  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  – obsahuje 19,4 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , nachází se v oxidační zóně olovnato-zinečnatých rud.

**Karnotit**  $\text{K}_2\text{O}.2\text{UO}_3.V_2\text{O}_5.3\text{H}_2\text{O}$  – obsahuje 19,8 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Největší naleziště jsou v USA.

Vzhledem ke skutečnosti, že v setinových množstvích doprovází železné rudy, dá se vyrábět rovněž ze strusek, do kterých při železářských a ocelářských procesech přechází. Vzhledem k různé povaze vanadových rud a surovin, uplatňují se při jeho výrobě různé postupy.

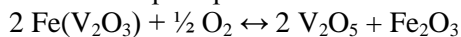
#### Zásadité metody

Tyto metody zpracování rud nebo koncentrátů spočívají v jejich tavení s NaCl nebo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , přičemž se vanad převádí na vanadičnan sodný, který je rozpustný ve vodě. Po vyloužení vodou se z vodného roztoku sráží opatrným okyselením  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v podobě  $\text{V}_2\text{O}_5$  o čistotě 85 – 92 %. Zbytek jsou alkálie.

#### Kyselé metody

Tato skupina metod spočívá v loužení pomocí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a převedení vanadu v podobě síranů do roztoku. Z roztoku se vanad sráží jako  $\text{V}_2\text{O}_5$  neutralizací roztoku alkáliemi nebo jako vanadičnan Fe pomocí oxidu železnatého nebo  $\text{FeSO}_4$ .

Rozšířený je způsob chloridačního pražení za přítomnosti NaCl. Při pražení se vanad z trojmocné formy, ve které se nachází v rudách a struskách z vysokých pecí, převádí na pětímocný. Pražení se provádí na rozemletém materiálu při teplotách 800 – 900°C.



V další fázi přechází  $\text{V}_2\text{O}_5$  na vanadičnan sodný, který se rozpouští ve vodě při cca 80°C. K roztoku je přidávána  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a pH roztoku se udržuje v rozmezí 1 – 3. Z roztoku se následně vyloučí hexavanadičnan sodný, z něhož je možno po sušení připravit  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Pro zpracování karnotitových rud je možno použít kyselých i zásaditých metod loužení. Kyselé metody zajišťují nejvyšší výtěžnost vanadu, ale je možno je užít pouze tehdy, nemá-li ruda příliš velký obsah uhličitánů. Rovněž zde jsou vyšší nároky na zařízení vzhledem k agresivitě prostředí.

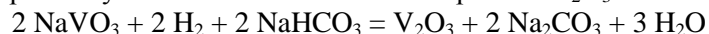
Zpracování karnotitových rud uhličitánovým loužením má některé přednosti:

- roztok je méně agresivní a zařízení může být zhotoveno z levnějšího materiálu,
- způsob je zvláště vhodný pro rudy s vysokým obsahem  $\text{CaCO}_3$ ,
- roztoky  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se snadno regenerují probubláváním.

K nevýhodám patří nižší rychlost vyluhování a skutečnost, že sulfidické minerály reagují s uhličitánem a tak zvyšují jeho spotřebu. Pro snížení alkality roztoku po reakci se přidává k sodě kyselý uhličitán sodný.

Při současném vyluhování vanadu a uranu se komplikuje jejich selektivní oddělování z roztoku. Nyní se uplatňují hlavně iontoměniče a extrakce v organických roztocích.

Zajímavý je způsob vylučování vanadu z roztoku v podobě  $V_2O_3$  redukcí vodíkem.



Redukce je prováděna za teploty  $150^\circ\text{C}$  a tlaku 1,4 MPa za přítomnosti Ni jako katalyzátoru. Nikl se odděluje od  $V_2O_3$  magnetickou separací.

### □ 3.6.2.1 Výroba kovového vanadu

Jednou z nejrozšířenějších metod je redukce  $V_2O_5$  pomocí vápníku. Proces probíhá podle reakce:



Reakce je značně exotermická a pro její zmírnění se používá  $\text{CaCl}_2$ , který současně převádí vznikající  $\text{CaO}$  na tekutou strusku. Vlastní proces se realizuje v ocelové bombě v magnezitovém kelímku. Takto připravený vanad se uvolněným teplem taví a vytváří natavená zrna. Čistota připraveného kovu je 99,9 %.

Nejčistší vanad je možno připravit termickou disociací  $\text{VI}_2$ . Zařízení a princip je podobný jako v případě Ti a Zr. Reakční teplota pro vznik  $\text{VI}_2$  je  $900^\circ\text{C}$  a teplota jeho disociace je  $1400^\circ\text{C}$ .

K dalším metodám přípravy patří redukce  $\text{VCl}_3$  hořčíkem. Redukce se provádí v ocelové vertikální retortě. V horní části je plášť zařízení chlazen vodou. Výchozí  $\text{VCl}_3$  se do reaktoru podává ze zásobníku umístěného v horní části. Do retorty se vsází hořčík, který se taví a zahřívá na teplotu  $750 - 800^\circ\text{C}$  v atmosféře argonu. Pak se začne přivádět  $\text{VCl}_3$  v takovém množství, aby se reakční teplota udržela na konstantní hodnotě. Po ukončení procesu se kelímek přenáší rychle do pece, kde se uskuteční oddělení vanadu od dalších produktů reakce a rovněž jeho ochlazení. Získaný kov ve formě houby je tvárný.

Vanad získaný jednou z uvedených metod je dále možno zpracovávat tavením nebo cestou práškové metalurgie. Při zpracování vanadu tavením existují potíže s volbou materiálu kelímku. Běžné materiály způsobují znečištění vanadu a tím zvyšují jeho tvrdost a snižují zpracovatelnost. Jako nejvhodnější způsob se jeví tavení ve vakuu nebo obloukové tavení pod ochrannou atmosférou v měděné, vodou chlazené kokile. Práškový vanad se zpravidla lisuje tlakem  $250 - 300 \text{ MPa}$  a slinuje při teplotách  $1400 - 1510^\circ\text{C}$ . Touto cestou je možno připravit tvárný kov.

## 3.6.3 Slitiny vanadu a aplikace

Vanad nachází uplatnění především při výrobě slitin a sloučenin. Zejména při výrobě ocelí je přidáván ve formě ferovanadu do ocelí konstrukčních, nástrojových i žárupevných. V konstrukčních ocelích působí zjemnění zrna ( $0,15 - 0,25 \%$ ), v nástrojových a HSS (rychlořezných) ocelích vytváří velmi tvrdé karbidické fáze ( $1 - 2,5 \%$ ). Z dalších oblastí použití hraje významnou úlohu zejména prášková metalurgie a chemie, kde je uplatňován jako katalyzátor ve formě  $V_2O_5$ .

Tento kov je možno vzhledem k jeho výhodným vlastnostem použít i v jaderné technice. Mezi důležité vlastnosti patří vysoká teplota tání a dobrá odolnost v prostředí různých tavenin kovů. Z dalších důležitých vlastností je možno jmenovat malou citlivost mechanických a fyzikálních vlastností vůči záření, dobré mechanické vlastnosti za zvýšených teplot a dobrou tepelnou vodivost. Kombinace těchto vlastností vanadu dává dobré předpoklady jeho použití jako povlakového materiálu.



## Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

- Rozklad koncentrátu
- Kyselina wolframová
- Jodidová rafinace
- Extrakce kapalinami



## Otázky k probranému učivu

- Uveďte způsoby rozkladu W – koncentrátů.
- Popište proces redukce čistých oxidů W a Mo na elementární kovy.
- Uveďte možnosti přípravy kompaktních W, Mo.
- Popište vliv intersticiálních nečistot na mechanické vlastnosti titanu.
- Popište Krollovu metodu, vysvětlete princip, uveďte pro jaké kovy je použitelná.
- Zdůvodněte nutnost čištění chloridů v technologii přípravy čistého titanu.
- Popište technologii výroby Ta a Nb, způsoby jejich dělení.
- Aplikace vysokotavitelných kovů v oblasti výroby oceli.

## 4. Radioaktivní kovy



**Čas ke studiu:** 10 hodin



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- Popsat technologii přípravy uranu a thoria.
- Charakterizovat základní slitiny daných kovů.
- Navrhnout možné aplikace.



**Výklad**

### 4.1 Uran

Uran byl objeven v roce 1789 ve smolinci, později se ukázalo, že se jednalo o  $\text{UO}_2$ . Kovový uran byl připraven až v roce 1841. Radioaktivní vlastnosti U zjistil v roce 1896 Becquerel. Od této doby zájem o uran stoupal. Výsledkem tohoto úsilí byl objev štěpné řetězové reakce. Tyto poznatky vedly ke zhotovení atomové a později vodíkové bomby, které jako první vyrobily USA. Sovětský Svaz tento monopol USA za nedlouho zlikvidoval. Obě země se rovněž zaměřily na mírové využití jaderné energie.

#### 4.1.1 Vlastnosti a sloučeniny

Uran je v čistém stavu stříbrně bílý kov. Na vzduchu však velice brzy oxiduje za vzniku zlatožlutého povlaku, s postupující oxidací barva tohoto povlaku tmavne a kov po 3 – 4 dnech černá. Vznikající oxidická vrstva nechrání kov před další oxidací.

Přírodní uran obsahuje tři izotopy:  $^{238}\text{U}$  (99,274 %),  $^{235}\text{U}$  (0,720 %),  $^{234}\text{U}$  (0,006 %). Všechny izotopy jsou alfa zářiče s poločasy rozpadu:  $^{238}\text{U}$  ( $4,23 \cdot 10^9$  a),  $^{235}\text{U}$  ( $8,5 \cdot 10^8$  a),  $^{234}\text{U}$  ( $2,7 \cdot 10^5$  a). Z důvodu takto dlouhých poločasů rozpadu uranu je jeho radioaktivita relativně malá. I přesto je však nutno dodržovat patřičná bezpečnostní opatření. Uran se vyskytuje ve třech alotropických modifikacích.

Čistý uran je poměrně tvárný kov. Mechanické vlastnosti uranu stanovené tahovou zkouškou vykazují silnou závislost na předchozím zpracování a na chemickém složení uranu. Zde má velký vliv uhlík.

Mezi nejdůležitější sloučeniny uranu patří oxidy, fluoridy, karbidy

#### 4.1.2 Technologie přípravy uranu

Uran se vyskytuje v zemské kůře v množství cca  $2 \cdot 10^{-4}$  hm. %. To odpovídá přibližně obsahu Sn a Pb a je to asi 100 x více než představuje obsah Ag. Poměrně velké množství uranu je obsaženo v mořské vodě, a to kolem  $1 \cdot 10^{-7}$  hm. %. Geologicky je uran velmi rozšířen. Je to dáno jeho chemickými a fyzikálními vlastnostmi, hlavně jeho mocenstvím, reaktivitou, rozpustností mnoha jeho šestimocných sloučenin ve vodě a poměrně vysokou četností. Tyto vlastnosti jsou ale také příčinou toho, že uran se v rudách vyskytuje v malých koncentracích. Největší část uranu se nachází v nalezištích s koncentrací uranu cca 0,01 hm. %.

Uran se vyskytuje ve více než 100 minerálech, přičemž asi 10 z nich má podstatný hospodářský význam. Většina nalezišť uranu poskytuje chudé rudy uranu, které je nutno před jejich

zpracováním na kovový uran podrobit obohacování. Pro obohacování uranových rud se používají klasické způsoby jako oddělování pomocí těžkých kapalin, gravitačních či flotačních metod.

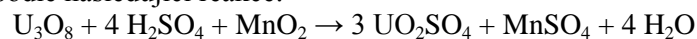
#### □ 4.1.2.1 Loužení uranových rud

Nejběžnější způsob zpracování uranových rud je jejich zpracování na hydrometalurgické cestě pomocí kyselého nebo uhličitanového loužení. Bohatší uranové rudy se mohou zpracovávat přímou fluorací.

#### Kyselinové loužení

Kyselinové loužení uranových rud je nejdůležitější způsob jejich převodu do roztoku. Používá se pro zpracování rud obsahující oxidy Th, Ti, Ta, Nb a KVZ. Nachází-li se uran v rudě ve čtyřmocné formě pak se zpracování kyselinami provádí v přítomnosti okysličovadla ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ , apod.). Před vlastním loužením se provádí žihání rudy s cílem rozložení organických látek, oxidace sulfidů, rozložení uhličitanů, odstranění arzenu a síry. K rudám se před žiháním přidávají soli, s kterými oxidy uranu vytvářejí uranáty.

Takto upravená ruda se zpracovává kyselinou, nejčastěji  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vlastní rozpouštění uranu může probíhat např. podle následující reakce:

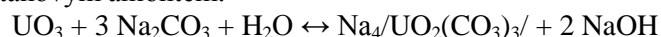


Z takto získaného roztoku uranu, ve kterém je navíc rozpuštěna řada doprovodných kovů (Fe, Mn, Ni, Al, Cu, ...), se uran získává srážením, sorpcí nebo extrakcí. Z kyselých roztoků se uran sráží ve formě hydroxidů neutralizací roztoků zásadami, amoniakem nebo oxidy vápníku a hořčíku. Někdy se uran sráží ve formě fosforečnanu po redukci uranu na čtyřmocnou formu pomocí železa nebo hliníku.

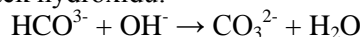
Sorpční metody jsou založeny na zachytávání uranu pomocí pochodu iontové výměny. Pochod je založen na různé schopnosti iontů k iontové výměně s iontoměniči (umělé pryskyřice). Běžně se provádí sorpce pomocí aniontů, kdy je absorbován komplexní aniont uranu  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ . Extrakční metody se používají pro získávání uranu ze slabě koncentrovaných roztoků. Jako extrakční činidla se používají TBF (tributylfosfát), MIBK (metylizobutylketon) a řada dalších organických rozpouštědel. V případě loužení  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jsou optimálním extrakčním prostředím estery kyseliny fosforečné a alkylaminy.

#### Uhličitanové loužení

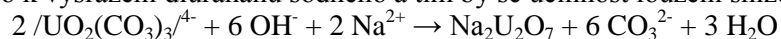
Tento způsob loužení uranových rud je založen na vzniku dobře rozpustné komplexní sloučeniny  $\text{U}^{6+}$  s uhličitanovým aniontem:



Pro zamezení vzniku diurananu sodného se k loužení používá směs uhličitanu a kyselého uhličitanu sodného. Tím se neutralizuje přebytek hydroxidu:

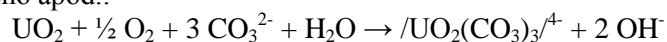


Jinak by docházelo k vysrážení diurananu sodného a tím by se účinnost loužení snižovala:

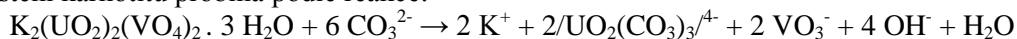


Uhličitanový způsob loužení není vhodný pro obtížně loužitelné rudy obsahující oxidy lantanoidů, Th, Ti, Ta a Nb.

Rozklad rud obsahujících  $\text{U}^{4+}$  se provádí za přítomnosti okysličovadla – kyslíku, manganistanu draselného apod.:



Rozpouštění karnotitu probíhá podle reakce:





Po převedení uranu do roztoku se uran získává srážením NaOH ve formě  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  nebo se používá sorpce pomocí anexů. Desorpce uranu se provádí 1M roztokem  $\text{NaNO}_3$  s přidávkem  $\text{Na}_2\text{CO}_2$ .

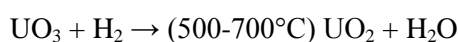
K nedostatkům uhličitanového loužení uranových rud patří nutnost jemného mletí, delší doby loužení a nízká výtěžnost.

### Příprava sloučenin uranu

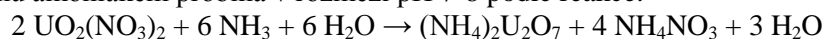
Mezi nejdůležitější výchozí suroviny pro uranový průmysl patří  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UF}_4$  a  $\text{UF}_6$ . Fluoridy  $\text{UF}_4$  a  $\text{UF}_6$  jsou nutné pro výrobu kovového uranu a izotopové obohacování přírodního uranu o izotop  $^{235}\text{U}$ .

#### Výroba $\text{UO}_2$

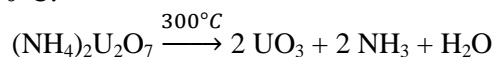
Oxid uraničitý se může vyrábět termickým rozkladem  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  nebo  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Termický rozklad  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  na  $\text{UO}_3$  je ukončen redukcí  $\text{UO}_3$  vodíkem.



Srážení diurananu amoniakem probíhá v rozmezí pH 7-8 podle reakce:

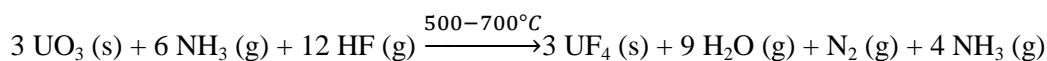
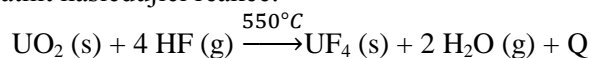


Rozklad nastává při teplotě  $300^\circ\text{C}$ :



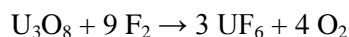
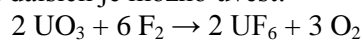
#### Výroba $\text{UF}_4$

Zde se mohou uplatnit následující reakce:

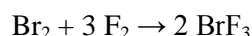
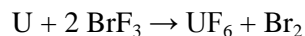


#### Výroba $\text{UF}_6$

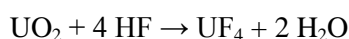
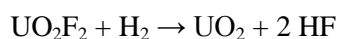
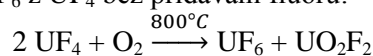
Používá se hlavně fluorace  $\text{UF}_4$  elementárním fluorem, která spotřebuje nejméně fluoru a zajišťuje nejvyšší jakost výrobku. Z dalších je možno uvést:



Jsou rozpracovány také metody přímě fluorace kovového uranu pomocí  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ . Reakce je možno zapsat:



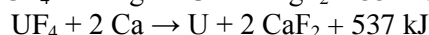
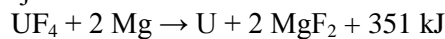
Zajímavým způsobem je výroba  $\text{UF}_6$  z  $\text{UF}_4$  bez přidávání fluoru:



## Příprava kovového uranu

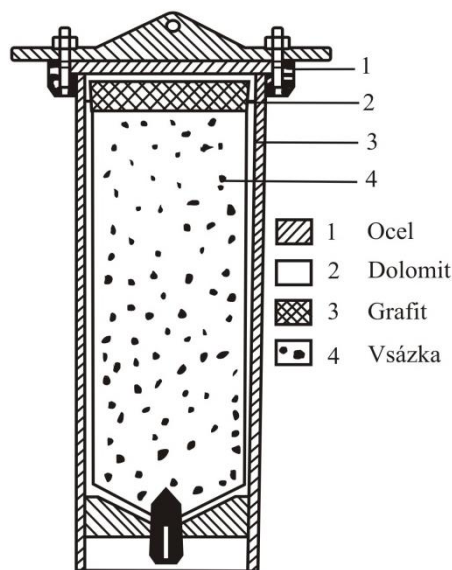
Uran v kovové formě je zpravidla připravován redukcí  $\text{UF}_4$  nebo  $\text{UO}_2$  za pomoci vhodných redukčních prostředků. Jako redukčních látek je užíváno především kovů jako Ca, Li, Na, Ba, Mg. V současnosti má největší význam hořčík. Elektrolýzou je připravován kokový uran z taveniny  $\text{NaCl} + \text{CaCl} + \text{KUF}_5$ .

Redukce  $\text{UF}_4$  v jemné práškovité formě je prováděna v ocelové bombě (reakční nádobě) pomocí Mg nebo Ca o vysoké čistotě. Probíhající reakce:



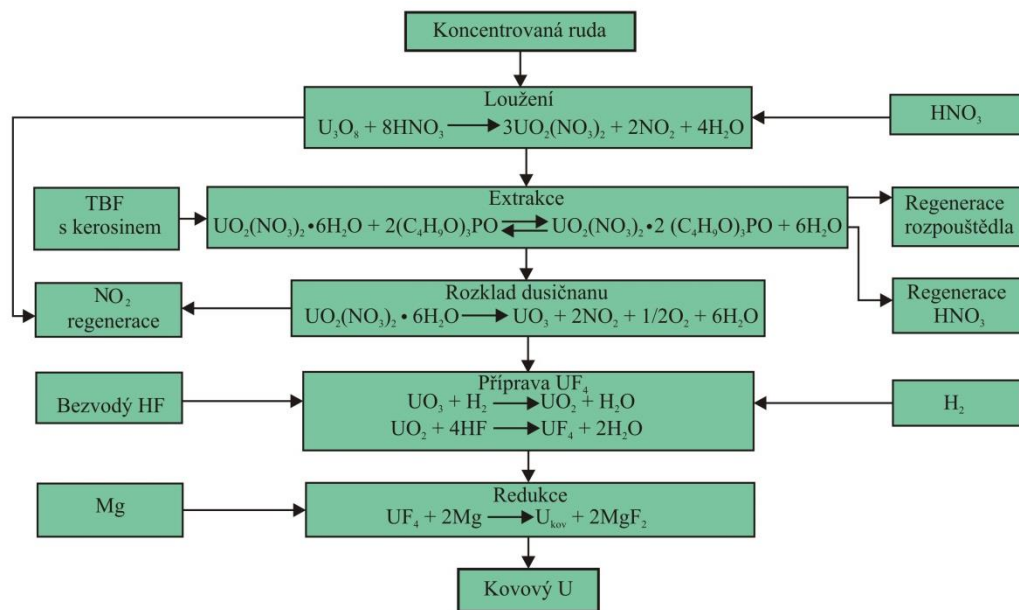
Při redukcí vápníkem dochází vlivem velkého množství tepla (uvolněného při reakci) k úplnému natavení obsahu reakční nádoby, která je vyložena slinutým  $\text{CaF}_2$  a je v ní zabudován dodatečný elektrický ohřev. Celou aparaturu je možno evakuovat. Po vysušení se plní reakční směsí, uzavře se a vloží do pece. Jakmile reakce proběhne, roztavený uran steče do kokily pod reakční nádobou. Po ukončení reakce se reakční nádoba uzavře, evakuuje a naplní argonem. Natavený uranový koláč obsahuje zbytky strusky –  $\text{CaF}_2$  a oxidy.

Redukce pomocí hořčíku má sice v porovnání s redukcí vápníkem nedostatky v poměrně malém reakčním teple, ale má rovněž některé výhody. Tato technika se rozšířila v Severní Americe. Výhody redukce hořčíkem jsou následující: je levnější, pro přípravu stejného množství  $\text{UF}_4$  je ho třeba menší množství v porovnání s Ca (až o 40 %), má vyšší čistotu a teplota tání  $\text{MgF}_2$  je nižší než teplota tání  $\text{CaF}_2$ . Nevýhody redukce hořčíkem je možno spatřovat ve vyšší teplotě reakce (je vyšší než teplota vypařování Mg) a proto je nutno provádět redukcí v uzavřených nádobách. Schéma zařízení je uvedeno na obr. 4.1.



Obr. 4.1 Redukční nádoba pro redukcí  $\text{UF}_4$  hořčíkem

Uran připravený touto technikou je nutno přetavovat a rafinovat od strusky, plynů a dalších nečistot. Obecné schéma výroby kovového uranu je uvedeno na obr. 4.2.



Obr. 4.2 Obecné schéma výroby kovového uranu

Z důvodu vysoké reaktivity tohoto kovu s atmosférou a celou řadou dalších materiálů (kelímky apod.) je tavení a odlévání poměrně náročným procesem. Vliv atmosféry je možno omezit nebo téměř vyloučit tavením ve vakuu, v atmosféře vhodného inertního plynu nebo použitím krycích solných tavenin. Na základě množství přípustných příměsí v uranu jsou voleny tavící kelímky.

Oxid urančitý a kazivec nereaguje s uranem až do teploty 1700°C. Tyto materiály však nemohou být použity pro tavící kelímky.  $CaF_2$  je za vysokých teplot příliš měkký,  $UO_2$  má špatnou tepelnou vodivost. Poměrně dobré výsledky byly dosaženy při použití  $BeO$ ,  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$  a grafitu. Při použití grafitu dochází k tvorbě karbidu uranu, přibližně pod 1600°C je reakce pomalá a uhlík, který přejde do uranu v množství několika stovek ppm, není při následném použití uranu v reaktorové technice příliš škodlivý.

Jako materiál kokily je vhodné volit grafit, rovněž tak měděné vodou chlazené kokily, jejichž použití umožňuje dosažení jemnozrnnější struktury. Kokily na bázi keramických materiálů je nutno před odléváním zahřát na cca 700°C, aby se z nich dokonale odstranila vlhkost. Teplota lití uranu závisí na velikosti odlitku a bývá v rozmezí 1320 – 1340°C.

Jako tavícího agregátu je pro tavení uranu nejčastěji používáno vakuové indukční pece, někdy rovněž vakuové obloukové tavení (např. s odtavnou elektrodou).

### Prášková metalurgie uranu

Mezi nejdůležitější techniky z oblasti práškové metalurgie patří lisování za studena, za tepla a průtláčné lisování, dále metody HIP (Hot Isostatic Pressing), CIP (Cold Isostatic Pressing). Pro výrobu práškového uranu přicházejí v úvahu následující metody: vodíkování uranu při 225°C (maximální reakční rychlost) a následující rozklad hydridů při 400°C a tlaku  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa, dále redukce  $UO_2$  vápníkem nebo hořčíkem, redukce par  $UCl_4$  pomocí sodíku a elektrolýza tavenin solí ( $UF_4$  nebo  $KUF_5$ ).

Uranový prášek je možno dále zpracovávat válcováním, a to za studena nebo za tepla. Při válcování za tepla nedochází k vytváření přednostní orientace zrn. Válcování je prováděno při cca 600°C do 95 % teoretické hustoty. Pro zpracování práškového uranu na trubky a tyče je s výhodou používáno průtláčného lisování. Oxidaci materiálu se zabráňuje použitím ochranných pouzder z vhodného materiálu.

### 4.1.3 Slitiny uranu a jeho použití

Vzhledem ke skutečnosti, že uran v kovové formě nesplňuje všechny požadavky kladené na palivový materiál, byla provedena řada prací s cílem zlepšení vlastností prostřednictvím legování. Byla ověřena řada binárních a ternárních slitin uranu s cílem zlepšit jeho vlastnosti a tím umožnit jeho větší využití. Jako nejnadějnější se v tomto směru ukázaly Al, Cr, Mo, Zr, Nb, Si a některé další.

#### □ 4.1.3.1 Alfa slitiny uranu

Tento typ slitin je vyvíjen se snahou po snížení objemového růstu – swellingu, pro použití v jaderné technice. Předpokládá se, že homogenní disperzní zpevnění jemnými částicemi může vést k vytvoření přídavných center pro záchyt plynných produktů štěpení. Takové disperzní částice lze získat přidáním malých množství prvků málo rozpustných v alfa uranu, jako jsou Si, Fe, Al. Tyto slitiny, případně i s Cr se tepelně zpracovávají kalením z beta fáze (teploty 720 – 730°C) do vody nebo oleje a popouštěním několik hodin při horních teplotách alfa fáze (500 – 600°C). Tímto tepelným zpracováním je dosahováno:

- zjemnění zrna a snížení nebezpečí vrásnění,
- vznik jemného precipitátu druhé fáze,
- odstranění textury po tváření v alfa fázi.

K prvkům, které se rozpouštějí v alfa uranu ve větších množstvích, patří Cr, Mo, Nb, Ru, Ti, V a Zr. Legování těmito kovy vede ke zpevnění v důsledku vzniku tuhého roztoku. Zpevnění dosahované např. u slitin uranu s Cr nebo Mo může vést až k pětinasobné mezi kluzu při teplotách 500°C ve srovnání s nelegovaným uranem.

Slitiny s nevelkými přídávky Cr (do 0,4 hm. %), Mo (do 1,5 – 2 hm. %), Zr (2 – 6 hm. %) mají strukturu alfa uranu a označují se jako tzv. alfa slitiny uranu. Mohou být použity pro palivové články tepelných reaktorů. Při dostatečně vysokém obsahu Mo, Zr a některých dalších prvků mají slitiny uranu za normální teploty strukturu KSC (odpovídající gama fázi uranu). Tyto slitiny jsou označovány jako gama slitiny uranu. Vyznačují se dobrými mechanickými vlastnostmi a dobrou korozní odolností za zvýšených teplot. Rovněž jsou charakteristické svou vyšší odolností protiúčinkům radioaktivního záření.

#### □ 4.1.3.2 Gama slitiny uranu

Nb, Mo, Ti a Zr způsobují stabilizaci gama fáze uranu. Metastabilní gama fáze uranu, která vzniká v systémech U-Mo a U-Nb, je k přeměně nejvíce pasivní, proto jsou tyto slitiny použitelné v metastabilním stavu. Dále budou diskutovány v kap. věnované Ti a Zr.

Gama slitiny uranu mají typického představitele ve slitině uranu s 10 – 14 hm. % Mo, přičemž hmotnostní obsah Mo nad 5 % již umožňuje zachovat metastabilní gama fázi uranu až do normálních teplot (za předpokladu, že rychlost ochlazování slitiny není příliš pomalá). Izotropní gama fáze uranu nepodléhá radiačnímu růstu, takže v těchto slitinách uranu nehrozí nebezpečí vrásnění nebo radiačního creepu. U těchto slitin je hlavní příčinou rozměrových změn plynový swelling. U všech gama slitin uranu s tuhým roztokem gama, obsahující Mo, Nb, Ti a Zr, se zpravidla po jejich výrově provádí homogenizační žhání po dobu 24 h při teplotě cca 900°C.

Další skupinu  $\gamma$  slitin uranu představují slitiny získávané regenerací uranu ozářeného v rychlých reaktorech. Při zpracování takového uranu tavením pod oxidační struskou se těkavé prvky a KVZ odstraní téměř zcela, zatímco prvky Mo, Ru, Rh, Pa, Nb, Te, které jsou produkty štěpení, v uranu zůstávají a zirkonium se oddělí částečně. Prvky, které v uranu zůstanou, se nazývají „fissium“ a slitiny uranu s těmito prvky pak slitinami uran - „fissium“.

## 4.2 Thorium

Thorium nemělo až do doby, kdy došlo k využití jaderné energie, podstatnějšího využití. Mezi nejstarší oblasti použití thoria patřila výroba sítěk plynových lamp, kdy se využívala vysoká svítivost oxidu thoričitého s příměsí CeO. Přísada 0,8 – 2 hm. % stabilizuje strukturu wolframového vlákna a zvyšuje jeho teplotu rekystalizace na 2000°C. Kovové thorium se používalo jako getr ve vakuových aparaturách a je možno ho použít jako leguru v některých žárupevných slitinách.

### 4.2.1 Vlastnosti a sloučeniny thoria

Thorium je měkký kov vzhledem připomínající ocel. Jeho tvrdost se však blíží stříbru. Jeho hustota je  $11,72 \text{ g.cm}^{-3}$ . Hlavní předností pak je jeho kubická krystalová struktura, v důsledku čeho u něj nedochází vlivem cyklického tepelného namáhání nebo radioaktivního záření k výrazným rozměrovým a tvarovým změnám, které jsou charakteristické pro uran. Jeho teplota tání je cca  $1750^\circ\text{C}$ . Thorium má vysokou afinitu k uhlíku, dusíku a vodíku. Tyto prvky silně ovlivňují jeho vlastnosti.

Mechanické vlastnosti thoria jsou silně ovlivňovány již velmi malým množstvím příměsí. Tvrdost HB u jodidového thoria je kolem 45, u kovu vyrobeného metalotermicky se pohybuje v rozmezí 70 – 150. Hodnoty elektrolytického thoria leží mezi uvedenými hodnotami. Příměsí kyslíku a dusíku nevykazují podstatný vliv na jeho mechanické vlastnosti, ale malé příměsí kovů jako je Al, Be, Mo, Nb, Ti, U a V způsobují v některých případech křehkost. Velký vliv na mechanické vlastnosti má uhlík, který kov zpevňuje a vyvolává jeho zkřehnutí.

### 4.2.2 Technologie přípravy thoria

Z hlediska výskytu v přírodě zaujímá thorium 35. místo mezi ostatními prvky. Z hlediska svých geochemických vlastností má tento kov mnoho společného s KVZ (kovy vzácných zemin), Zr a U, přičemž jejichž ložiska jsou zpravidla komplexní. V horninách se tento kov nachází v rozptýleném stavu v podobě minerálů: monazitu, ortitu, zirkonu, ksenotitu, torianitu, atd. Je známo cca 120 minerálů obsahujících thorium.

**Monazit** (Ce, La,...,Th,...)PO<sub>4</sub> zpravidla obsahuje 3-10 % ThO<sub>2</sub> a 0,1 – 0,4 % U. Celkové množství KVZ se v monazitu pohybuje okolo 55 – 68 %, oxid fosforečný dosahuje 18,4 – 31,5 %. Jako další příměsí se v monazitu vyskytují Fe, Al, Ti, Zr, Mg, Mn a další prvky. Tento minerál má barvu od světle žluté po červenohnědou a má lesk jako smola. Je mírně paramagnetický, čehož je využíváno při elektromagnetických separačních obohacovacích metodách.

**Torit** - ThSiO<sub>4</sub> může obsahovat až 77 % ThO<sub>2</sub>, v praxi je jeho obsah vždy podstatně nižší. Téměř všechny tority obsahují U, Fe, KVZ a radioaktivní olovo. Z dalších prvků jsou to: Ca, Mg, P, Ta, Ti, Zr, Al, Sn. Nejrozšířenějšími odrůdami jsou uranotorit s 5 – 20 % U, ferritorit s 14 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a hydrotorit ThSiO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. Hustota toritu je v rozmezí 4 – 6,7 (v závislosti na stupni hydratace) a jeho barva bývá od oranžovožluté po černou. Vyskytuje se ve formě žil jako doprovodná složka v některých rýžovištích, zejména cínových.

**Torianit** - (Th, U)O<sub>2</sub> obsahuje 45 – 93 % ThO<sub>2</sub> a až 50 % UO<sub>2</sub>. Obsahuje vedle Th a U další prvky, a to zejména KVZ (8 – 13 %), radioaktivní olovo (do 13 %) a příměsí Fe, Zr, Ca, Mg, Mn. Má šedou až černou barvu a je podstatně méně rozšířen než monazit a torit.

Monazitové písky jsou zpravidla komplexní a obsahují kromě monazitu také ilmenit FeTiO<sub>3</sub>, zirkon ZrSiO<sub>4</sub> a rutil TiO<sub>2</sub>. Samotný monazit je rovněž komplexní rudou a obsahuje vždy oxidy KVZ, U, P a další příměsí jako Fe, Si, atd. Monazitové písky jsou zpravidla tříděny na splavech, skrubrech nebo sítěch. Na odval jsou vyváženy hrubé písky neobsahující monazit. Zbytek je přiváděn do šroubových separátorů, jejichž produktem je prvotní koncentrát. Ten se dále čistí na splavech až do obsahu cca 60 % monazitu. Po usušení dochází k dělení koncentrátu na frakce, které jsou zpracovávány za pomoci elektromagnetického rozduřování. Po tomto procesu bývá obsah monazitu v koncentrátu 95 – 98 %.

Monazitové koncentráty se zpracovávají s cílem získání sloučenin thoria, KVZ, uranu a fosforu. Technologie zahrnuje následující postupy:

1. Rozklad koncentrátu na sloučeniny thoria a KVZ, které jsou rozpustné v anorganických kyselinách.
2. Převod thoria a KVZ do roztoku.
3. Oddělení thoria a KVZ od fosforu.
4. Rozdělení thoria a KVZ.

Pro první operaci byla vypracována řada metod:

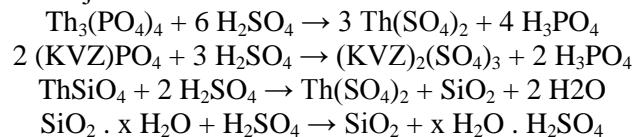
- **zpracování koncentrovanou kyselinou sírovou – tzv. síranová metoda,**
- zpracování koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného – zásaditá metoda,
- tavení s hydroxidem sodným,
- spékání s kalcinovanou sodou,
- tavení s fluorokřemičitany,
- chlorace,
- redukce fosforečnanů za vysokých teplot.

Z těchto postupů jsou v průmyslovém měřítku uplatňovány především první dva. Síranová metoda je jednoduchá, zaručuje dokonalé zpracování monazitu, nicméně její nedostatek spočívá v tom, že nelze dokonale odstranit fosfor. Proto se stále více uplatňuje metoda zásaditá, která tímto nedostatkem netrpí.

Při výrobě thoria spočívá největší problém v jeho oddělení od KVZ, protože mají velmi podobné vlastnosti. Při dělení těchto kovů se využívá nevelkých rozdílů v chemických vlastnostech některých sloučenin. Tyto metody ovšem nedokáží zabezpečit takovou čistotu, jaká je potřeba pro oblast jaderné techniky. Proto jako další kroky bývají zařazovány metody extrakční a sorpční.

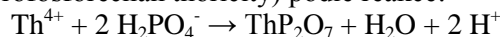
#### □ 4.2.2.1 Síranová metoda zpracování koncentráту

Tento způsob je založen na rozkladu monazitového koncentráту kyselinou sírovou za teplot 200 – 230°C. Probíhají následující reakce:



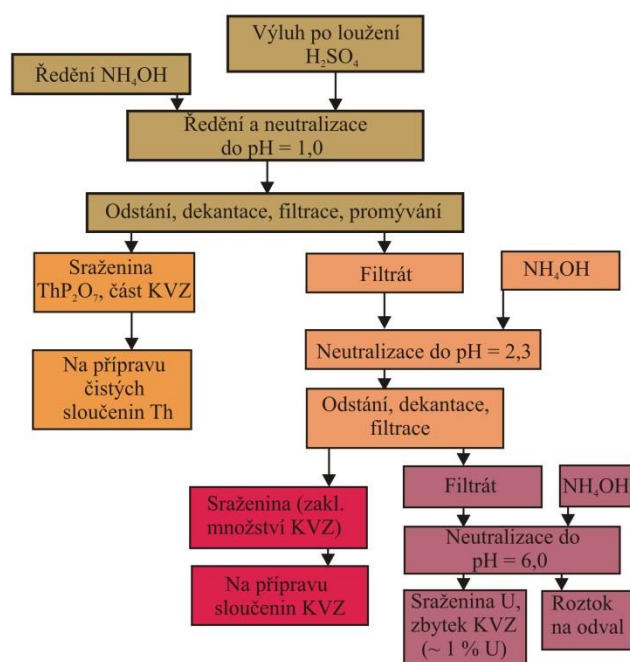
U těchto pochodů přechází do roztoku spolu s thoriem a KVZ rovněž uran. Příměsi ilmenitu se rozkládají částečně nebo úplně za vzniku rozpustných síranů železa a titanu. Do roztoku nepřecházejí pouze příměsi zirkonu, rutilu, křemene, kasiteritu a část nerozpustného monazitu.

Proces se uskutečňuje v ocelových nádobách, do kterých se dává monazit o zrnitosti v rozmezí 0,149 – 0,09 mm, dále je přidávána koncentrovaná kyselina sírová a vzniklá směs se pak zahřívá na teplotu 200 – 230°C a ponechá na teplotě po dobu 2 – 4 hodiny. Teplota nesmí překročit 250°C, pak by došlo ke vzniku nerozpustného pyrofosforečnanu thoria. Výsledkem procesu je homogenní hmota, která je dále zpracovávána vodou. Pro rozdělení thoria a KVZ z roztoků kyseliny sírové a fosforečné existuje více metod, nejčastěji se používá metoda selektivního srážení fosforečnanu thoričitého při určité koncentraci vodíkových iontů (metoda stupňovité neutralizace). Schéma této metody je uvedeno na obr. 4.3. Princip spočívá v rozdílném pH roztoku, při němž se odděluje fosforečnan thoria i KVZ. Pro vyloučení thoria z kyselých roztoků se roztok musí neutralizovat na pH = 1 a zahřívá se k varu. Přitom se 99 % Th odděluje ve formě málo rozpustné sraženiny  $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (pyrofosforečnan thoričitý) podle reakce:



Celkový objem roztoku na konci neutralizace musí být takový, aby koncentrace KVZ v roztoku nepřesahovala 2 %. Za těchto podmínek je většina síranů KVZ v roztoku a spolu s thoriem se sráží jen cca 5 – 7 %. Přesto poměr Th : KVZ v thoriovém koncentráту je přibližně 1:1.

Rožtok se po oddělení sraženiny thoria dále neutralizuje amoniakem do pH = 2,3, přičemž velká část KVZ se sráží v podobě kyselých fosforečnanů. Ty jsou pak po filtraci zpracovávány na KVZ. Filtrát, který obsahuje určité množství KVZ a všechnen uran, se dále neutralizuje čpavkem na pH = 6, přičemž do sraženiny přechází veškerý uran a KVZ zbylé v roztoku. Obsah uranu ve sraženině je asi 1 %. Sraženina se dále zpracovává na uran rozpouštěním v  $\text{HNO}_3$  s následnou extrakcí TBF.



Obr. 4.3 Schéma zpracování síranových roztoků metodou stupňovité neutralizace

#### □ 4.2.2.2 Příprava čistých sloučenin thoria

Vzhledem ke skutečnosti, že připravené koncentráty obsahují vedle thoria i značné množství KVZ a ostatních příměsí, je nutno zařadit jeho čištění. Způsoby čištění sloučenin thoria po zpracování monazitu je možno rozdělit do dvou skupin.

1. Metody selektivního srážení a rozpouštění.
2. Metody selektivní extrakce organickými rozpouštědly (velké uplatnění v praxi).

#### Extrakční metody čištění thoria

Tyto metody umožňují dosáhnout podstatně vyššího stupně čistoty thoria. Vlastní extrakce je prováděna z roztoků kyseliny dusičné vyššími alkoholy, ketony aj. Nejdůležitějším extrahentem je tributylfosfát  $(C_4H_9O)_3PO$ , označovaný jako TBF. Tato látka vytváří s dusičnanem thoričtým komplex  $Th(NO_3)_4 \cdot 4 TBF$ , který přechází z vodného roztoku do organické fáze. Koeficient rozdělení thoria mezi organickou a vodnou fází závisí na koncentraci  $HNO_3$ ,  $Th(NO_3)_4$  a koncentraci TBF v organické fázi (zpravidla v kerosinu).

#### □ 4.2.2.3 Příprava kovového thoria

K redukci sloučenin na kov jsou aplikovány metalotermické metody nebo elektrolýza tavenin solí. V obou případech se získá thorium v tuhé formě v podobě prášku nebo houby. Na kompaktní materiál je pak toto thorium zpracováno obloukovou tavbou nebo cestou práškové metalurgie.

#### Metalotermické metody

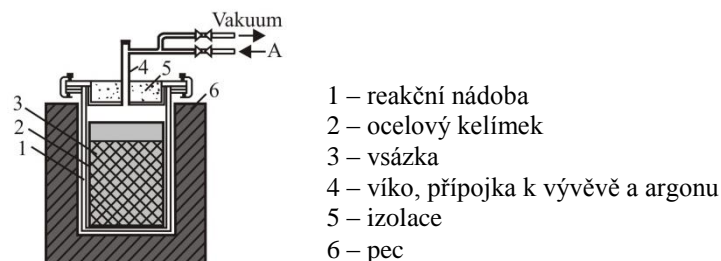
Tyto metody nacházejí největší uplatnění. Jako výchozí materiály jsou používány a)  $ThO_2$ ; b) fluoridy –  $ThF_4$ ,  $NH_4ThF_5$ ,  $KThF_5$ ; c) chloridy –  $ThCl_4$ ,  $NH_4ThCl_5$ ,  $KThCl_5$ . Nejpoužívanějšími redukčními prostředky jsou: K, Mg, Na, Ca.

#### Redukce $ThO_2$ vápníkem

Jedná se zřejmě o nejpoužívanější metodu. Vlastní redukce je prováděna v inertní atmosféře, v zařízení, jaké je uvedeno na obr. 4.4. Kelímek vyložený molybdenovým plechem nebo CaO je po naplnění vložen do pece a uzavřen. Po odčerpání vzduchu je aparatura napuštěna argonem a pec se pomalu ohřívá na 1000 - 1100°C. Po určité výdrži na teplotě je reakční nádoba z pece vyjmuta a

ochlazená. Rozmělněné produkty redukce se zpracovávají vodou a zředěnou HCl za účelem odstranění strusky a zbytku vápníku. Thoriový prášek se dále koncentruje, zbavuje příměsí železa, čistí od povrchových oxidů pomocí HNO<sub>3</sub>, promývá vodou a suší ve vakuu.

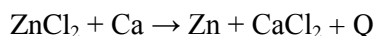
Příměsí KVZ a další přecházejí z 80 % do vyredukovaného kovového thoria. Z tohoto důvodu nesmí obsahovat výchozí oxid thoričitý větší množství těchto příměsí, než je přípustné pro použití thoria v jaderné technice.



Obr. 4.4 Schéma zpracování síranových roztoků metodou stupňovité neutralizace

### Redukce fluoridu thoričitého vápníkem

Tato technika vzchází z výroby uranu redukcí UF<sub>4</sub> vápníkem. Redukce thoria se však liší tím, že množství uvolněného tepla není dostačující pro roztavení thoria (v důsledku vysoké T<sub>M</sub> = 1755°C). Z tohoto důvodu se do vsázky přidává ZnCl<sub>2</sub>, který zlepšuje tepelnou bilanci procesu. Reakce je následující:



Tato metoda má i další výhody: a) zinek vytváří s thoriem slitinu a tím se snižuje teplota tání; b) vznikající CaCl<sub>2</sub> snižuje teplotu tání strusky.

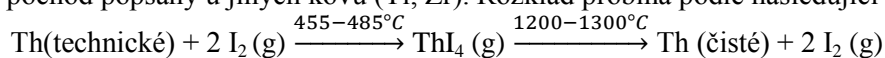
Do vsázky se přidává tolik ZnCl<sub>2</sub>, aby došlo k tvorbě slitiny thoria s cca 6 – 7 % Zn, která má teplotu tání 1200°C (což je dostačující teplota k roztavení všeho thoria). Vzhledem k tomu, že při maximálních teplotách reakce 1250 – 1300°C je tenze par zinku velká, je celý proces prováděn v uzavřených ocelových nádobách, podobných pro redukcí UF<sub>4</sub> pomocí Mg. Po ochlazení reaktoru je oddělen kompaktní slítek thoria se zinkem od strusky. Zinek je od thoria možno oddestilovat. Intermetalická sloučenina ThZn<sub>2</sub> se rozkládá při teplotě 1040°C. Po destilaci se získá thoriová houba, která se dále přetavuje. Výtěžek je asi 94 – 96 %.

### Redukce chloridu thoričitého

Tento postup je z termodynamického hlediska možný provádět pomocí Na, Mg nebo Ca. Nejčastěji se používá hořčík. Při redukcí dochází ke vzniku nízkotavitelné slitiny, z níž se oddělí hořčík zpracováním ve vakuu. Nejefektivnějším postupem je tzv. Krollův způsob, kdy se reakce účastní plynný chlorid thoričitý. Teplota redukce je 825 – 925°C a roztavený hořčík reaguje s parami ThCl<sub>4</sub> za vzniku houby thoria. Příprava ThCl<sub>4</sub> je prováděna chlorací oxidu thoričitého chloridem uhličitým.

### Jodidová rafinace

Tato technologie umožňuje dokonalé vyčištění thoria od nekovových příměsí, jako jsou kyslík, uhlík, dusík a vodík. Nelze odstranit příměsí, které tvoří těkavé jodidy. Postup disociace jodidu je analogický pochod popisovaný u jiných kovů (Ti, Zr). Rozklad probíhá podle následující reakce.





### 4.2.3 Slitiny thoria jeho použití

Čisté thorium nemá dostatečné pevnostní vlastnosti při zvýšených teplotách, proto se leguje dalšími vhodnými prvky. Při výběru legury je nutno brát v úvahu její absorpční účinný průřez pro tepelné neutrony. Z této skutečnosti vyplývá jeho použití především v jaderné technice.

Tento kov má silnou tendenci k tvorbě intermetalických fází a pouze některé kovy rozpouští ve větším množství. Jako štěpný materiál mají největší význam slitiny Th – U. Výroba slitin thoria se provádí tavením v kelímkové nebo obloukové peci, případně cestou práškové metalurgie. K nejvýznamnějším legujícím prvkům řadíme U, Pu, Al, C, Be, V, Si, Mo, Ni, Sn, Zr.

#### Thorium – uran

Rozpustnost uranu v thoriumu s rostoucí teplotou roste. Při pokojové teplotě se rozpouští v thoriumu asi 1 hm. % a při 1250°C asi 7,3 hm. % U. Slitiny thoria s uranem, které se používají jako kombinované štěpné a množivé materiály, obsahují 2 – 10 % hm. vysoce obohaceného uranu.

#### Thorium – plutonium

Rozpustnost plutonia v thoriumu je v tuhém stavu značná. Tvorba fáze  $\text{Th}_6\text{Pu}_{13}$  je závislá na rychlosti ochlazování slitiny. Normálně ochlazované slitiny s odpovídajícím složením obsahují  $\alpha$  thorium a  $\epsilon$  plutonium. Teprve žhání při teplotě kolem 550°C umožňuje vznik intermetalické fáze  $\text{Th}_6\text{Pu}_{13}$ . Tyto slitiny mají dobrou radiační stabilitu do teplot 450°C. Po ozáření při 450°C do vyhoření 1,9 at. % způsobil swelling slitiny thoria a 5 hm. % Pu ke zvětšení objemu o 0,8 % na každé atomové procento vyhoření.

#### Thorium – hliník

Rozpustnost hliníku v tuhém stavu je v thoriumu 0,8 at. % při 1200°C. Dochází k tvorbě celé řady intermetalických fází a eutektik, které způsobují zkřehnutí materiálu a tím značně zhoršují možnosti plastické deformace.

#### Thorium - uhlík

Rozpustnost uhlíku v thoriumu s rostoucí teplotou roste. Byly zjištěny následující hodnoty: 20°C – 0,35 hm. % C; 800°C – 0,43 %; 1018°C – 0,57 %. Slitiny s vyššími obsahy uhlíku obsahují karbidické vměstky, které se mohou stát při tváření zárodky trhlin.

#### Některé další slitiny thoria

**Be** – může existovat v thoriumu jako příměs do 0,06 hm. %.

**V** – v thoriumu se rozpouští omezeně. Slitiny na bázi jodidového thoria mění svou pevnost v závislosti na obsahu vanadu (do 8 hm. %) jen málo. Vanad obsažený v thoriumu vyrobeném metalotermicky (1 – 6 hm. %) vede ke snížení pevnosti a plastičnosti, což je pravděpodobně vyvoláno odstraněním uhlíku z tuhého roztoku jeho reakcí s vanadem.

**Mo** – nemá velký vliv na zpevnění jodidového thoria. Do 2 hm. % se rovněž výrazně neprojevuje jeho vliv na mechanické vlastnosti.

**Nb** – při obsahu do 2 hm. % dochází ke snížení pevnosti, což je opět možno vysvětlit reakcí s uhlíkem v tuhém roztoku thoria nebo jeho desoxidací niobem.

**Sn** – již malá množství zvyšují pevnost a tvrdost jodidového thoria. Do obsahu 2 hm. % je možno slitinu tvářet až do deformace 85 %. Při obsazích 2,5 – 4 hm. % je možno materiál tvářet za studena do deformace 40 % nebo je ho možno tvářet za tepla.

**Zr** – tvoří s thoriem snadno slitiny a má úplnou rozpustnost  $\beta$  zirkonia v  $\beta$  thoriumu.



### Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

- Radioaktivita
- Metody rozkladu koncentrátů.
- Příprava chemicky čistých sloučenin uranu.

- Metalotermické postupy výroby.



## Otázky k probranému učivu

- Faktory ovlivňující volbu procesu loužení uranových rud a koncentrátů.
- Stručně popište technologii výroby kovového uranu.
- Výroba  $UO_2$  a jeho význam pro jadernou energetiku.
- Vyjmenujte a charakterizujte základní typy slitin uranu.
- Vyjmenujte základní typy slitin thoria.



## Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

### Povinná:

KURSA, M., KUCHAR, L.: Kovy jaderných reaktorů. VŠB Ostrava, 1984, 399 s.

KMEŤOVÁ, D.: Hutníctvo drahých a vzácných kovov. Košice, 1984, 320 s.

KURSA, M.: Hutníctví ušlechtilých a vzácných kovů. Návodý do cvičení. VŠB Ostrava, 1986, 103 s.

Gold: Science and applications, eds. Christopher Corti and Richard Holliday, CRC Press, Taylor & Francis Group, ISBN: 978-1-4200-6523-7

GUPTA, CH. K.: Chemical Metallurgy, Principles and Practice, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, ISBN: 3-527-30376-6

### Doporučená:

ČUGAJEV, L.V. a kol.: Metallurgija blagorodnych metallov. Metallurgija, Moskva, 1987, 431s.

DONACHIE, J.M.: Titanium: A Technical Guide, ASM International, 2000, ISBN-13: 978-0871706867

CHANDLER, H.: Metallurgy for the non-metallurgists, ASM International, 1998, ISBN-13: 978-0-87170-652-2