



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Hornicko-geologická fakulta



Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů

(E-learningová podpora)

Jaroslav Závada

Ostrava

Obsah

Seznam zkratk	iv
Seznam obrázků	iv
1 Úvod	1
2 Současný stav získávání kovů v ČR a EU	2
2.1 Současný stav získávání kovů v EU	2
2.2 Současný stav získávání kovů v ČR	9
2.3 Možnosti získávání kovů v budoucnosti	14
2.3.1 Metody úpravy polymetalických konkrací	16
3 Předúprava suroviny	19
3.1 Pražení rud	20
3.1.1 Typy pražení	21
3.1.2 Pražicí pece	24
4 Loužení	29
4.1 Fyzikální a fyzikálně-chemické faktory loužení	29
4.2 Kinetika procesu rozpouštění	30
4.3 Vliv prostředí na podmínky loužení rud	34
4.3.1 Vliv viskozity rmutu na rozpouštění	34
4.3.2 Vliv oxidace	34
4.3.3 Závislost rozpouštění na geometrickém tvaru, zrnitosti a stupni otevření zrn louženého materiálu	35
4.4 Aktivace minerálů pro loužení	37
4.5 Přehled druhů loužicích procesů	38
5 Technika loužení rud	42
5.1 Loužení průsakem - perkolace	42
5.1.1 Významní činitelé při loužení průsakem	43
5.2 Loužení promícháváním	44
5.2.1 Zařízení nádrží na loužení promícháváním	45
5.3 Tlakové loužení (v autoklávech)	47
5.4 Podzemní loužení rud a loužení hald	47
5.4.1 Postup podzemního loužení rud	48
5.4.2 Podzemní loužení uranu	49
5.5 Bakteriální loužení	49

5.5.1	Charakteristika bakterií druhu <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	50
5.5.2	Mechanismus oxidace mikroorganismy	53
5.6	Bakteriální loužení rud	56
5.7	Technika loužení rud	58
5.7.1	Loužení v baňkách (bioreaktorech) za stacionárních podmínek	58
5.7.2	Loužení v baňkách (bioreaktorech) za neustálého míchání	58
5.7.3	Perkolátory	58
5.7.4	Loužící kolony	59
5.8	Loužení odvalů a hald	59
5.8.1	Loužení v nádržích (reaktorech)	61
5.8.2	Loužení in situ (loužení na místě)	62
5.9	Současné využití bakteriálního loužení	62
5.9.1	Získávání mědi	63
5.9.2	Předúprava zlata	64
5.9.3	Získávání jiných kovů	65
6	Příprava výluhu na srážení	70
6.1	Ionexy v chemické úpravě výluhu	71
6.1.1	Katexy	73
6.1.2	Anexy	73
6.1.3	Amfoterní ionexy	74
6.1.4	Chelatotvorné (chelatační) ionexy	74
6.1.5	Vlastnosti ionexů	74
6.1.6	Zařízení na výměnu iontů	75
6.1.7	Pracovní cyklus iontoměníčů	77
6.1.8	Přehled selektivity adsorpce iontů u katexů a anexů	78
6.1.9	Parametry ionexu	78
6.2	Extrakce organickými rozpouštědly	79
6.2.1	Zařízení na extrakci	84
6.2.2	Přednosti extrakce nevodnými rozpouštědly	85
7	Metody srážení užitkové složky	87
7.1	Elektrolýza	88
7.2	Cementace	91
7.2.1	Beketovova řada kovů	92

7.2.2	Zařízení na cementaci.....	93
7.3	Krystalizace	96
7.4	Ostatní způsoby srážení	99
8	Recyklace kovů z vybraných druhotných surovin	103
8.1	Možnosti zpětného získávání kovů z elektroodpadu.....	105
8.1.1	Zpracování elektroodpadu.....	106
8.2	Možnosti zpětného získávání kovů z galvanických kalů.....	110
8.2.1	Možnosti zpracování galvanických kalů	110
9	Závěrem	113

Seznam zkratk

Tabulka 1: Primární a sekundární suroviny pro výrobu těžkovitělných kovů	7
Tabulka 2: Hlavní využití vybraných kritických surovin.....	8
Tabulka 3: Výhradní ložiska k 31.12.1998 - zásoby průmyslové a geologické.....	13
Tabulka 4: Zápalné teploty některých sulfidů.....	22
Tabulka 5: Podmínky loužení některých minerálů.....	39
Tabulka 6: Rozdělení thionových bakterií podle fyziologických vlastností	51
Tabulka 7: Průmyslové závody na loužení mědi v biohaldách	64
Tabulka 8: Průmyslové biooxidační závody na úpravu flotačních Au-koncentrátů	65
Tabulka 9: Aplikační možnosti mikroorganismů v minerálních technologiích.....	66
Tabulka 10: Schopnost mikroorganismů loužit některé kovy.....	67
Tabulka 11: Elektroodové potenciály některých kovů	93
Tabulka 12: Parametry srážení hydroxidů některých kovů z roztoků.....	100

Seznam obrázků

Obrázek 1: Tektonická zóna Clarion-Clipperton	14
Obrázek 2: Mapa území Clarion-Clipperton.....	15
Obrázek 3: Řez konkrecí	16
Obrázek 4: Polymetalické konkrece na mořském dně	16
Obrázek 5: Technologie úpravy polymetalických konkrecí.....	17
Obrázek 6: Rotační pec	25
Obrázek 7: Etážová pec.....	25
Obrázek 8: Nicolsova-Freemanova pec na pražení ve vznosu.....	26
Obrázek 9: Fluidní pec	27
Obrázek 10: Schéma roštu ve fluidní peci	27
Obrázek 11: Muflová pec LAC při teplotě 1000 °C.....	27
Obrázek 12: Schéma procesu difuze	31
Obrázek 13: Zjednodušený proces difuze a konvekce při loužení.....	32
Obrázek 14: Typy prorůstání zrn a kinetika jejich rozpouštění	35
Obrázek 15: Závislost změny zrnitosti a specifického povrchu.....	37
Obrázek 16: Filtrační dno v perkolační nádrži.....	44
Obrázek 17: Příklad nádrže s mechanickým promícháváním s vrtulovou míchačkou	45
Obrázek 18: Příklad nádrže s mechanickým promícháváním se sací míchačkou.....	46
Obrázek 19: Loužící nádrž s pneumaticko-mechanickým promícháváním	46
Obrázek 20: Vertikální autokláv	47
Obrázek 21: Průřez loužící haldou na Kounradském Cu-ložisku (Kazachstán)	48
Obrázek 22: Schéma podzemního loužení uranu	49
Obrázek 23: Stavba těla bakterie <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	52
Obrázek 24: Schematické znázornění galvanického rozpouštění chalkopyritu	56
Obrázek 25: Schéma bakteriálního loužení rud	57
Obrázek 26: Laboratorní perkolátor	58

Obrázek 27: Schéma procesu loužení sulfidických rud zkrápním hald.....	59
Obrázek 28: Systém vzduchování haldy Talvivaara	60
Obrázek 29: Schéma loužení primární suroviny na haldách.....	60
Obrázek 30: Schéma technologie zpracování výluhu při získávání Cu, Zn, U a Ni	61
Obrázek 31: Schéma podzemního loužení rud in-situ	62
Obrázek 32: Matrice iontoměniče vyrobená na bázi syntetické pryskyřice.....	72
Obrázek 33: Strukturní vzorce aminů	74
Obrázek 34: Sorpční (a) a desorpční (b) křivka ionexu	75
Obrázek 35: Řada ionexových kolon zapojených za sebou	76
Obrázek 36: Katexový ionex.....	76
Obrázek 37: Schéma protiproudé ionexové kolony	77
Obrázek 38: Principiální schéma kapalinové extrakce	80
Obrázek 39: Složení organické fáze.....	80
Obrázek 40: Závislost extrakce dvojmocných kovů karboxylovými kyselinami na pH.....	82
Obrázek 41: Schéma extrakce zředěného roztoku CuSO_4 před následnou elektrolýzou.....	82
Obrázek 42: Etážová extrakční kolona (věžový extraktor).....	84
Obrázek 43: Stupňovitý extraktor	85
Obrázek 44: Schéma vytvoření elektrické dvojvrstvy v okolí zinkové destičky	91
Obrázek 45: Cementační žlab	93
Obrázek 46: Cementační kužel	94
Obrázek 47: Cementační vibrační reaktor KHW (Německo)	95
Obrázek 48: Pulzační cementační zařízení.....	96
Obrázek 49: Typy polyterm rozpustnosti.....	97
Obrázek 50: Polyterma rozpustnosti síranu železnatého.....	97
Obrázek 51: Postup krystalizace ochlazením roztoku.....	98
Obrázek 52: Zjednodušené schéma zpracování primárních a sekundárních surovin.....	104
Obrázek 53: Ukázka elektroodpadu	105
Obrázek 54: Schéma postupu zpracování elektronických komponentů.....	109

1 Úvod

Tato studijní opora představuje učební pomůcku, která je zpracovaná v souladu s osnovami předmětu Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů. Tento předmět je orientován na informaci o využití a aplikaci chemických postupů ve výzkumu, ale také v provozní praxi. Předmět se zabývá problematikou získávání užitkových složek z primárních surovin, především rud, ale i druhotných surovin, odpadů. Přednášky jsou věnovány jednotlivým postupům od úpravy suroviny před zpracováním až po koncentraci a rafinaci získané užitkové složky nebo složek v rámci chemického loužení.

Chemické procesy se používají především při zpracování chudobných nebo komplexních a těžko upravitelných rud, při zpracování rud obsahujících stopové prvky, ale i některých sekundárních surovin, odpadů, kde není vždy možné použít běžné úpravnické postupy na získání kovových koncentrátů.

Při zpracování sekundárních surovin se stále více uplatňují právě chemické způsoby úpravy. Recyklace druhotných surovin s obsahem kovů je podmíněna jednak nedostatkem primárních surovin, jednak nutností ochrany životního prostředí. Jedná se o celosvětový problém. Problematika zpětného získávání kovů z druhotných surovin a snižování ekologické zátěže cestou recyklace je proces většinou značně složitý. Vyžaduje komplexní přístup a využívá většinou kombinace více metod a postupů při zpracování jednotlivých druhů primárních nebo sekundárních surovin.

Tato skripta by měla ukázat stručný přehled **chemických a biochemických, pyrometalurgických a hydrometalurgických** postupů a technologií používaných zejména při získávání kovů z rud a druhotných kovoносných surovin u nás i ve světě.

Tyto studijní opory jsou vytvořeny na základě zdrojů z odborné literatury a vědeckých databází.

2 Současný stav získávání kovů v ČR a EU



Cíle kapitoly

Cílem této kapitoly je objasnit studentům současný stav získávání a zpracování kovů v Evropské unii a především pak v České republice.



Stručný obsah kapitoly

Stručný přehled výroby kovů v EU a ČR, zpracování kovonosných koncentrátů a odpadů, bilanční zásoby surovin, polymetalické konkrerce a jejich těžba z mořského dna.



Získáte

- Přehled o současném stavu získávání a zpracování kovů a kritických surovin v EU
- Přehled významných zdrojů nerostných surovin v ČR
- Přehled o možném získávání kovů v blízké budoucnosti



Budete umět

- Definovat současný stav získávání a zpracování kovů a kritických prvků v EU
- Předpokládat vývoj v následujícím období
- Charakterizovat polymetalické konkrerce a možnost jejich těžby



Čas

Ke studiu této kapitoly budete potřebovat asi 1,5 hodiny.

2.1 Současný stav získávání kovů v EU

Průmysl v EU na výrobu neželezných kovů má velkou strategickou důležitost a výroba kovů stále vzrůstá. Úprava rud se provádí, z důvodu efektivity, v blízkosti dolů, jako druhotné suroviny se využívají tuzemský šrot a odpady. V EU je také kladen přísný důraz na minimalizaci vlivu výroby na životní prostředí, k čemuž slouží využití nejlepších dostupných technik (BAT).

V Evropě byla ložiska rud většiny kovů postupně vyčerpána a zůstalo jen málo zdrojů. **Většina koncentrátů je tedy dovážena do Evropy z různých zemí světa.**

V EU existuje několik velkých společností, které vyrábějí i více kovů najednou, jako jsou Cu, Pb, Zn, Cd atd.

V zemích, které byly povinny zavést IPPC (Integrovaná prevence a omezování znečištění) je vyráběno přibližně 42 neželezných kovů a feroslitin. Na základě podobnosti jejich výroby je možno tyto kovy rozdělit do 9 skupin:

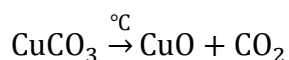
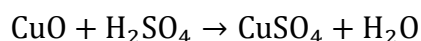
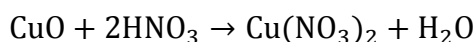
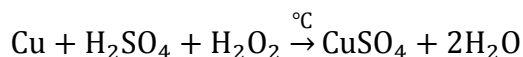
- Cu a její slitiny, Sn a Be
- Al a jeho slitiny
- Zn, Pb, Cd, Sb, Bi
- Ušlechtilé kovy
- Rtuť
- Těžkotavitelné kovy, např. Cr, W, V, Ta, Nb, Re, Mo
- Feroslitiny, např. FeCr, FeSi, FeMn, SiMn, FeTi, FeMo, FeV, FeB
- Alkalické kovy a kovy alkalických zemin Na, K, Li, Sr, Ca, Mg a Ti
- Ni a Co

Rafinovaná měď je vyráběna z primárních a sekundárních surovin v relativně malém počtu společností. Surovým výrobkem je měděná katoda, která se roztaví, leguje a dále zpracovává na jednotlivé produkty (tyče, profily, dráty, plechy, roury atd.). Přibližně 55 % vsázky je nakoupeno na mezinárodním trhu ve formě měděných koncentrátů, surové mědi nebo šrotu. Zbytek pochází z domácích Cu koncentrátů. V Evropské unii je málo primárních zdrojů Cu rud, ale výroba mědi je velmi významná.

Mezi hlavní výrobce mědi v EU patří například společnosti Atlantic Copper, Union Miniere, Norddeutsche Affinerie, Norddeutsche Affinerie, Huttenwerke Kayser, Boliden nebo Outokumpu. V průmyslu polotovarů pak existuje mnohem více společností (cca 100), které využívají rafinovanou Cu a vysokojakostní druhotné suroviny jako vsázkový materiál.

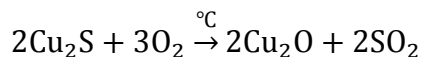
Mezi základní Cu minerály patří chalkopyrit (FeCuS_2), chalkozín (Cu_2S), kovelín (CuS), malachit [$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$], azurit [$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$] a kuprit (Cu_2O).

Cu se rozpouští v kyslíkatých kyselinách, nejlépe v horkých, koncentrovaných a s oxidačním činidlem. Jako příklad lze uvést rozpouštění v kyselině sírové spolu s peroxidem vodíku.

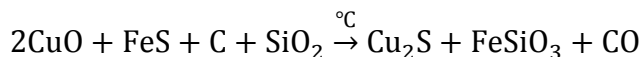


Výroba mědi z primární sulfidické suroviny je rozdělena do několika kroků.

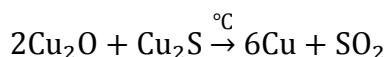
- 1) **Pražení** – odstranění prvků jako jsou S, Sb, As, které se vlivem vysoké teploty přemění na plynné oxidy.



- 2) **Tavení** – probíhá v šachtových pecích při cca 1400 °C za přítomnosti struskotvorných přísad a koksu, kdy dochází k odstranění sulfidů železa. Cu přechází z formy oxidu na sulfid (kamínek), Fe reaguje s oxidem křemičitým za vzniku křemičitanu železnatého.



- 3) **Dmýchání v konvertoru** (bessemerace) – do konvertoru je vháněn stlačený vzduch, přičemž se oxiduje zbylé Fe a vzniká surová Cu, která je pak elektrolyticky rafinována.



Hliník je vyráběn z bauxitu, který je většinou dodáván z mimoevropských zemí a z druhotných surovin. Výroba hliníku z druhotných surovin je v EU jednou z největších na světě. Dodávka surovin do primárního a sekundárního průmyslu EU však nedostačuje potřebám zpracovatelského průmyslu EU. Mezi hlavní výrobce Al patří společnosti Aluminium Pechiney, VAW aluminium, Alcoa Spain, Alcoa Italy, Hoogovens, British Alcan, Hydro a Alusuisse. Společností, které zpracovávají hliník na polotovary, je pak mnohonásobně více.

Bauxit je hornina, která je složena především z minerálů tvořených oxidy a hydroxidy hliníku. Mezi tyto minerály řadíme gibbsit [Al (OH)₃], böhmít [AlO(OH)], diaspor a další.

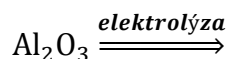
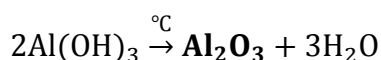
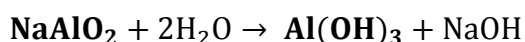
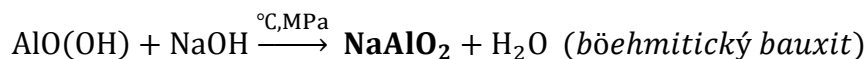
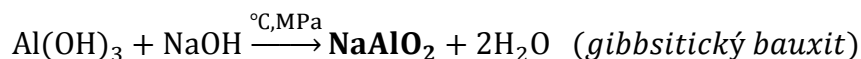
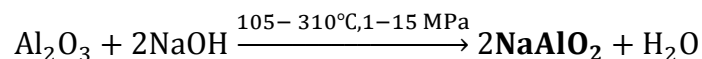
Hliník je vyráběn **kyselým** nebo **zásaditým postupem**. Kyselý způsob je ve světě používán jen minimálně (cca 10 %). Při této metodě se Al soli hydrolyzují na Al (OH)₃ a následně kalcinují na Al₂O₃.

Zásaditý způsob výroby hliníku je nejvíce rozšířen (cca 90 %) a dělí se na 3 metody.

- 1) **Bayerova metoda**, surovina je loužena hydroxidem sodným za vysokého tlaku a teploty. Surovina však nesmí obsahovat více než 5 % SiO₂.
- 2) **Spékací metoda**, surovina je pražena s NaCO₃ a následně loužena ve vodě.
- 3) **Kombinace obou metod**

Nejnámější Bayerova metoda je založena na rozpouštění Al minerálů v NaOH za vysokého tlaku a teploty v autoklávech za vzniku hlinitanu sodného. Ten je však za normálních podmínek nestálý a rozkládá se zpět na hydroxid hlinitý a hydroxid sodný. Hydroxid hlinitý je

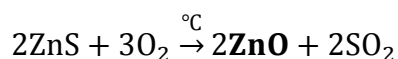
pak kalcinován na Al_2O_3 z něhož je pak elektrolyticky vyráběn Al. Celý proces popisují následující rovnice:



Nerozpustné části suroviny jsou po loužení odváděny na odkaliště (červený kal).

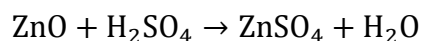
Zinek je vyráběn ze zinkových koncentrátů pyrometalurgickými a hydrometalurgickými pochody. Některé koncentráty obsahují vysoké podíly olova a kadmia, které se také získávají. Deficit Zn koncentrátů se nahrazuje rostoucími dovozy ze Severní Ameriky, Austrálie a z některých zemí Jižní Ameriky. Mezi nejznámější Zn minerály patří sfalerit (ZnS) a smithsonit (ZnCO_3). Zdrojem Zn jsou také sekundární (odpadní) suroviny z galvanizace (pozinkování), popely, stěry, kaly, prach ze spalín oceláren a zpracování mosazi, atd. Zinek je dodáván na trh v různých jakostech. Nejlepší jakostní třída obsahuje 99,995 % Zn, zatímco nejnižší třída má okolo 98 % čistoty. Zinek se vyrábí pražením, loužením a elektrolýzou s následnou destilací v tavící peci. Mezi hlavní základní výrobce patří společnosti Union Miniere, Ruhr-Zink, MIM Huttenwerke Duisburg, Metaleurop Weser Zink, Asturiana de Zink, Española del Zinc, Union Miniere France, Metaleurop, Outokumpu Zink Oy, Enirisorse, Pertusola Sud, Budelco, Norzink a Britannia Zinc.

Z primárních surovin jsou nejvíce využívány sulfidy (cca 90 %). Zinek je v surovině nejprve nakoncentrován, například flotací a takto upravená surovina je dále podrobena oxidačnímu pražení.

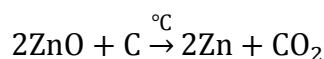


Vzniklý oxid zinečnatý je pak buď rozpouštěn v kyselině sírové nebo taven s koksem.

- 1) Rozpouštění v kyselině sírové probíhá za vzniku síranu zinečnatého, Zn je pak z roztoku získáván elektrolyticky. Před tímto procesem je třeba odstranit cementací zinkovým prachem často přítomné kadmium.



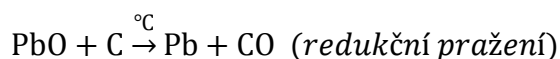
2) Tavení s koksem probíhá podle rovnice:



Výroba **olova** v EU je jednou z největších na světě a přibližně 49 % výroby je založeno na dodávkách druhotné vsázky. V EU existuje několik primárních hutí (Britannia refined metals, BRM, Metaleurop, Ecobat, Union Miniere a Enirisorse a další). V rámci zpracování Pb nebo Pb-Zn koncentrátů jsou získávány také vzácné kovy. V EU existují také desítky malých hutí, které zpracovávají místní Pb šrot.

Mezi základní Pb minerály patří galenit (PbS), cerusit (PbCO₃) nebo anglesit (PbSO₄).

Podobně jako u zinku je z primární suroviny nejprve vytvořen koncentrát (flotace), který je pak pražen (oxidačně). Olovo je pak vyredukováno redukčním pražením oxidu olovnatého.



Kadmium je v EU rafinováno a využíváno, na rozdíl od jiných kovů, poměrně krátkou dobu (40-50 let). Jako zdroj kadmia jsou využívány suroviny s obsahem Cd, kdy již při kovnatosti kadmia 0,2 % je jeho získávání ekonomicky významné. Kadmium je většinou obsaženo v Cu-Pb-Zn koncentrátech. Získává se z pyrometalurgického zpracování Pb-Cu suroviny z prachu odplynů a z pochodů aglomerace a pražení a ze surového zinku. Zachycený prach z výstupního plynu se většinou louží v H₂SO₄, aby se kadmium oddělilo a následně vysráželo jako CdCO₃ nebo se vyredukuje jako kadmiová houba (cca 90 % Cd). Kadmiová houba je pak žihána s NaOH, destilována ve vakuu nebo rozpuštěna s následným vysrážením Cd elektrolýzou kdy je dosaženo vysoké čistoty Cd (≥ 99,99 % Cd).

Ušlechtilé kovy jako je zlato a stříbro, platina, paládium, rhodium, iridium, ruthenium a osmium jsou v EU zpracovávány ve velké míře. Výroba a zpracování těchto kovů je dokonce největší na světě, i když jsou zdroje primárních surovin v unii malé (cca 4,5 % světového stříbra, 1,1 % zlata a 0,08 % platinových kovů) a musí se dovážet. Dalším zdrojem těchto kovů je recyklace (elektronický odpad, fotografické filmy, roentgenové desky, galvanické kaly atd.). Zlato je nejvíce používáno v klenotnictví a následně v elektrotechnickém průmyslu, zatímco platinové kovy jsou využívány především v katalyzátorech v automobilovém průmyslu. Velké rafinerie na získávání a zpracování ušlechtilých kovů se nacházejí například v Belgii, Německu, Švédsku, Finsku nebo Velké Británii.

Těžkotavitelné kovy, kam patří Cr, Mn, W, Mo, Ta, Ti, Nb, Re, Hf a Zr, vyrábí a zpracovává v EU jen několik společností. Kovový chrom vyrábí například společnost London and Scandinavian Metallurgical Co. Limited a společnost Delachaux (Francie). Další společnosti vyrábějící wolfram a jiné těžkotavitelné kovy jsou například Kennametal Hertel AG, Widia GmbH a HC Stark GmbH (Německo), Treibacher Industrie AG a Plansee AG (Rakousko), Sandvik a Seco Tools (Švédsko), Eurotunstene Poudres (Francie), a další.

Těžkotavitelné kovy se mohou vyrábět z primárních i sekundárních surovin. Primární suroviny jsou zpracovávány hydrometalurgicky (sulfidické nebo oxidické rudy). Výsledným produktem, po redukcí a nauhličení, jsou karbidy těchto kovů. Tabulka 1 uvádí příklady zdrojů jednotlivých těžkotavitelných kovů.

Tabulka 1: Primární a sekundární suroviny pro výrobu těžkotavitelných kovů

Kov	Primární suroviny				Druhotné suroviny
	Minerály	Kovnatost	Ostatní kovy	Ložisko v EU	
Chrom	Chromit	Cr < 50 %	Fe, Mg, Al	Finsko a Řecko	Šrot chromu
Mangan	Pyrolusit Braunit Manganit Psilomelan	Mn 63% Mn 66% Mn 62% Mn 45-60%	Si Ba	Řecko a Itálie ²⁾	
Wolfram	Wolframit Scheelit Ferberit Hubnerit	WO ₃ 76 % WO ₃ 80 % WO ₃ 76 % WO ₃ 76 %	Fe, Mn Ca Fe Mn	Rakousko Francie Portugalsko a Velká Británie	Šrot wolframu, šrot jiných těžkých kovů
Vanad	Titanomagnetit Montroseit Corvusit Roscoelit	V 1,5 % V 45 % V 40 % V < 14 %	Fe, Al, Ti, Cr Fe Al, Si		Zbytky z kotlů, popílek ze spaloven, katalyzátory z chemického průmyslu, odpadní soli z výroby Al
Molybden	Molybdenit Wulfenit Powelit Ferrimolybdit Chalkopyrit		Re Pb Ca,W Fe Cu		Molybden obsažený v katalyzátorech z rafinace nafty
Titan	Rutil Ilmenit Leukoxen Struska TiO ₂ z ilmenitu	TiO ₂ 94 % TiO ₂ < 70% TiO ₂ 80 %			Šrot titanu
Tantal	Tantalit Wodginit Mikrolit Columbit Kasiterit	Ta ₂ O ₅ 42-84% Ta ₂ O ₅ 60-70% Ta ₂ O ₅ 1-40%	Fe,Mn, Nb Nb, Sn, Mn,Fe Na, Ca, Nb Fe, Nb, Mn		Šrot tantalu (neoxidovaný), tantalové anody, kondenzátory, tantalový šrot (oxidovaný), tantalové anody, strusky
Niob	Tantalit Kolumbit Mikrolit	Nb ₂ O ₅ (2-40%) Nb ₂ O ₅ 40-75%	Fe, Mn, Ta Fe, Mn, Ta Na, Ca, Ta		Šrot těžkých kovů
Renium	Molybdenit		Mo		Pt-Re katalyzátory
Zirkonium	Zirkon		Hf		
Hafnium	Zirkon		Zr		

Alkalické kovy, především Li, Na, K a **kovy alkalických zemin** (Mg, Ca, Sr), jsou produkovány jen v některých zemích EU, což tvoří přibližně 14 % celosvětové výroby. Výrobu sodíku, lithia a draslíku zajišťuje například asociace Octel se sídlem ve Velké Británii, která provozuje výrobu sodíku ve Francii. Hořčík pak vyrábí společnost

Hydromagnesium v Norsku a společnost Pechiney Electrométallurgie ve Francii. Jen jedna společnost v Evropské unii vyrábí kovový vápník a jedna kovové stroncium. Obě tyto společnosti jsou ve Francii. V EU je produkován také nikl a kobalt a to v několika velkých společnostech jako Falconbridge (Norsko), INCO (Velká Británie), Outokumpu (Finsko), Larco (Řecko), Eramet (Francie) a Treibacher (Rakousko).

Díky rychlému rozvoji technologií se především zvyšuje zájem o získávání netradičních kovů. Na základě evropské surovinové strategie Raw Materials Initiative byl v roce 2010 stanoven seznam kritických nerostných komodit, který byl v následujících letech rozšiřován. Většina z tohoto seznamu jsou kovy. Některé tyto komodity, konkrétně grafit, wolfram a koksovatelné uhlí se nacházejí také na území ČR.

Mezi kritické suroviny v EU patří **antimon, beryllium, boráty, kovový křemík, fluorit, fosfátové rudy, galium, germanium, hořčík, chróm, indium, kobalt, koksovatelné uhlí, kovy platinové skupiny, magnesit, niob, prvky lehkých vzácných zemin, prvky těžkých vzácných zemin, přírodní grafit a wolfram.**

Některé kovy z těchto kritických surovin se nachází v ekonomicky významných koncentracích například ve starých zátěžích po těžbě a úpravě surovin, jako jsou odkaliště nebo haldy.

Jako příklad perspektivní high-tech suroviny na území ČR lze uvést například lithium, které se v ČR nachází v oblasti Krušných Hor. V této oblasti jsou také zajímavé i obsahy Nb, Ta a Rb, které by mohly případnou těžbu ekonomicky zhodnotit. Hlavní využití těchto kritických surovin je uvedeno v tabulce 2.

Tabulka 2: Hlavní využití vybraných kritických surovin

Surovina	Použití
Antimon	nehořlavé materiály, zpomalovače hoření plastů, slitiny, legování olova pro výrobu akumulátorů, ochranné kryty kabelů a munice, barevné pigmenty při výrobě skla a keramiky, katalyzátory při výrobě gumy a polyetyleny
Beryllium	Slitiny - pro jaderný průmysl, pro součásti letadel a raket, pro výrobu náradí do explozivního prostředí, chirurgické nástroje; elektronika, výpočetní technika, součást žáruvzdorné keramiky, katalyzátory v organické chemii
Bor	sklářství (skelná vlákna a borokřemičitanová skla) a keramice (emaily), výroba mýdel a detergentů, metalurgie neželezných kovů a žáruvzdorných materiálů, boridy kovů - materiál na lopatky turbín, vnitřní povrchy spalovacích komor a raketových trysek, jaderné využití (neutronové štíty a kontrolní tyče v jaderných reaktorech), karbid bóru - brusivo a leštidlo kovů, obložení brzd, neprůstřelné vesty a ochranné štíty bojových letadel; borová vlákna – lamináty v letectví a kosmonautice
Fluorit	kyselina fluorovodíková, výroba oceli a hliníku, sklářský a petrochemický průmysl, oksyličovadlo v raketových motorech, obohacování paliva jaderných reaktorů (UF ₆)
Fosfor	95 % získaných surovin - výroba hnojiv, 5 % výroba kyseliny fosforečné nebo fosforu pro chemický průmysl; použití v keramice, sklářství, farmaceutickém a potravinářském průmyslu, barvířství, při výrobě papíru a další
Gallium	pokovování vysoce kvalitních zrcadel, výroba polovodičů, ferritů a speciálních slitin s nízkou teplotou tání, optoelektronika, medicína, legování plutonia
Germanium	optoelektronika (optická vlákna, infraoptika), katalyzátory, elektroenergetika (kapacitní

Surovina	Použití
	elektrické akumulátory, polovodiče), výroba optických a chalkogenidových skel, medicína
Grafit	slévárnství - do formovacích písků a nátěrů forem, nátěry při výrobě oceli, žáruvzdorné materiály, baterie, tužky, mazadla, elektrotechnika, elektrochemie, raketový a zbrojní průmysl, jaderná energetika, syntetické diamanty
Chrom	metalurgie (cca 85%) – povrchová úprava kovů, součást katalyzátorů chemických výrob, barvivo – bankovky, sklo, porcelán, kovy; pyrotechnika, koželužství
Indium	optoelektronika - tenkovrstvé fotoelektrické články CIGS, LED diody, LCD displeje, polovodiče; slitiny – zubní plomby, pokovování ložisek leteckých motorů, těsnění skleněných průzorů pro vakuum a nízké teploty (urychlovače částic, kosmonautika), pyrotechnika
Hořčík	součást lehkých slitin, redukční činidlo pro výrobu dalších kovů, hořčíkové kompozity, žáruvzdorné materiály, organické syntézy, medicína, potravinářství, výživa rostlin
Kobalt	slitiny (vysoce legované), magnety, baterie, tvrdokovy, katalyzátory, barviva
Kovy platinové skupiny (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os)	automobilový průmysl (katalyzátory), katalyzátory (chemie), elektronika, šperkařství, výroba chirurgických nástrojů, laboratorních pomůcek, Pt – investiční kov, barviva
Magnezit	výroba magnezitového slínku pro stavebnictví (Sorrelův cement), výroba izolací, žáruvzdorných hmot, chemický průmysl, zemědělství, petrochemie, papírenství, farmacie
Lithium	součást ložiskových kovů a hliníkových slitin; páry tvoří ochrannou atmosféru při zpracování některých kovů, použití v medicíně, v metalurgii hliníku, v keramice a sklářství, v alkalických akumulátorech, v elektroakustických zařízeních a potravinářství, výroba znovunabíjecích baterií
Niob	speciální oceli – lopatky plynových turbín a proudových motorů, slitiny (vysoce legované) pro výrobu kardiostimulátorů, kostních implantátů, kontejnerů na radioaktivní odpad a chladicí potrubí jaderných reaktorů, tvrdokovy – břity obráběcích strojů, slinuté karbidy
Tantal	elektronika (kondenzátory), slitiny, tvrdokovy, slinuté karbidy, letectví, automobilový průmysl
Prvky vzácných zemin	automobilové katalyzátory, katalyzátory (chemie), metalurgie, lešticí prášky, barvivo v keramickém a sklářském průmyslu, výroba magnetů, výroba fosforeskujících látek pro elektrotechniku, defektoskopie
Wolfram	výroba vláken žárovek, elektrod zapalovacích svíček, svařovacích elektrod, slinuté i lité karbidy, ve slitině s chromem rychlořezné oceli, ve slitině s uranem konstrukce protipancéřových projektílů, slitiny s kobaltem – vidium, konstrukce těsnění ve světelných zdrojích, barevné pigmenty, v aderné technice jako reflektor neutronů

2.2 Současný stav získávání kovů v ČR

Nerostné suroviny budou i ve 3. tisíciletí základní složkou materiální výroby. Jejich potřeba bude, na rozdíl od předchozích let, výrazně ovlivňována jak komplexem změn, které budou probíhat zejména v rozvojových zemích, tak taky větším důrazem na ochranu životního prostředí v souvislosti se stále více se prosazující zásadou trvale udržitelného rozvoje. Kvantitativní úroveň těžby a kvalita využívání nerostných i druhotných surovin je obecně závislá na stupni ekonomického a technologického rozvoje společnosti konkrétního státu. Státní správa vymezuje těžbu surovin pomocí zákonů a státních norem, popřípadě také norem oborových nebo podnikových. Jsou také stanoveny emisní limity do odpadních vod a ovzduší,

tj. podmínky pro minimalizaci poškozování pracovního a životního prostředí a kontrolní mechanismy i sankce za neplnění stanovených podmínek.

Jednou z důležitých vlastností zásob nerostných surovin je jejich značně nerovnoměrné rozmístění po světě. Např. 50% prokázaných zásob zemního plynu důležitých pro zásobování Evropy je v Rusku na západní a severní Sibiři. Obdobně 50% známých zásob ropy se nachází na ropných polích nacházejících se v arabských zemích na Středním východě, které představují rozlohou 5% naší planety.

Zásoby některých nerostných surovin v České republice, byly do značné míry vyčerpány. **V současnosti se u nás netěží žádné rudy, těžba chudých domácích zdrojů (Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, W, Au, Ag) byla ukončena k 1.1.1994. Těžba uranové rudy pak byla zastavena v roce 2017.**

Česká republika má také omezené zásoby minerálních paliv (ropa, zemní plyn, černé a hnědé uhlí), což ale nepokryje palivoenergetickou poptávku státu.

Dostatečné zásoby jsou však v oblasti nerudních a stavebních surovin, jejichž životnost dosahuje, při současné spotřebě, řádově desítek až stovek let.

Po ukončení těžby rud byla využitelnost zásob jednotlivých ložisek postupně přehodnocována a až na výjimky byla tato ložiska vyhodnocena jako nebilanční nebo dokonce vyřazena z bilance (veškeré Fe-rudy, Ni-rudy, Sb-rudy, Cu-rudy, většina polymetalických rud, rudy s obsahem lithia a germania a podstatná část rud cínu a wolframu). V současnosti jsou, kromě ložisek zlata, všechny ostatní rudy i kovy evidovány jen v kategorii nebilančních zásob. Avšak tato ložiska nebo odpady z jejich těžby a úpravy, mohou obsahovat, v rámci stále se rozvíjejících technologií, zajímavé prvky.

V České republice se v současnosti získávají ušlechtilé kovy pouze importem a zpracováním druhotných surovin.

Ve společnosti Kovohutě Příbram a.s. se vyrábějí stříbrné anody jako vedlejší produkt výroby olova. Mezi další firmy zpracovávající druhotné suroviny s obsahem ušlechtilých kovů patří například Safina, a.s. Vestec a další společnosti, které se zabývají výkupem dentálních kovů a slitin, elektronického odpadu, vyřazených autokatalyzátorů a podobně.

V poslední době je u nás také široce diskutována možnost využití primárních surovinových zdrojů **zlata a lithia.**

ČR má nemalé zásoby zlata (cca 400-500 tun ověřených zásob). Při použití moderních technologií hlubinné těžby a úpravy suroviny přímo v podzemí, kromě ložiska Mokrsko-západ, kde se zlato v surovině nachází ve velmi jemných částicích a těžilo by se povrchově, by byl vliv na životní prostředí minimální. Nevznikaly by ani žádné haldy, poněvadž by odpadní surovina zůstávala v podzemních prostorech.

V České republice je evidováno několik ložisek zlata (cca 15), jen část z nich však byla podrobena bližším průzkumům. Území kde by těžba zlata mohla v budoucnu eventuálně začít,

Ize rozdělit do několika geologických lokalit a to:

- Zlaté Hory – předpokládá se hlubinná těžba a úprava zlata v podzemí, především flotací nebo gravitačně (splavy), odhadované zásoby jsou 6-8 tun Au.
- Voltýřov - předpokládaná povrchová těžba, zásoby rudniny jsou okolo 1 miliónu tun s obsahem zlata 2,5 – 3 g/tunu.
- Mokrsko (západ)- s uvažovaným vytěžením 15 % celkových zásob povrchovou těžbou, zásoby jsou tvořeny 2 milióny tun rudniny s průměrným obsahem zlata 2,7 g/tunu.
- Roudný- zásoby 10 miliónů tun rudniny s obsahem zlata 2-3 g/tunu.
- Kašperské Hory- žilný typ ložiska s 200 000 t rudniny, obsah Au je v průměru 6 g/tunu.

Zájem o naše zlato projevila celá řada zahraničních těžebních a zpracovatelských společností. Těžba zlata je však v současnosti spíše otázkou politickou. Mnoho obcí, kterých by se těžba týkala, má obavy z negativního dopadu na životní prostředí.

V České republice v oblasti Krušných Hor se také nachází významný zdroj **lithia** (až 3 % světových zásob), po kterém v posledních letech s rozvojem elektroniky raketově roste poptávka. Jedním zdrojem jsou odkaliště po bývalé těžbě wolframu a cínu. Separace Li-slídy (cinvalditu) z odkaliště je poměrně jednoduchý proces a spočívá především v rozplavení písku a následné koncentraci tohoto minerálu na magnetických rozdělovačích, poněvadž slída z dané lokality obsahuje vyšší procento Fe.

Druhým zdrojem lithia jsou podzemní zásoby cinvalditu ($\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$), které by se musely dobývat hlubinnou těžbou. Na české straně Krušných hor se nachází přibližně dvě třetiny těchto zásob, zbytek leží na území Německa v okolí Altenbergu.

Úpravou vytěžené suroviny lze dosáhnout kovnatosti Li-koncentrátu 1,2-1,4 %. Lithium obsažené v lithné slídě je pak třeba převést na uhličitán lithný (Li_2CO_3) o vysoké čistotě, se kterým pak lze obchodovat. Uhličitán lithný lze z tohoto koncentrátu získat dvěma způsoby a to **spékáním** nebo **chemickým loužením**.

První metodou je koncentrát spékán za vysoké teploty (950°C) spolu s přísadami (CaSO_4 , CaO nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Spečenec je pak rozpouštěn ve vodě, kde je Li_2CO_3 a také Rb_2CO_3 , poněvadž koncentrát obsahuje také rubidium, vysrážen pomocí K_2CO_3 nebo Na_2CO_3 ze vzniklých rafinovaných síranových výluhů.

Druhou metodou je chemické loužení v minerálních kyselinách (H_2SO_4 nebo HCl), kdy se pak ze vzniklého výluhu oddělují sloučeniny Li a dalších kovů jako K, Fe, Al a jiné.

V případě zahájení těžby cinvalditu se předpokládá také úprava těžené suroviny za účelem získávání wolframu a cínu.

V současnosti je v popředí zájmu také získávání **manganu** ze starých zátěží po bývalé těžbě pyritu v 60. letech u Chvaletic na Pardubicku. Zájem projevila kanadská společnost Euro Magnese Inc., která v dané lokalitě provádí průzkum a do 4 let plánuje těžbu. V tělesech hald a odkališti se podle geologických průzkumů nachází až milion tun manganu. Těžba bude dle odhadu probíhat 25-30 let.

Ačkoliv je u nás v současnosti těžba **uranu** z důvodu jeho nízké ceny na trhu zastavena, jeho zásoby jsou stále významné. Česká republika také disponuje prověřenými technologiemi, znalostmi a odborníky v oblasti těžby a úpravy uranové rudy. Množství uranu lze získat také z průmyslových odpadních vod a zbytkových technologických roztoků v rámci prováděných sanačních a rekultivačních prací po jeho těžbě a úpravě. Prozkoumané avšak nebilanční zásoby sedimentárního typu se nacházejí v oblasti severočeské křídly na ložiscích Hamr pod Ralskem, Stráž pod Ralskem, Osečná-Kotel a Břevniště pod Ralskem, dále Hvězdov a Holičky. O využití těchto ložisek se neuvažuje a není ani pro to schválená žádná těžební technologie. Využití chemického loužení in situ je zcela nepřijatelné.

Hydrotermální typ ložiska uranové rudy se nachází v oblasti strážeckého moldanubika na Vysočině u obce Brzkov – Horní Věžnice. Ložisko je podobného genetického typu jako ložisko Rožná v Dolní Rožince.

Primární surovinové zdroje **stříbra** v České republice již patří minulosti. Největší průmyslový význam měly izomorfní příměsi stříbra v galenitu, popřípadě dalších sulfidech. Z Jáchymovaa z Příbrami pocházejí nejkrásnější agregáty ryzího Ag o hmotnosti až 30 kg. Naše stříbrné nerostné bohatství bylo v minulosti postupně vyčerpáno a vzhledem k uzavření českých rudných dolů se roční spotřeba stříbra, která je cca 125 tun, kryje dovozem.

Primární suroviny pro výrobu ušlechtilých kovů se dnes, jak už bylo řečeno, v ČR netěží. Jediným zdrojem zůstávají **druhotné suroviny**. Spotřeba a struktura spotřeby zlata a stříbra v průmyslové oblasti dosahuje v průběhu posledních let výraznějších změn. U elektronického průmyslu je předpokládán roční nárůst spotřeby zlata kolem 3% a u fotografického průmyslu byl pozorován největší nárůst spotřeby, která se v tomto odvětví pomalu blíží 1/3 z celkové spotřeby stříbra. Dá se předpokládat, že právě u fotografického průmyslu se tato spotřeba zastaví nebo sníží z důvodu digitalizace. U **platiny, paládia** a **rhodia** je zaznamenán významný vzestup celkové spotřeby. U platiny představuje nárůst cca 4%, u paládia 1,6% a u rhodia téměř 5% ročně.

V oblasti rudních surovin (železných i neželezných kovů) v dohledné budoucnosti prakticky neexistují perspektivy získávat surovinu z vlastních zdrojů a to z důvodů ekonomicky neefektivní těžby.

Území ČR je z pohledu rud geologicky poměrně podrobně prozkoumáno. Do budoucna sice nelze vyloučit nález malých rudních ložisek lokálního významu, nicméně limitujícím faktorem pro jejich otvírku budou chybějící investičně náročné úpravárenské kapacity a střety se zájmy ochrany životního prostředí. Veškerá potřeba železných i neželezných rud v ČR je tedy kryta dovozem nebo se získává z druhotných surovin.

Množství zásob výhradních ložisek rud, palivoenergetických surovin, nerudních a stavebních surovin jsou uvedena v tabulce 3.

Tabulka 3: Výhradní ložiska k 31.12.1998 - zásoby průmyslové a geologické

Surovina	Počet ložisek	Průmyslové zásoby	Geologické zásoby	Jednotka množství
Rudy celkem	80	32	161 045	kt
Rudy Fe	8	0	20 764	kt
Rudy Mn	3	0	138 801	kt
Ni - kov	0	0	0	t
Cu - kov	15	0	182	kt
Pb - kov	17	7	195	kt
Zn - kov	18	22	801	kt
Sn - kov	11	3 014	208 076	t
W - kov	18	0	93 948	t
Ag - kov	19	0	590	t
Au - kov	27	48 740	249 660	kg
Palivo – energetické suroviny celkem	201	3 738 617	23 742 423	kt
Uran - kov	13	21 219	139 528	t
Ropa	27	11 403	37 862	kt
Zemní plyn	59	1 706	20 889	mil. m ³
Uhlí černé	67	1 697 827	13 941 612	kt
Uhlí hnědé	62	2 027 660	9 741 936	kt
Vybrané nerudy a staveb. sur. celkem	1 360	8 791 134	22 423 837	kt
Fluorit-barytová surovina	8	0	10 234	kt
Fluorit	6	0	3 078	kt
Baryt	9	44	2 920	kt
Grafit	16	1 792	14 337	kt
Kaolín celkem	66	241 479	1 148 848	kt
Kaolín pro výrobu porcelánu	29	45 204	198 836	kt
Jíly celkem	113	209 143	1 035 854	kt
Bentonit	24	47 174	253 700	kt
Živce	30	35 668	81 913	kt
Písky sklářské a slévárenské	36	235 174	708 809	kt
Vápence celkem	108	2 157 842	6 160 101	kt
Vápence vysokoprocenní	27	670 513	1 705 246	kt
Sádovec	5	104 985	505 051	kt
Dekorační kámen	175	89 136	231 740	tis. m ³
Stavební kámen	342	1 136 409	2 376 271	tis. m ³
Štěrkopísek	219	1 050 366	2 349 188	tis. m ³
Cihlářská surovina	203	310 113	689 012	tis. m ³

2.3 Možnosti získávání kovů v budoucnosti

Potřeby kovů nebo jejich koncentrátů budou do budoucna záviset na strukturálních změnách v hutním a těžkém strojírenském průmyslu. Předpokladem pro výhodné získávání kovů v časovém horizontu 15-20 let je podpora aktivit vedoucích k využívání nerostných surovin z mořského dna. Pozornost byla především upřena na netradiční rudní zdroje — **hlubokomořské polymetalické konkrce (hrudky), železo-manganové kobaltem bohaté kůry ve formě oxidů, hydroxidů a křemičitanů a masivní sulfidické rudy**, které mají vysoké obsahy neželezných kovů - **manganu, mědi, niklu, zinku** ale i strategických kovů — **kobaltu a molybdenu** (obrázek 1). V důsledku slibných výsledků renomovaných institucí a ústavů zúčastněných na regionálním geologicko-fyzikálním průzkumu vybraných oblastí světových oceánů byla potvrzena existence rozsáhlých akumulací využitelných nerostných zdrojů, především polymetalických konkrací.

Přestože se polymetalické konkrce vyskytují na mnoha místech dna světových moří, rozsáhlé akumulace odpovídající jejich průmyslovému využití byly zjištěny pouze na několika lokalitách, především v **oblasti Tichého oceánu**.

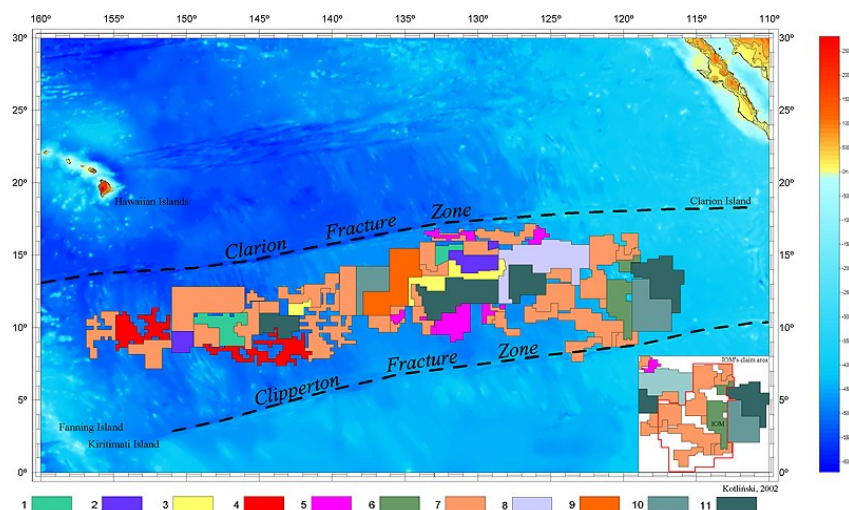
Největší plošnou ekonomicky využitelnou akumulací konkrací na oceánském dně, v hloubkách **3800—4800 m**, tvoří pás východně-západního směru, uvnitř zlomového pásma **Clarion-Clipperton (CCZ)** v subtropické části severního Pacifiku (obrázek 2). Celková rozloha zabírá 9 milionů km² s odhadovaným množstvím zásob v miliardách tun této svým složením unikátní suroviny, která nemá ekvivalent na kontinentálních ložiscích. Hlavními kovy jsou především **železo, mangan, měď, kobalt a nikl**. Mezi doprovodné kovy pak patří **zinek, molybden a skupina vzácných zemin-lanthanoidy**. V konkracích se navíc vyskytuje dalších přibližně 50 prvků Mendělejevovy tabulky.



Obrázek 1: Tektonická zóna Clarion-Clipperton (1 Japonsko, 2 Francie, 3 Rusko, 4 Čína, 5 Korea, 6 IOM, 7 ISA, 8 OMA, 9 OMI-1, 10 OMI - 2, 11 LMS)

V této oblasti začaly hlubokomořský průzkum nově vzniklá účelová společenství — konsorcia (OMA - Ocean Mining Associates, OMI - Ocean Management Inc., Lockheed Martin Systems Inc. a další), v nichž mají kapitálové podíly americké a západoevropské firmy a rovněž průkopnickí investoři, jejichž aktivity jsou dotovány ze státních rozpočtů a jsou zastoupeny vládními organizacemi. Mezi ně patří **Japonsko** (MMAJ); **Francie** (Genomod—Ifremer); **Jižní Korea** (KORDI); **Čína** (COMRA); **Německo, Rusko a východoevropské státy** (Česká republika, Slovensko, Polsko, Bulharsko, Rusko, ale také Kuba) sdružené do mezinárodní organizace **Interoceanmetal (IOM)**. IOM bylo založeno v roce 1987 a bývalé Československo se stalo zakládajícím členem a zároveň **jediným vnitrozemským státem na světě**, který se aktivně podílel na hlubokomořském průzkumu nerostného bohatství oceánů. Sídlem IOM je polské přístavní město Štětín.

Pro úplnost je třeba zmínit ještě dalšího průkopnického investora - **Indii**, která však směřuje své zájmy mimo hlavní oblast výzkumu hlubokomořských koncentrací. Německo v minulosti provádělo průzkum v Peruánském bazénu v jižním Pacifiku a v roce 2005 požádalo za náhradu o přidělení území v oblasti CCZ, zatímco Indie požádala o přidělení území v rámci **další významné akumulace hlubokomořských koncentrací v centrální oblasti Indického oceánu**.

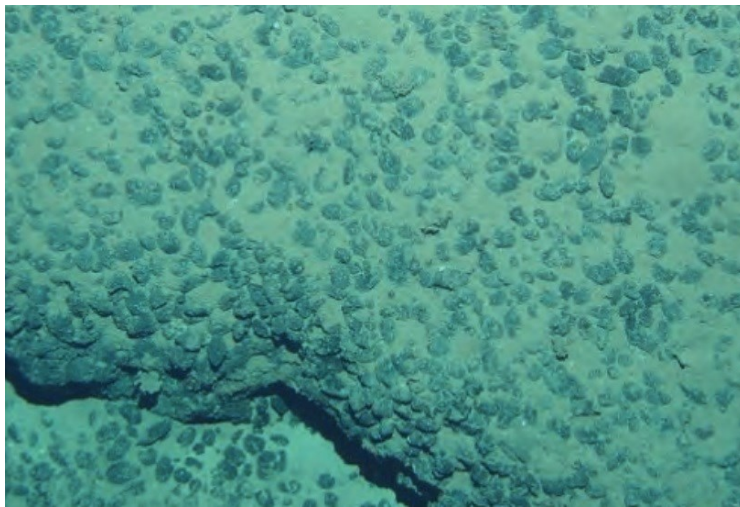


Obrázek 2: Mapa území Clarion-Clipperton (CCZ)

Konkrece jsou většinou složeny z jader kolem něhož jsou soustředné vrstvy hydroxidů a oxidů železa a manganu (obrázek 3). Jádro může být složeno z vulkanoklastického částic, lithifikovaného sedimentu, bioklastů nebo fragmentů starších koncentrací. Konkrece lze rozdělit podle genetického původu na hydrogenetické, diagenetické a hydrogeneticko-diagenetické. Nejběžnější barva je hnědá až černá, Mohsova tvrdost 2 až 3. Konkrece se liší velikostí, od malých částic až po velké pelety o průměru větším než 20 centimetrů. Většina koncentrací v průzkumné oblasti IOM se pohybuje mezi 2 a 8 cm v průměru. Polymetalické konkrce se nacházejí na rozhraní sediment-voda nebo jsou obsaženy v sedimentu (obrázek 4).



Obrázek 3: Řez konkréci



Obrázek 4: Polymetalické konkrerce na mořském dně

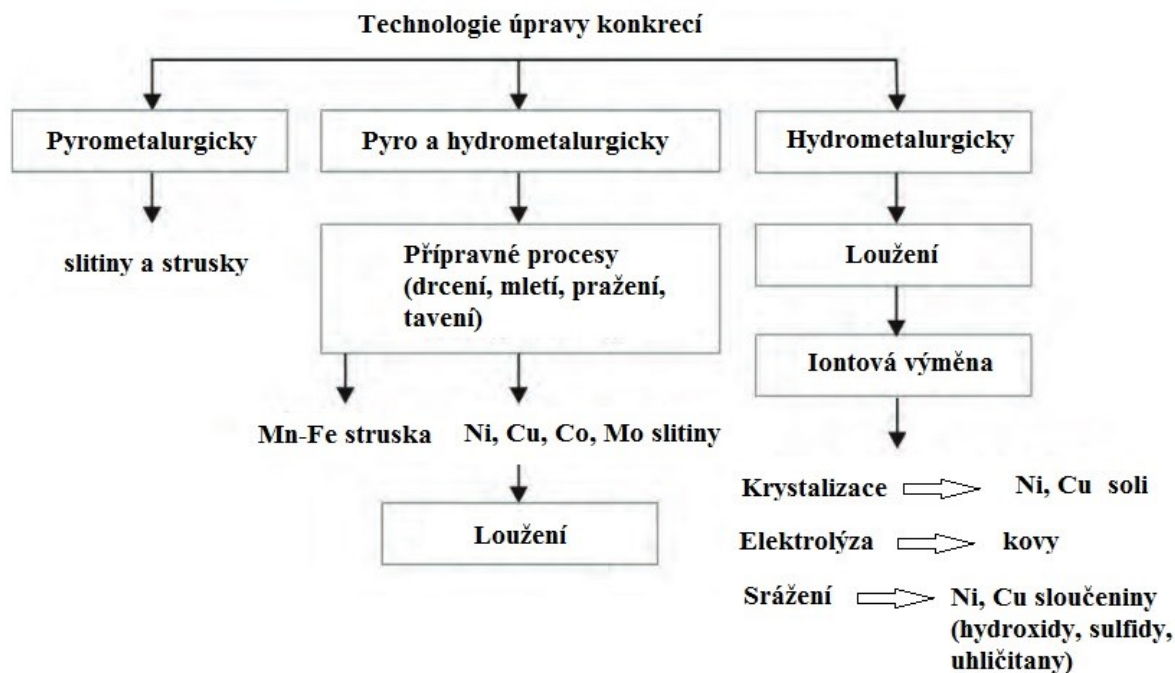
Základním právem ČR, jako podílníka IOM, je její přístup k nerostným surovinám na vyhrazeném průzkumném území na dně Tichého oceánu. Průzkumné území stanovil pro IOM **Mezinárodní mořský úřad (ISA)** v roce 1992. ISA řídí průzkumné a těžební aktivity, spojené s využíváním nerostných zdrojů na mořském dně. V květnu 2009 bylo v dané oblasti provedeno geoakustické profilování sonarem, foto-tele profilování (snímkování dna) a vzorkování konkréci pomocí vlečné sítě.

Jako člen ISA je ČR povinna přijmout vnitřní právní předpis respektující mezinárodněprávní zásady využívání nerostných zdrojů z mořského dna. Výše podílu jednotlivých členských zemí IOM vychází z jejich ročních vkladů, které pro ČR činí od roku založení IOM (1987) 136 mil.Kč. K tomu je nutno přiřadit i hodnotu „know-how“ získanou v průběhu expedic do oblasti svého průzkumného území. Tato hodnota dosud není určena. Stát po privatizaci svého podílu přestane poskytovat příspěvky na chod IOM, ponechá si však možnost usměrňovat aktivity soukromých podnikatelských subjektů v souladu s mezinárodním právem.

2.3.1 Metody úpravy polymetalických konkréci

Polymetalické konkrerce vykazují velkou podobnost lateritickým typům rud, z tohoto důvodu byly také pro úpravu konkréci zkoušeny metody úpravy lateritů. Při získávání Ni, Co, Cu, Zn

a Mo je však u konkrací velkou překážkou vysoký obsah železa a manganu. Základní metody úpravy polymetalických konkrací jsou znázorněny na obrázku 5.



Obrázek 5: Technologie úpravy polymetalických konkrací

Mezi pyrometalurgické metody patří procesy probíhající za vysokých teplot (chloridační, sulfatační, redukční pražení, tavení), které jsou pak následovány hydrometalurgickými procesy.

Hydrometalurgické procesy spočívají v loužení suroviny v kyselině sírové či chlorovodíkové nebo v zásaditém amoniaku. Následně jsou rozpuštěné kovy, po filtraci výluhu, vysráženy na elementární kovy nebo jejich sloučeniny.



Shrnutí

V této kapitole byla popsána současná situace výroby neželezných kovů v Evropské unii a České republice. Ačkoliv jsou zdroje neželezných kovů v EU omezené, disponuje unie velkými výrobními a zpracovatelskými závody na výrobu a zpracování Cu, Al, ušlechtilých kovů, těžkotavitelných kovů, Ni, Co, alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Suroviny jsou z velké části dováženy v podobě koncentrátů z mimoevropských zemí a zároveň je zpracováván kovový a kovonosný odpad v rámci recyklace.



Důležité

Důležité: V České republice se v současnosti získávají kovy pouze importem a zpracováním druhotných surovin.



Kontrolní otázky

- Které kovy jsou v současnosti v ČR těženy?
- Které prvky patří mezi 14 kritických v rámci EU?
- Uvažuje se o těžbě některých kovů v ČR v blízké budoucnosti?
- Co jsou to hlubokomořské polymetalické конкреce?



Použitá literatura

Ministerstvo průmyslu a obchodu: Nová Surovinová politika v oblasti nerostných surovin a jejich zdrojů - MPO 2017 [online]. 2017 [cit. 2018-08-17].

Interoceanmetal Joint Organization [online]. Štětín, 2017 [cit. 2018-08-17].

Kovohutě Příbram [online]. [cit. 2018-08-17]. Dostupné z: <http://www.kovopb.cz/>

ZÁVADA, Jaroslav a Tomáš BOUCHAL. *Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010, 99 s. ISBN 978-80-248-2356-0.

Česká geologická služba [online]. [cit. 2018-08-17]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/extranet/sgs/nerostne-suroviny/surovinova-politika/kriticke-suroviny-cz2014.pdf>

Těžba manganu u Chvaletic je opět téma. Vesnice chtějí záruky klidu. *Idnes.cz* [online]. 2018 [cit. 2018-08-28].

3 Předúprava suroviny



Cíle kapitoly

Cílem této kapitoly je objasnit studentům OHÚS základní postupy při přípravě suroviny před chemickým nebo biochemickým loužením.



Stručný obsah kapitoly

Přípravné procesy, mechanická aktivace, drcení, mletí, třídění, pražení.



Získáte

- Přehled o základních postupech zpracování vytěžené suroviny nebo sekundární suroviny před loužením.



Budete umět

- Definovat hlavní postupy přípravných procesů, kam patří mechanická aktivace suroviny, třídění a pyrometalurgické postupy (pražení).



Čas

Ke studiu této kapitoly budete potřebovat asi 1,5 hodiny.

Nerostné suroviny, v našem případě rudy, se těží jen zřídka v takové formě, aby se mohly bezprostředně zpracovat. S užitným nerostem se vytěží i značné množství průvodních jalových nerostů a hornin, které je třeba od sebe navzájem oddělit. Některé druhy vytěžené nerostné suroviny jsou zase z hlediska kvalitativního složení dostatečně bohaté na užitkové minerály, avšak dalšímu zpracování nevyhovuje velikost zrna. Souhrn všech procesů, kdy je vytěžená rudná surovina převáděna do metalurgicky zpracovatelné formy nebo formy schopné odbytu se nazývá **úprava rud** nebo úpravnictví. Úpravou rudných surovin se získávají cenné složky v podobě vysokoprocentních koncentrátů vhodných pro následný

odbyt. Jedním z úpravnických postupů zpracování rud je **chemická úprava** nebo-li **chemické loužení**. Úpravnické technologické postupy, za účelem získávání kovů, mohou být vztaženy i na druhotné suroviny, jakými jsou kovoносné odpady, elektroodpad apod.

Pro chemickou úpravu suroviny je charakteristické dlouhotrvající působení chemického činidla až do úplného rozpuštění a vyloužení užitečné složky - kovu, při čemž základní odpadní (jalová) látka suroviny zůstává nezměněná. V některých případech je cílem vyloužit nečistoty z koncentráta a zvýšit tak koncentraci užitečné složky - kvalitu koncentráta. K tomu, aby mohly být rudy chemicky zpracovávány, musí být většinou v předúpraveném stavu. Předúprava zahrnuje otevření rudy – **drcení** a **mletí** a někdy i předběžnou **chemicko-fyzikální úpravu** spojenou s odstraněním specifických nečistot (viz. **přípravné procesy**), kam patří:

- a) pražení rudy
- b) specifická chemická úprava, kterou se **převodou užitečné složky do rozpustné formy** nebo formy, při které se zabrání velké spotřebě loužicího roztoku.

K základním procesům chemických metod úpravy (add b) patří:

- a) loužení, při kterém se užitečné složky rudy selektivně rozpouštějí vhodným činidlem
- b) dělení výluhu od tuhého zbytku odpadu, a to usazováním, zahušťováním, filtrací, promýváním a čířením
- c) příprava výluhu na srážení užitečné složky (kovu) selektivní extrakcí nebo pomocí iontoměničů
- d) srážení užitečné složky (kovu) z roztoku cementací, elektrolýzou, krystalizací, hydrolýzou a dalšími metodami
- e) zpracování sraženiny filtrací, sušením
- f) recirkulace loužicího roztoku po jeho regeneraci do stavu vhodného na opětovné použití pro loužení

Volba vhodného přípravného postupu si vyžaduje dokonalé informace o chemickém a mineralogickém složení rudy, znalost složení základních minerálů rudy a způsob jejich vzájemné vazby. **Podmínkou loužení užitečné složky je alespoň její částečné otevření, které se zabezpečí přiměřeným drcením a mletím.** V některých případech je před chemickým zpracováním rudy potřebná její předkoncentrace některou z běžných úpravnických metod rozdělování.

3.1 Pražení rud

Pražení je přípravný pyrometalurgický proces před hydrometalurgickým zpracováním. Metoda přímého loužení je možná jen při některých oxidech, uhličitanech, síranech nebo

ryzích kovech. Už jednoduché sulfidy se těžko louží. Špatně se louží také křemičitany a chemicky stálé oxidy.

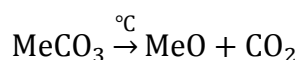
Do lehce loužitelné formy se minerály převádějí většinou vhodným pražicím postupem, který má za úkol převést těžko loužitelné sloučeniny na sloučeniny rozpustné ve vodě nebo v jiném rozpouštědle, případně přeměnit nežádoucí složky na nerozpustné látky a zabránit tak znečištění výluhu. Pražení se také používá k **aglomeraci** (spojování) částic koncentrátu po flotaci do agregátů vhodných ke zpracování například v šachtových pecích.

3.1.1 Typy pražení

Z hlediska probíhajících chemických reakcí lze pražicí postupy rozdělit do několika skupin, a to na **termický rozklad**, **oxidační pražení**, **sulfatační pražení**, **chloridační pražení** a **redukční pražení**.

- **Termický rozklad (kalcinace)** - od ostatních pražicích postupů se odlišuje tím, že pro průběh reakce není potřebná plynná fáze.

Příkladem je rozklad uhličitánů:

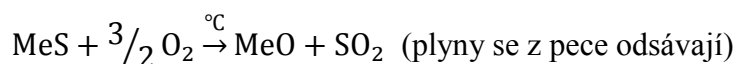


Kde **Me** je ion kovu.

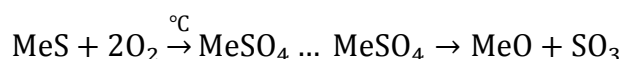
Například *smithsonit* (ZnCO_3) se před loužením **kalcinuje**, protože vzniklý ZnO je v procese loužení reaktivnější.

V některých případech nemusí termický rozklad způsobit změnu chemického složení vsázky, jeho účelem může být pouze narušení krystalické mřížky minerálu s případným následujícím prudkým ochlazením – **dekrepitace** (např. ZnO_2).

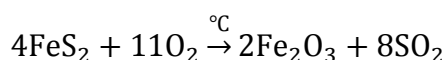
- **Oxidační pražení** - pro chemickou úpravu je to mimořádně významný proces. Tímto postupem se sulfidy a kovy přemění za přístupu vzduchu na oxidy. Při oxidačním pražení se síra S^{2-} nahrazuje kyslíkem O^{2-} . Vznikají nové sloučeniny rozpustné ve vodě nebo v kyselinách. Teplota pražení je 600 °C a více. Oxidační pražení se používá před loužením v kyselém prostředí. Průběh oxidace sulfidů charakterizují rovnice:

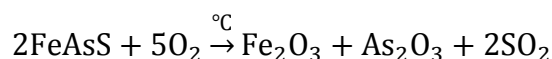


nebo



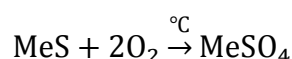
reakce oxidace sulfidů jsou exotermické, to znamená, že se při těchto reakcích uvolňuje teplo a může se dosáhnout zápalné teploty, při které pak proces probíhá samovolně. Jako příklad je možno uvést oxidaci pyritu nebo arzenopyritu.



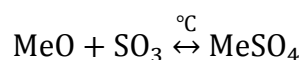
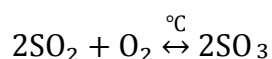


Oxidační reakce je závislá na vysoké teplotě (okolo 700 °C), kdy se pak udržuje v chodu vlastním uvolněným teplem. Uvolněný oxid siřičitý (SO₂) se používá k výrobě kyseliny sírové (H₂SO₄).

- **Sulfatační pražení** je pražení, při kterém se sulfidy přeměňují na daleko rozpustnější sírany. Je třeba dbát na to, aby proběhla oxidační reakce:



Výše uvedená rovnice popisuje proces sulfatačního pražení zjednodušeně. Ve skutečnosti je vznik síranů složitější a probíhá dle následujících rovnic:



Vznikající oxid sírový (SO₃) oxidací oxidu siřičitého (SO₂) katalyzují oxidy železa. Nižší teplota v peci podporuje průběh reakce zleva doprava a tím vznik SO₃. Při vyšších teplotách se SO₃ rozkládá opět na SO₂. Aby probíhalo sulfatační pražení co nejúčinněji, musí plyny v peci obsahovat co nejvíce oxidu sírového. To lze docílit pomalým přiváděním vzduchu a odváděním vzniklých spalin z pece.

Nesmí však nastat následný rozklad vzniklého síranu, proto se teplota pražení udržuje na teplotě nižší než 600 °C. Pro počáteční fázi oxidace má podstatný význam zápalná teplota sulfidu kovu. Zápalné teploty některých sulfidů podle Plaksina a Juchtanova jsou uvedeny v tabulce 4:

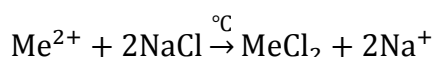
Tabulka 4: Zápalné teploty některých sulfidů

Minerál	Zápalná teplota (°C) při zrnitosech (mm)		
	-0,1	0,1 – 0,2	+0,2
Antimonit - Sb ₂ S ₃	290	-	340
Pyrit - FeS ₂	325	405	472
Galenit - PbS	554	-	847
Sfalerit – ZnS	647	-	810

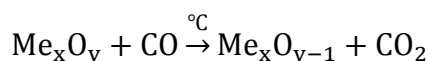
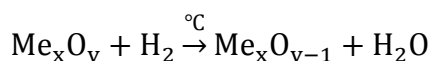
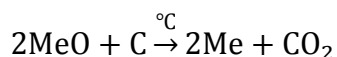
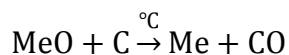
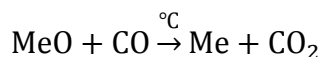
Jako příklad sulfatačního pražení můžeme uvést **získávání Ni** z pentlandit-pyrhotinové rudy, **pražení chalkopyritu** (CuFeS_2) při teplotě $650\text{ }^\circ\text{C}$ a převedení sulfidové sloučeniny mědi na rozpustnou síranovou formu nebo **selektivní sulfatační pražení komplexních sulfidických rud** obsahujících *pyrit*, *sfalerit*, *galenit* a sulfidy mědi na rozpustné sírany ZnSO_4 a CuSO_4 .



- **Chloridační pražení** spočívá na reakci mezi chloridy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a oxidy nebo sulfidy kovů **při zvýšené teplotě v oxidační atmosféře**. Využívá se tak vysoká aktivita chlóru vůči kovům, jejich oxidům nebo jiným sloučeninám, v důsledku kterých vznikají chloridy. Principiální reakce:



- **Redukční pražení** je typické před zpracováním oxidických rud s obsahem Ni a Co, popřípadě dalších kovů, hydrometalurgickým postupem - loužením v roztoku $\text{NH}_3^+ + \text{CO}_2$. Tento typ pražení může být vhodný i ke zpracování hlubokomořských konkrecí, které mají podobné složení. Cílem pražení je selektivní redukce oxidů žádaných neželezných kovů, přičemž železo (nebo mangan v konkrecích) zůstává v oxidické formě. Surovina je nejčastěji redukována buď **uhlíkem**, nebo technicky použitelnými **plynnými redukovadly** (CO , H_2). Účelem redukčního pražení je tedy převedení oxidů kovů na nižší oxidy nebo na čistý kov. Redukce na nižší oxid má význam jen tehdy, když je tento oxid lépe rozpustný v loužicím roztoku.



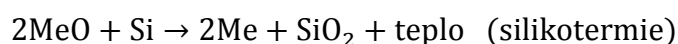
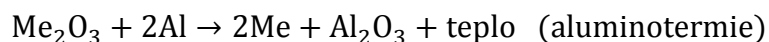
Rychlost redukce oxidů závisí na:

- a) charakteru vsázkové suroviny (mineralogické složení, fyzikální vlastnosti -kusovost, stupeň pórovitosti rudy, atd.)
- b) teplotě procesu
- c) složení redukčních plynů
- d) rychlosti průniku plynného redukovadla procházejícího vsázkou

Redukční procesy výroby kovů a jejich slitin za použití pevných redukčních činidel probíhají za vysokých teplot.

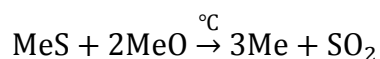
- **Segregační pražení** je kombinací pražení chloridačního a redukčního při teplotě 800 – 1000 °C. Do vsázky je přidán chlorid v rozmezí 0,5 – 10 % a uhlík v rozmezí 1 – 5 %. Tento typ pražení se používá nejčastěji při úpravě některých chudých Cu a Ni rud nebo surovin.

Ačkoliv je uhlík velmi silné redukční činidlo, vytváří za vysokých teplot s některými kovy také nežádoucí karbidy. Z tohoto důvodu se v metalurgii někdy k redukci oxidů kovů používají kovy s větší afinitou ke kyslíku, než má redukovaný kov (Al, Si, Mg a další). Tento způsob redukce se nazývá **metalotermie**

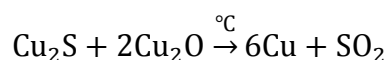


Množství tepla uvolněného při metalotermických reakcích je tak velké, že se roztaví i těžko tavitelné kovy.

Další možností redukce kovů je tzv. **reakční tavení**, jehož principem je reakce mezi sulfidy a oxidy stejných nebo rozdílných kovů. Výchozím produktem je pak redukovaný kov.



Následující rovnice popisuje výrobu Cu tavením kamínku.



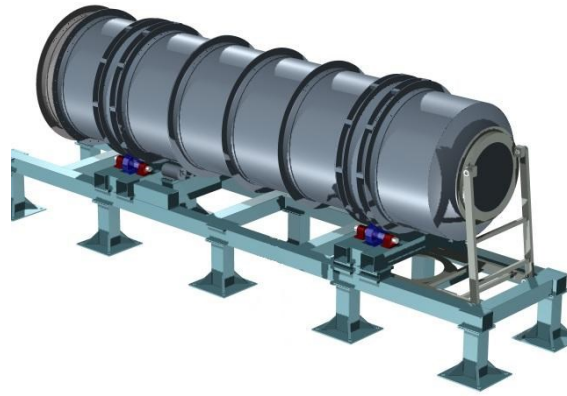
3.1.2 Pražící pece

V této kapitole jsou popsány jen vybrané druhy pražících pecí, které se používají při úpravě rud před dalším zpracováním.

Šachtové pece v běžném vyhotovení se v rámci přípravy chemické úpravy rud málo využívají, protože vyžadují hrubozrnou vsázku. Na chloridační pražení se používají upravené šachtové pece použitelné na pražení peletizovaných koncentrátů.

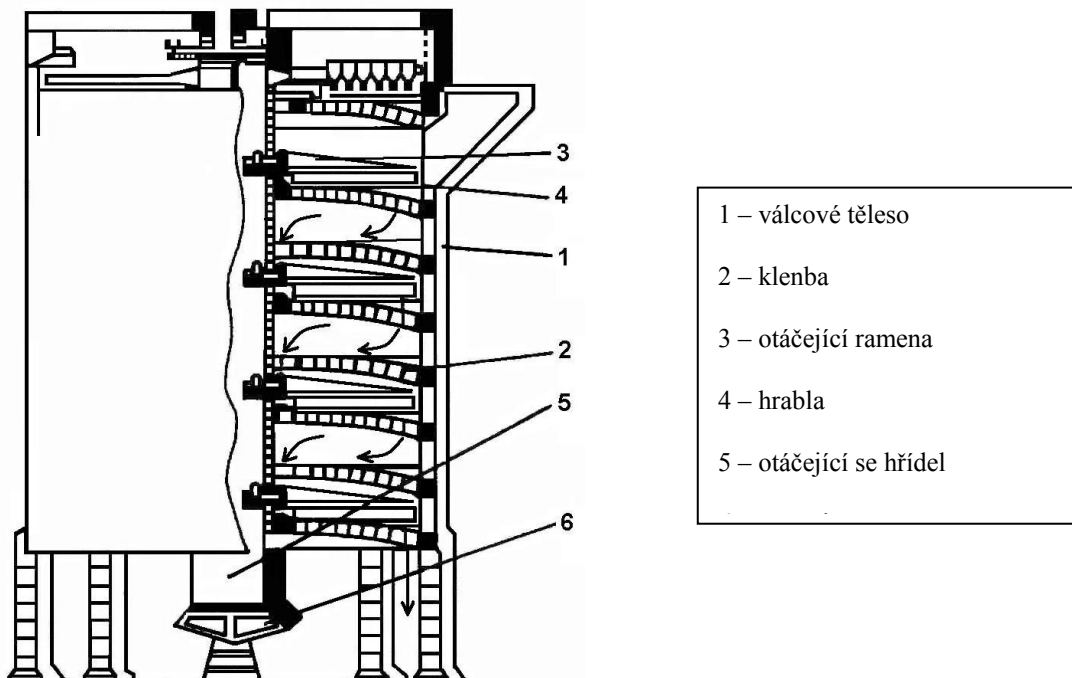
Rotační pece se v chemické úpravě také málo využívají, a to při relativně hrubozrné vsázce. Jejich použití je omezené pro některé postupy redukčního pražení, při kterých vsázka částečně slinula, dále tam, kde je třeba pracovat při teplotách nad 1000°C a pro spékací procesy. Hlavními příklady je výroba oxidu zinečnatého ve Waelzově peci (typ rotační pece), výroba výpražku pro výrobu feroniklu, kalcinace hydroxidu hlinitého a kalcinace hydroxidu hořečnatého.

Jinými aplikacemi jsou předúpravy rozličných surovin při vysokých teplotách, spalování fotografického filmu a foto-papíru nebo vysoušení koncentrátů a směsí materiálu při nízkých teplotách. Rotační pec je zobrazena na obrázku 6.



Obrázek 6: Rotační pec

Etážové pece mají tvar svislého válce, který je uvnitř předělený vyzděnými klenbami na více etáží, kterých počet je podle velikosti pece a potřebného času pražení 4 až 14. Ve velkých pecích je celková užitečná plocha etáží až 500 m². Hrabla jsou natočená tak, že střídavě shrnují pražený materiál k obvodovým nebo centrálním otvorům etáží, kterými materiál přepadne na nižší etáž. Tak vsázka postupuje od nejvyšší etáže směrem dolů dle šipek. Teplota jednotlivých pater pece je regulovatelná a na určitých hodnotách se udržuje vhodným uspořádáním průtoku horkých plynů a hořáky umístěnými na každé etáži pece. Schéma etážové pece je znázorněno na obrázku 7.

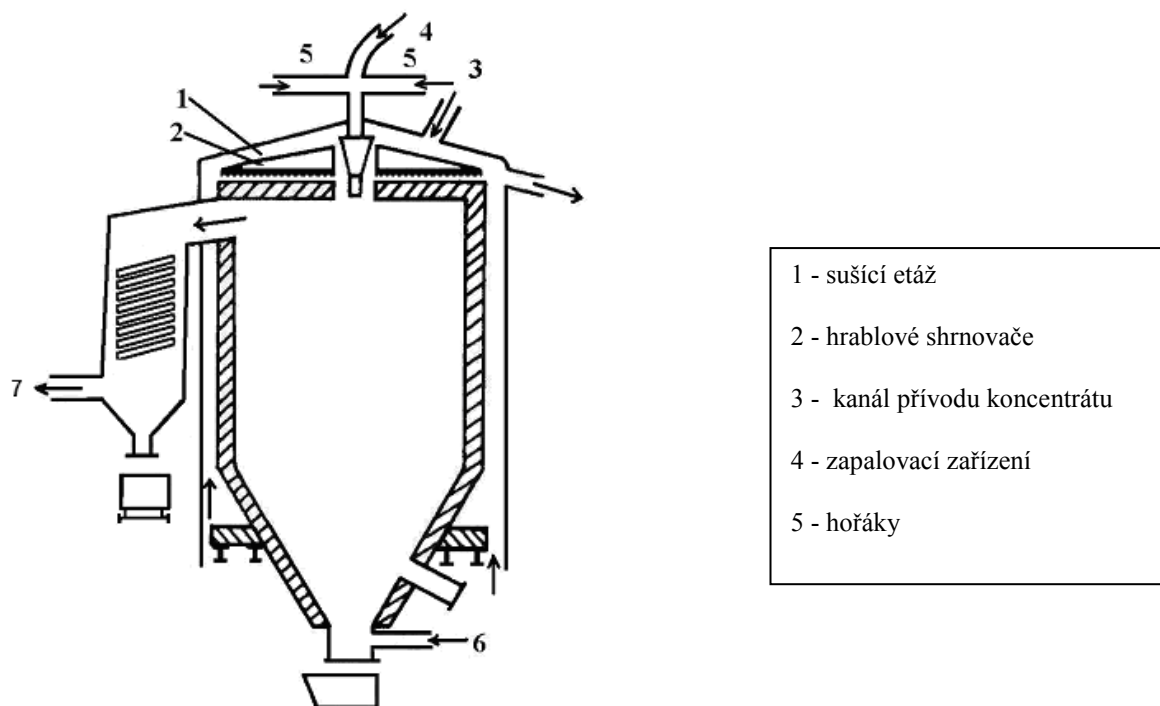


Obrázek 7: Etážová pec

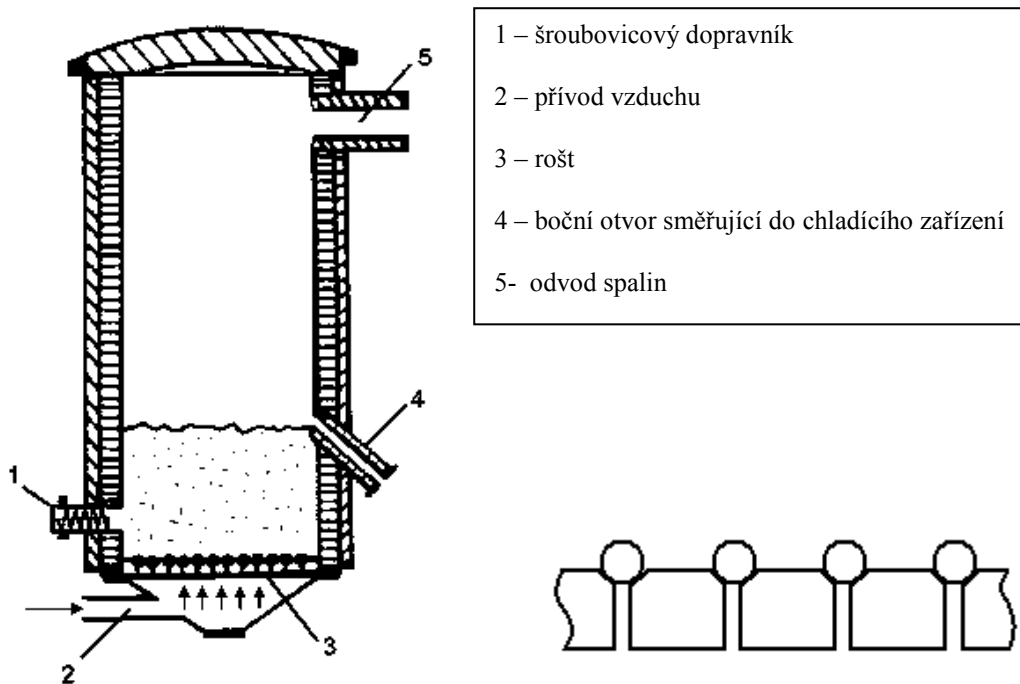
Fluidní pece jsou určené pro pražení ve vznosu a používají se jen pro tepelné samonosné exotermické reakce - prakticky jen na oxidační pražení. Příkladem pece tohoto druhu je Nicolsova-Freemanova pražicí pec (obrázek 8).

Pece na pražení ve vířivé (fluidní) vrstvě jsou charakteristické tím, že částice umístěné na pórovité desce, kterou protéká proud plynu, získávají při určitých rychlostech plynu specifické fyzikální vlastnosti. Vrstva prachových částic podstatně zvětší svůj objem a chová se v určitém smyslu jako proudící kapalina. Tento jev zanikne, klesne-li rychlost proudění plynu pod určitou hranici rychlosti označovanou jako *fluidizační práh*. Pokud rychlost proudění plynu překročí určitou maximální hranici fluidizace, plyn strhává částičky materiálu a vynáší je ven z reaktoru. Při fluidizačním stavu jsou částice hmoty v dokonalém styku s použitým nosným plynem. Na obrázku 9 je zobrazeno jednoduché schéma fluidní pece.

Rošt fluidní pece (obrázek 10) je děrovaná plošina, vrchní část vzduchových trysek přechází do kuželovitých výpustí, do kterých zapadají žáruvzdorné kuličky fungující jako spalný uzávěr trysek. Nevýhodou těchto pecí je potřeba pedsušovat koncentráty před jejich vsázením do pece.



Obrázek 8: Nicolsova-Freemanova pec na pražení ve vznosu



Obrázek 9: Fluidní pec

Obrázek 10: Schéma roštu ve fluidní peci

Tuto nevýhodu odstranila konstrukce fluidních pecí Dorr, do kterých se vstříkuje materiál ve formě rmutu s obsahem 50 % tuhých částic. Výhodou těchto pecí je, že koncentráty není třeba filtrovat a do pece se vstříkují přímo ze zahušťovačů.

Fluidní pece jsou zvláště vhodné, když se vyžaduje dobrá regulace teploty například pro sulfatační pražení a dokonalé pražení Zn koncentrátů, stejně jako při kalcinaci oxidu hlinitého. Při pražení se dosahuje teplot 900-1000 °C. Pro laboratorní účely slouží k pražení muflové pece (obrázek 11).



Obrázek 11: Muflová pec LAC při teplotě 1000 °C



Shrnutí

V této kapitole byly popsány hlavní postupy přípravných procesů úpravy suroviny před chemickým nebo biochemickým loužením, kam patří mechanická aktivace (drcení, mletí), třídění a dále pyrometalurgické postupy, kdy byly popsány jednotlivé typy pražení a pražicí pece.



Důležité

Důležité: Pro účinné chemické loužení je důležitý především kontakt rozpouštědla s užitkovou složkou, rozpustnost užitkové složky a její měrný povrch.



Kontrolní otázky

- Co jsou to přípravné procesy?
- Proč se surovina před loužením drtí a mele?
- Vyjmenujte a popište jednotlivé typy pražení a vysvětlete jejich význam.
- Vyjmenujte a popište jednotlivé typy pecí určených pro pražení suroviny.



Použitá literatura

BERÁNEK, M., ŠEBKOVÁ, J. PEDLÍK, M.: *Technologie kovových materiálů*. Praha: SNTL, 1984, 333s.

ŠPALDON F.: *Úprava nerostných surovin*. Alfa, Bratislava, 1983

ŠTOFKO M., ŠTOFKOVÁ M.: *Neželezné kovy*. Monografie, Košice 2000, ISBN 80-7099-527-0

ZÁVADA, Jaroslav a Tomáš BOUCHAL. *Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010, 99 s. ISBN 978-80-248-2356-0.

4 Loužení



Cíle kapitoly

Cílem této kapitoly je objasnit studentům OHÚS proces chemického nebo biochemického loužení suroviny, základní pojmy a druhy loužicích procesů.



Stručný obsah kapitoly

Loužení, faktory ovlivňující rychlost rozpouštění, typy rozpouštění.



Získáte

Základní znalosti o chemickém rozpouštění užitkové složky a jeho principu.



Budete umět

- Dokážete definovat loužení a jeho význam
- Získáte přehled o základních typech rozpouštěcích procesů
- Dokážete posoudit vliv hlavních faktorů a prostředí na rychlost rozpouštění



Čas

Ke studiu této kapitoly budete potřebovat asi 1,5 hodiny.

Loužení je selektivní získávání jedné nebo více složek z tuhého substrátu do kapalného výluhu. Z fyzikálně-chemického hlediska je to heterogenní proces, kterého se zúčastňují nejméně dvě fáze: tuhá (s) a kapalná (l).

4.1 Fyzikální a fyzikálně-chemické faktory loužení

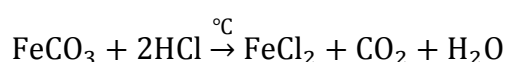
Loužení je selektivní získávání jedné nebo více složek z tuhého substrátu do kapalného výluhu. Z fyzikálně-chemického hlediska je to heterogenní proces, kterého se zúčastňují

nejméně dvě fáze: tuhá (s) a kapalná (l).

Užitková složka se do roztoku může převést:

- a) rozpadem organizovaného tuhého skupenství rozpouštěné látky účinkem rozpouštědla – při tomto procesu se chemická podstata složek roztoku nemění,
- b) substituční chemickou reakcí základních stavebních částic tuhé fáze s ionty roztoku kyselin, zásad nebo solí za vzniku nové sloučeniny rozpustné ve vodě.

Příkladem substituční chemické reakce může být loužení *sideritu* kyselinou chlorovodíkovou:



Volba způsobu a podmínek převodu užitkové složky z tuhé do kapalné fáze předpokládá poznání základních informací o dynamice a kinetice procesu. Při rozpouštění tuhé látky se rozpadá tuhé skupenství materiálu za vzniku homogenní kapalné směsi s nižším stupněm uspořádanosti. **Aby se rozpouštěla tuhá látka v kapalném rozpouštědle, je třeba narušit síly, které udržují částice v tuhém skupenství. Při rozpouštění iontových krystalů ve vodě je třeba dodat energii na přerušování kohezních sil tuhé fáze na uvolnění jednotlivých iontů ze struktury.** Tato energie se rovná vazebné energii krystalové mřížky a její teoretickou hodnotu je možné určit výpočtem.

Interakce částic rozpouštěné látky s molekulami rozpouštědla se nazývá **solvatace**, pokud je rozpouštědlem voda, jedná se o **hydrataci**.

Rozpustnost látky v daném rozpouštědle je jednoznačně určena teplotou, tlakem a koncentrací jiných látek přítomných v roztoku. Rozpustnost tedy můžeme ovlivňovat změnou teploty nebo přidávkem dalších složek.

Pokud je rozpouštění tuhých látek v kapalinách endotermický děj, zvyšování teploty má jednoznačně příznivý vliv na rozpustnost. Proto se některé těžko rozpustné látky musí loužit za zvýšené teploty.

4.2 Kinetika procesu rozpouštění

Rychlost rozpouštění lehce rozpustných minerálů a jiných tuhých látek se většinou neurčuje rychlostí průběhu chemické reakce na hranici tuhé fáze – kapalina, nýbrž rychlostí **difuzních procesů**. Na povrchu se vytvoří vrstvička, jejíž koncentrace se rovná koncentraci nasyceného roztoku. Přes tuto vrstvičku probíhá difuze rozpustných látek. Rychlost průběhu difuze určuje rychlost celého procesu. Transportní procesy v kapalinách a plynech jsou **difuze a konvekce**.

Difuze je založená na tepelném molekulárním pohybu. Konvekce spočívá na makroskopických pohybech jako jsou turbulence a laminární proudění. V obou případech musí existovat koncentrační spád, aby nastala látková výměna. Difuze je možná jen v neturbulentním prostředí. Přejít z roztoku k minerálnímu povrchu, jako i

přechod produktů reakce do celé masy roztoku, probíhá cestou konvekce a na hranici s minerálem probíhá účinkem tepelné molekulární difuze. Během rozpouštění tuhé látky ubývá při jejím povrchu rozpouštědlo, které se spotřebuje na rozpuštění vyloužené složky ve vrstvě, která přiléhá k částicím látky, ale také působením na jiné přítomné částice zpracovávané rudy. Matematická závislost (experimentálně ověřená) byla objevena v polovině minulého století (obrázek 12).

Množství látky dQ (rozpouštědlo) difundující za jednotku času dt válcem s příčným průřezem S při gradientu koncentrace dc/dx , přičemž gradient dc/dx znamená, že v příčném řezu se souřadnicí x se koncentrace rovná c a v příčném řezu $x+dx$ se rovná $c+dc$. Fick vyjádřil celý průběh rovnicí:

$$dQ = \frac{-DSdc}{dxdt}$$

V rovnici pojmenované **Fickův zákon difuze** je součinitel difuze D a jeho hodnota je vyjádřena:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{3} \pi \eta d$$

R – plynová konstanta (8,314)

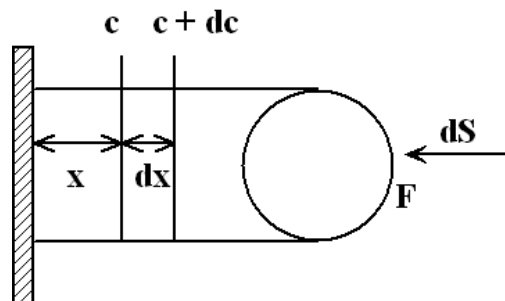
T – absolutní teplota (K)

N_A – Avogadrovo číslo ($6,02 \cdot 10^{23}$)

η – viskozita rozpouštědla (Pa·s)

d – průměr částic difundované látky (m)

Znaménko mínus ve Fickově rovnici znamená, že difuze proběhla ve směru snížení koncentrace difundující látky, tj. ve směru záporného gradientu koncentrace.



Obrázek 12: Schéma procesu difuze

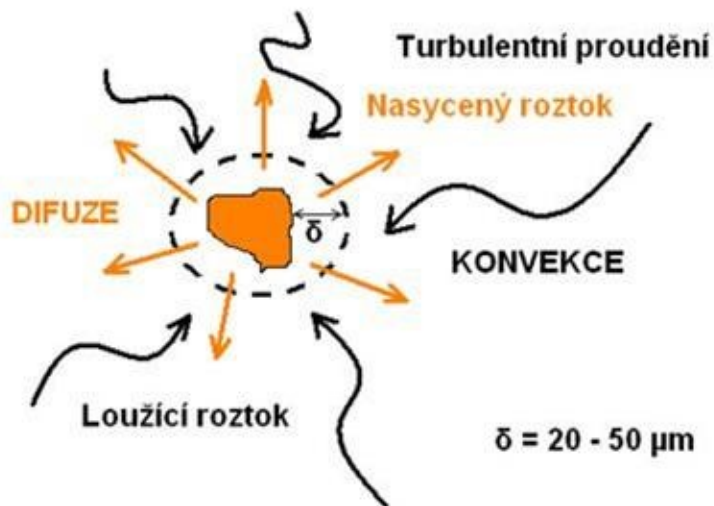
Difuze v hydrometalurgickém loužení probíhá v povrchové vrstvě roztoku na rozhraní minerálu a roztoku (obrázek 13). Okolo povrchu rozpouštějícího se nerostu se nachází vrstva

roztoku ($\delta = 20 - 50 \mu\text{m}$) se sníženou koncentrací látek ubývajících při procesu rozpouštění. Velikost této vrstvy se mění v závislosti na relativní rychlosti pohybu minerálu a roztoku. Hloubka difuzní vrstvičky δ závisí v podstatné míře na fyzikálních podmínkách rozpouštění a hlavně na podmínkách **promíchávání rmutu**. Při loužení jemně pomletých rud má rychlost promíchávání menší význam.

Pro charakteristiku činitelů, které určují podmínky loužení, je vždy důležité vědět, jestli rychlost dané reakce je určena difuzí nebo rychlostí vzájemného chemického působení činidla a minerálu. Difuze obvykle probíhá pomaleji, a protože kontrolním činitelem rozpouštění je nejpomalejší děj, reakce probíhá obvykle v difuzní oblasti. Rychlost rozpouštění je dána změnou koncentrace rozpouštěné látky uvnitř roztoku za časový úsek dc/dt . **Maximální rychlost rozpouštění je na začátku procesu, při nasycenosti roztoku je rychlost rozpouštění nulová.**

S nárůstem teploty se zvyšuje rychlost chemické reakce i rychlost difuze. To vyplývá z toho, že s růstem teploty obsahuje většina částic rozpouštědla dostatečné množství energie, a proto snadněji rozrušují nebo oslabují chemické vazby rozpustných látek.

Rychlost difuze se zvětšuje přibližně o 2 % při zvýšení teploty o 1 %. Vliv teploty na rychlost loužení se hodnotí na základě hodnoty **tepelného součinitele**, kterým se rozumí zvýšení rychlosti reakce rozpouštění při nárůstu teploty o 10°C . V případě heterogenních reakcí řízených procesy difuze je tepelný součinitel reakcí menší nebo se rovná 1,5. **Proces loužení se může urychlit i zvyšováním tlaku za určitých podmínek.** Při rozpouštění minerálů představujících chemické sloučeniny s **iontovou vazbou** krystalické mřížky není převládajícím činitelem rychlosti rozpouštění rychlost difuze, nýbrž kinetika chemické reakce ve vzájemném působení s činidlem. (Příkladem je rozpouštění CuO v kyselině sírové).



Obrázek 13: Zjednodušený proces difuze a konvekce při loužení

Z činitelů, kteří určují rychlost rozpouštění rudných nerostů v hydrometalurgických procesech, mají největší význam:

1. koncentrace rozpouštědla
2. koncentrace oxidačního činidla (pokud je oxidace potřebná k rozpouštění minerálu)
3. teplota
4. podmínky míchání nebo dodávání čerstvého roztoku
5. poměr mezi krystalickou a koloidní částí roztoku
6. vztah množství roztoku k množství zpracovávané rudy
7. hmotnost rudy
8. přítomnost hydrofobních látek v roztoku, které se adsorbují na povrchu rudy
9. škodlivé příměsi v roztoku

Obzvláště významné jsou vlastnosti minerálů, hlavně charakteristika jejich **krystalické mřížky**. Velmi důležitou charakteristickou podmínkou rozpouštění je **poměr hmotnosti roztoku spotřebovaného při loužení k hmotnosti zpracované rudy**. Tento poměr má vliv na rychlost rozpouštění a dobu promíchávání. Rychlost rozpouštění se během loužení mění. Proto mluvíme buď o rychlosti rozpouštění v daném okamžiku $v=f(t)$, kde t je čas nebo o rychlosti průměrné (střední) v_{prum} během některého časového úseku rozpouštění dt . Množství kovu M , vyloučeného za dobu t je úměrné rychlosti rozpouštění.

Vzájemné působení činidel s minerály je dáno složením a strukturou krystalové mřížky minerálů. Ve struktuře mřížky známe několik vazeb:

- **iontová vazba** – je to nejjednodušší a zároveň nejvýznamnější chemická vazba atomů minerálů. Dochází k ní tak, že 1 atom ve snaze zaujmout stabilní konfiguraci nejbližšího inertního prvku plynu odevzdá přebytečné elektrony z valenčního obalu jinému atomu, který si tak doplní nestabilní atomovou sféru na stabilní opět nejbližšího inertního prvku plynu. Změnou elektrického náboje prvku se mění jeho poloměr (velikost), kationty a anionty na sebe navzájem působí elektrostatickou přitažlivou silou F podle **Coulombova zákona**.

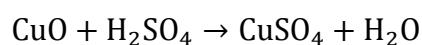
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{(r_1 + r_2)^2}$$

ϵ – permitivita prostředí [$C^2N^{-1}m^{-2}$]

e_1, e_2 – náboje kationtu a aniontu [C]

r_1, r_2 – poloměry kationtu a aniontu [m]

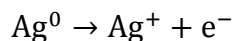
Minerály s iontovou vazbou jsou **lehce rozpustné**, při substituční reakci vytváří kation se sloučeninou – sloučeninu rozpustnou ve vodě, jako například:



- **kovalentní vazba** – vzniká mezi atomy s nepárovými elektrony a antiparalelně orientovanými spiny. Tento typ vazby je charakteristický pro stejný druh atomů.

- **kovová vazba** – spočívá v tom, že atomy pro svou vazbu používají své vlastní elektrony. Každý atom, který se účastní této vazby odevzdá elektrony, stává se tak kationtem a vazba vznikne mezi kationty a volně se pohybujícími elektrony. Vazební síly působí rovnoměrně na všechny nejbližší prvky.

Při rozpouštění kovové látky je nutné převedení kovu do iontového stavu (například elektrolýzou).



- **molekulární vazba** – tu vytvářejí sloučeniny vzájemně orientovaných molekul v krystalických strukturách. Jsou to vazby **nejslabší**. Krystaly, které mají mezi sebou tyto vazby, mají **nízký bod tání, malou tvrdost, vysoký koeficient tepelné roztažnosti** a velmi **malou nebo žádnou vodivost** (například *grafit*).
- **smíšené vazby** – je to spojení několika druhů vazeb v jednom minerálu. Tyto sloučeniny jsou tvořeny například klastry atomů či sítěmi polyedrů vázaných silnými kovalentními vazbami a navzájem spojenými slabšími vazbami iontovými či van der Waalsovými. Takové struktury se nazývají **heterodesmické** (na rozdíl od látek **homodesmických** tvořených pouze jedním druhem vazeb). Minerály se smíšenými vazbami jsou například **sulfidy, oxidy, selenidy, teluridy, arzenidy** a **jiné**. Mezi těmito minerály existují vazby iontové, kovalentní a kovové.

4.3 Vliv prostředí na podmínky loužení rud

V této kapitole budou charakterizovány vlivy některých činitelů ovlivňujících proces rozpouštění suroviny.

4.3.1 Vliv viskozity rmutu na rozpouštění

Viskozita je fyzikální veličina, udávající poměr mezi **tečným napětím** a **změnou rychlosti** v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami při proudění skutečné kapaliny. Zvětšením viskozity (míry vnitřního tření) kapaliny se snižuje rychlost difuze iontů molekul. Největší vliv na difuzi má viskozita jemně dispergovaných rmutů. Větší částice vznášející se ve rmutu nemají vliv na jeho viskozitu a nesnižují tak rychlost rozpouštění.

4.3.2 Vliv oxidace

Pro procesy, u kterých je průběh podmíněný oxidací, má význam rozpustnost kyslíku v tekuté části rmutu. V hustějších rmutech probíhá zvýšení koncentrace kyslíku rychleji, než ve zředěných rmutech, ale ne v takové míře, jako v základním rozpouštědle. To se vysvětluje tím, že při promíchávání vstupuje do roztoku kyslík z nasávaného nebo profukovaného vzduchu.

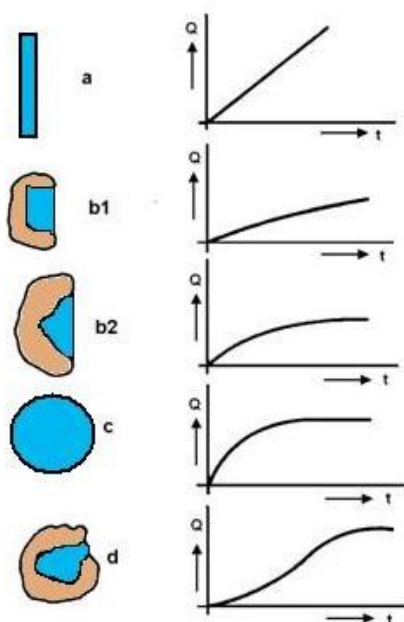
Při působení kyslíku na povrch kovů, jejich slitin a sulfidů probíhají tyto děje:

- Fyzikální adsorpce plynů,
- Aktivní adsorpce s fixací kyslíku na povrchu,
- Tvoření kyslíkového filmu,
- Silná oxidace povrchu za vzniku oxidického povlaku.

Loužení sulfidů s kyslíkem jako oxidačním činidlem se využívá při získávání Cu, Zn, Ni, Co a kyselých nebo zásaditých roztoků ze **sulfidických koncentrátů** nebo **hutnických kamínků**. Za nepřítomnosti kyslíku jsou sulfidy (železných i neželezných kovů) do 300 °C ve vodě nerozpustné, ale za přítomnosti kyslíku přecházejí do roztoků. V závislosti na teplotě a pH roztoku probíhá reakce loužení s tvorbou elementární síry nebo iontů SO_4^{2-} .

4.3.3 Závislost rozpouštění na geometrickém tvaru, zrnitosti a stupni otevření zrn louženého materiálu

Volba postupu hydrometalurgického zpracování rudy se určuje především možností nejdokonalejšího vytěžení užitečných složek a závisí na **formě**, ve které se cenná složka nachází, na její **asociaci** s jinými složkami v surovině a na **fyzikální stavbě** suroviny. Tvar zrn nerostu také určuje rychlost rozpouštění. Lze vybrat několik typických geometrických tvarů charakterizujících buď celé zrno nebo jednotlivé elementy jeho povrchu. Pět základních tvarů je znázorněných na obrázku 14 (a, b₁, b₂, c a d):



Obrázek 14: Typy prorůstání zrn a kinetika jejich rozpouštění (modře je znázorněn užitečný minerál)

a) Zrno má plochý tvar, přičemž jeho tloušťka je nepatrná v porovnání s délkou a šířkou. V tomto případě bude závislost množství Q přecházejícího do roztoku od doby t graficky velmi blízká přímce.

b) Částice nerostu - zrno je vrostlé do horniny a rozpouštění probíhá jen z jedné strany. Proto tento případ jsou možné **dvě varianty**:

b₁) Stěny dutiny, ve kterých je zrno uzavřené jsou téměř paralelní. Povrch rozpouštění je téměř stálý. V tom případě se rychlost rozpouštění skoro nemění; závislost rozpouštění na čase je graficky vyjádřena křivkou blízkou přímce. Úhel jejího úklonu je menší než v případě a).

b₂) Stěny dutiny uzavírající minerál jsou takové, že obvod rozpouštějícího se vrostlého zrna není stejný. V tomto případě se křivka, která charakterizuje rozpouštění, odklání ve větší nebo menší míře od přímky.

c) Zrna mají kulovitý povrch. V takovém případě se rozpustí za stejnou dobu kulová vrstva stejné tloušťky, ale každá další vrstva patří kouli menšího průměru a obsahuje teda menší množství látky než předcházející vrstva. Křivka, která charakterizuje rozpouštění kulovitých zrn, na začátku strmě stoupá, ale potom se stoupání postupně zmírňuje. Pokud jsou částice nerostů kuličky rozdílného průměru, ukončí se rozpouštění jemnějších zrn dříve než zrn hrubších.

d) Zrna vrostlá do horniny jsou nepravidelná, odkrytá jsou jen na malé plošce. Příslušná křivka rozpouštění bude přiměřeně měnit tvar.

Z toho vyplývá, že na rozdíl od fyzikálních metod úpravy rud **není potřebné při hydrometalurgickém zpracování úplné uvolnění rozpouštěného minerálu od mechanického spojení s jinými minerály tvořícími rudu**. Při loužení postačí jen částečné odkrytí, které umožňuje rozpouštět užitečný minerál.

Stupeň odkrytí zrn minerálu se měří poměrem hmotnosti volných částecek minerálu k celkovému množství v rudě. Tento poměr se vyjadřuje v procentech.

Optimální zrnitost pomleté rudy, která zabezpečuje nejvýhodnější stupeň odkrytí, se zjišťuje experimentálně na základě pokusů loužení rudy při různé zrnitosti. Pro zjišťování optimální zrnitosti rudy se určují tyto činitelé:

1. výtěžnost kovu z rudy
2. spotřeba činidel
3. náklady na dodatečné pomletí, aby měla ruda požadovanou zrnitost

Velmi užitečným doplněním je mikroskopický výzkum rudy a produktů úpravy.

4.4 Aktivace minerálů pro loužení

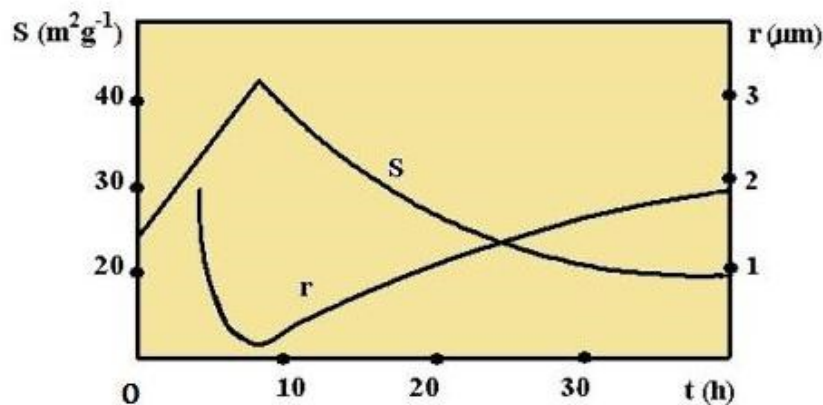
Defekty v krystalech **zvyšují chemickou aktivitu** tuhých látek. Tato skutečnost se využívá při intenzifikaci procesu loužení. Aktivace je možná **mechanickým** (drcení, mletí) nebo **termickým** způsobem (pražením). Při drcení a mletí se tedy zvyšuje **specifický (měrný) povrch pevných látek**, deformace a částečné narušení krystalické mřížky, které způsobuje vysokou koncentraci dislokací a atomových defektů.

Výzkum kinetiky mletí poukazuje na tři etapy změn rozměrů částic a specifického povrchu mleté látky v závislosti na čase (obrázek 15). Ze začátku se rozměry částic rychle zmenšují a současně narůstá specifický povrch. Po dosažení určitého stupně disperzity začíná **agregace** (shlukování) částic, což způsobí, že se rozměry částic začnou zvětšovat až do ustálení určitého rovnovážného stavu. **Agregaci částic způsobují van der Waalsovy síly**. Přírůstek volné entalpie – **Gibbsové energie** (ΔG) se zvětšuje v důsledku šířící se destrukce krystalické mřížky až do úplného přechodu do látky amorfního charakteru.

Pro průběh reakcí mechanicko-chemické aktivace tuhé látky jsou možné dvě varianty:

1. Tuhá látka se aktivuje jemným mletím, po kterém následuje reakce s rozpouštědlem (loužícím činidlem),
2. Chemická reakce probíhá současně s mechanickou aktivací (mletím, roztíráním)

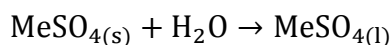
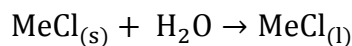
Druhý případ je energeticky výhodnější. Kromě toho se zabráňuje tvorbě případných povlaků v tuhé fázi, které by brzdily proces reakce, poněvadž se povrch částic stále obnovuje.



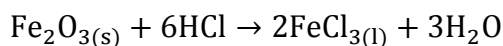
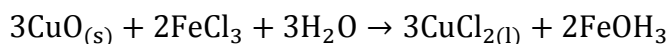
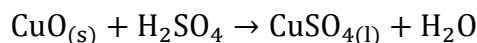
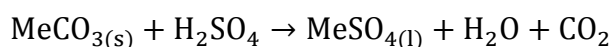
Obrázek 15: Závislost změny zrnitosti r a specifického povrchu S od času mletí t

4.5 Přehled druhů loužicích procesů

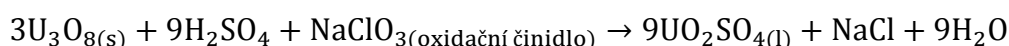
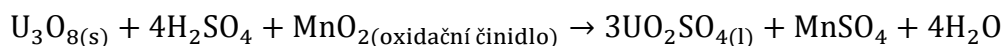
a) jednoduché rozpouštění – uplatňuje se při krystalických minerálech s **iontovou vazbou** nebo při některých minerálech s velmi deformovanou krystalickou mřížkou. Působení polárních molekul vody současně s tepelnou energií iontů v mřížce zabezpečí rozrušení mřížky a zvětšení vzdálenosti mezi ionty. Příklady reakcí:



b) výměnná reakce – výměnná reakce oxidů kovů nebo solí s kyselinou, zásadou nebo roztoky solí.

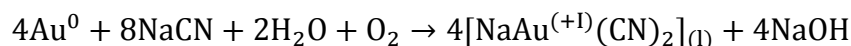


c) oxidace kationtu nebo aniontu – chemické vazby v mřížce se naruší změnou elektronického složení atomu, rozměrem atomu a tím i změnou síly a charakteru reakce mezi atomy. Výsledkem je vytvoření nové sloučeniny. Někdy se rozpouštění minerálu oxidačně – redukční reakcí uskuteční oxidací kationtu kovu do stavu vyšší valence. Například při uranu:

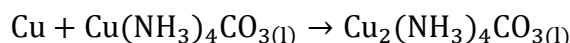
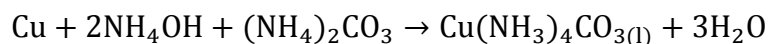
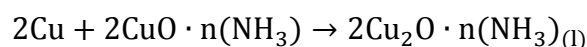
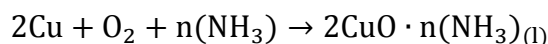


Sloučenina uranu U_3O_8 , což je z chemického hlediska podvojný oxid uranično-uranový ($\text{U}_2\text{O}_5 \cdot \text{UO}_3$), se tak mění na **síran uranylu** UO_2SO_4 – **vysoce rozpustnou formu uranu**.

Další příklad rozpouštění spojeného s oxidací je loužení zlata (tato reakce je zároveň i komplexotvorná):



d) rozpouštění s vytvářením komplexních sloučenin – například amoniakální loužení kovové mědi.



Proces loužení založený na tvorbě **rozpuštěných komplexů** je charakterizovaný **vysokou selektivností**. Nejčastěji používanými loužícími roztoky jsou voda, H_2SO_4 , HCl , $NaOH$, NH_3 , Na_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$, $NaCN$ a KCN . **Pokud je jalovinou (odpadem) uhličitán, není vhodné použít k loužení kyselinu.** Podmínky loužení některých minerálů jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Podmínky loužení některých minerálů

Minerál	Chemický vzorec	Loužící roztok
Al minerály: hydrargilit bohmit diaspor	$Al(OH)_3$ $AlOOH$ $AlOOH$	$NaOH$ (autokláv, 200 - 250 °C)
Fe minerály: magnetit hematit limonit	Fe_3O_4 Fe_2O_3 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	H_2SO_4 , HCl , HNO_3
Oxidy Cu : kuprit tenorit malachit azurit	Cu_2O CuO $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	H_2SO_4 , NH_3 , $NaOH$ H_2SO_4 za přítomnosti oxidačního činidla (O_2 , Fe^{3+}),
Zinkové výpalky : ZnO	ZnO	H_2SO_4 , $NaOH$, Roztok $NH_3 + NH_4(SO_4)$
Sn minerály: kassiterit	SnO_2	Roztok $Na_2S + NaOH$ (autokláv, 400 °C) tvoří se $Na_2SnS_3 + Na_4SnS_4$
U minerály: coffinit uraninit (smolinec)	$U[SiO_4, (OH)_4]$ UO_2	HNO_3 , HCl H_2SO_4 , Na_2CO_3 za přítomnosti oxidačního činidla
W minerály: scheelit wolframit	$CaWO_4$ $(Fe, Mn)WO_4$	Na_2CO_3 (autokláv, 200 - 225 °C)
Ti minerály ilmenit	$FeTiO_3$	konc. H_2SO_4 , HCl (120 - 130 °C)
Sb minerály: antimonit pyrargyrit	Sb_2S_3 Ag_3SbS_3	$Fe_2(SO_4)_3$
Hg minerály: cinnabarit	HgS	$Na_2S + FeCl_2$

Mnohé minerály, jako *halit* (kamenná sůl), *sylvín* (draselná sůl), *karnalit*, modrá skalice a další se při normální teplotě rychle **rozpuštějí ve vodě**. V roztocích kyseliny sírové se rozpouští kovová měď, oxidy mědi a zinku a *celestin* ($SrSO_4$). V roztocích kyseliny chlorovodíkové se rozpouští *sfalerit* (ZnS), *molybdenit* (MoS_2) a *diopas* ($CuSiO_2(OH)_2$). Některé minerály se **rozpuštějí ve čpavku**, jako například *wolframit* [$(Fe, Mn)(WO_4)$] a *erytrin* [$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$]. V roztocích alkálií se rozpouští *bauxit* (směs hydroxidů hliníku) a *zinkit* (ZnO).

V roztocích sulfidu sodného (Na_2S) a chloridu železnatého (FeCl_2) se rozpouští *cinabarit* (HgS), *antimonit* (Sb_2S_3) a *pyrargyrit* (Ag_3SbS_3). Sulfidy těžkých neželezných kovů mohou být louženy vodným roztokem síranu železitého [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$].



Shrnutí

V této kapitole byla popsána definice a princip chemického loužení, typy rozpouštění a základní faktory ovlivňující jeho kinetiku.



Důležité

Důležité: Chemické loužení je rozpouštění užitkové složky (kovu nebo jeho sloučeniny roztoku (výluhu).



Kontrolní otázky

- Co je to chemické loužení?
- Jaké jsou základní typy rozpouštění?
- Které faktory nejvíce ovlivňují kinetiku rozpouštění a jak?
- Co je to nasycený roztok?



Použitá literatura

HABASHI, F.: *A Textbook of Hydrometallurgy*. 2nd edition (Second ed). Quebec City, Canada: Métallurgie Extractive Québec, 1999

MOORE J. J.: *Chemical Metallurgy*. Butterworth-Heinemann, 2010, ISBN 0408004304

ŠPALDON F.: *Úprava nerostných surovín*. Alfa, Bratislava, 1983

ŠTOFKO M., ŠTOFKOVÁ M.: *Neželezné kovy*. Monografie, Košice 2000, ISBN 80-7099-527-0

PLASKIN, I., N., JUCHTANOV, D., M.: *Hydrometalurgie*. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1953

ZÁVADA, Jaroslav a Tomáš BOUCHAL. *Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010, 99 s. ISBN 978-80-248-2356-0.

5 Technika loužení rud



Cíle kapitoly

Cílem této kapitoly je objasnit studentům základní způsoby loužení kovonosných surovin.



Stručný obsah kapitoly

Loužení průsakem, loužení promícháváním, tlakové loužení, podzemní loužení, loužení hald, biochemické loužení.



Získáte

- Přehled o základních způsobech a typech zařízení pro loužení
- Přehled o využití mikroorganismů při loužení kovonosných surovin



Budete umět

- Definovat základní techniky loužení suroviny
- Popsat základní typy zařízení pro loužení
- Vysvětlit princip a využití biochemického loužení



Čas

Ke studiu této kapitoly budete potřebovat asi 1,5 hodiny.

5.1 Loužení průsakem - perkolace

Tento způsob se používá při zpracování rud, které se dají lehce loužit při **hrubém mletí** umožňujícím **průsak roztoku vrstvou rudy**. Podle zrnitosti zpracovávaného materiálu se rozlišují dva případy loužení průsakem:

- 1) loužení kusového materiálu získaného většinou dvoustupňovým nebo třístupňovým drcením (například rudy Cu)
- 2) loužení hrubých písků získaných vytríděním ze rmutu po rozemletí (například zlatonosné rudy)

5.1.1 Významní činitelé při loužení průsakem

Loužení průsakem ovlivňuje několik hlavních činitelů.

5.1.1.1 Průsaková (perkolační) rychlost

Je to rychlost průsaku loužicího média vyjádřena snížením úrovně hladiny roztoku nad pískovou náplní v nádobě za jednotku času. Měří se v centimetrech nebo milimetrech za hodinu. Závisí na:

- 1) pórovitosti materiálu
- 2) stupni jílovitosti
- 3) výšce hladiny v nádrži (tíha kapaliny)

Rychlost průsaku $3 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$, při loužení drobného materiálu, se považuje za dostatečnou, lepší je však začínat s rychlostí $8 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ a více. Na podmínky průsaku rudy loužícím roztokem má podstatný vliv struktura jednotlivých kusů rudy (trhliny, póry, kapiláry).

Pro pórovitost ε platí vztah:

$$\varepsilon = \frac{1 - \rho_0}{\rho} \cdot 100 \quad [\%]$$
$$\varepsilon = \rho_0 \cdot \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) \cdot 100 \quad [\%]$$

ε – pórovitost [%]

ρ – hustota [kg/m^3]

ρ_0 – objemová hmotnost [kg/m^3]

Například, když hustota rudy $\rho=2,7 \text{ g}/\text{cm}^3$, objemová hmotnost jejího písku $\rho_0= 1,35 \text{ g}/\text{cm}^3$, potom pórovitost vypočteme ze vztahu:

$$\varepsilon = 1,35 \cdot \left(\frac{1}{1,35} - \frac{1}{2,7} \right) \cdot 100 = 50\%$$

Podstatný význam pro charakteristiku pórovitosti má mokrý nebo suchý způsob plnění **perkolátorů**, ale i uložení částecek, které jsou buď volné nebo stlačené.

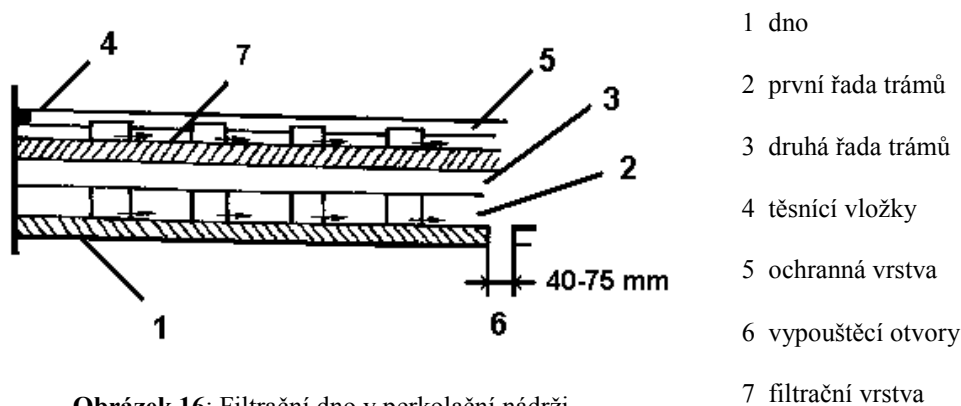
5.1.1.2 Kapilární jevy

Vnikání rozpouštědla do pórů a kapilár v rudě je spojené s **pohybem kapaliny v těchto průchodech a s difuzí samotného rozpouštědla a produktů vzájemného působení činidla s nerostem**. Důležitou úlohu při loužení zauímají kapilární jevy založené na **smáčivosti minerálu rozpouštědlem**. **Rychlost pronikání horninou závisí od vytěsnění plynů z jejího povrchu, což závisí na smáčivosti horniny roztokem a rozpustnosti plynů v kapalině**. Průsakování rozpouštědla horninou tedy závisí na hydrofobnosti jejího povrchu. Vliv

hydrofilních látek se projevuje kladně při různých loužicích procesech, obzvláště při loužení hrubozrných materiálů. Všeobecně se rychlost průsaku zmenšuje se zmenšujícími se částicemi materiálu. Výška náplně rudy má také vliv na rychlost průsaku. Při zvýšení vrstvy rudy v nádrži nastává přiměřený pokles rychlosti průsaku.

5.1.1.3 Zařízení nádrží na loužení průsakem

Loužení prosakováním se provádí v **dřevěných** nebo **ocelových** nádržích válcového nebo pravoúhlého tvaru s plochými dny. Ocelové nádrže větších rozměrů se vyrábějí hranolové. Obsah nádrží je od 25 – 800 tun rudy. Na zhotovení dřevěných nádrží se používají dobře vysušené desky z borového nebo jedlového dřeva spojené ocelovými obručemi. Ocelové nádrže se zhotovují z hrubých ocelových plátů navzájem spojenými sváry nebo nýty a jsou trvanlivější než nádrže dřevěné. Prosakování roztoků v kádích se zabezpečuje dvojitými, tj. **filtračními dny** (obrázek 16). Někdy se na zrychlení průsaku zavádí odsávání roztoku mezi dnem kádě a filtrem



Obrázek 16: Filtrační dno v perkolační nádrži

5.2 Loužení promícháváním

Loužení rmutu promícháváním (agitate) je v porovnání s loužením průsakem **účinnější proces**. Používá se pro loužení **jemnozrných rud**. Louží se v nádržích se zařízením na promíchávání (agitační nádrže). Jedním ze základních činitelů určujících náklady na loužení rmutu je **specifická spotřeba energie**.

Jsou známy dva způsoby loužení:

1. **nepřetržitě** – rmut postupuje řadou kádí zapojených za sebou. V těchto kádích dochází k intenzivnímu promíchávání a rmut se přečerpává z jedné kádě do druhé.
2. **přerušované** – používá se přerušovaného čerpání do souběžně pracujících kádí. Po zpracování se rmut přečerpává do sběrné kádě a loužicí kádě se plní novými roztoky.

Pokud nemůžeme zabezpečit tok rmutu samospádem, používají se na přečerpávání čerpadla.

K výhodám nepřetržitého provozu patří:

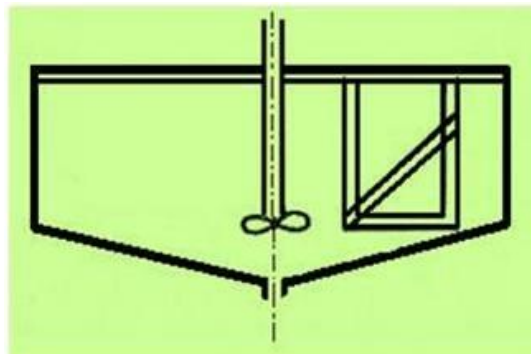
- možnost automatizace činnosti
- menší spotřeba pracovníků
- menší průřez potrubí, menší mohutnost čerpadel a motorů na vyčerpávání rmutu
- výhodnější využití loužicích nádrží

5.2.1 Zařízení nádrží na loužení promícháváním

Promíchávání a zároveň oxidace rmutu rozpuštěným vzdušným kyslíkem se při loužení dosahuje mechanickým mícháním nebo vzduchováním. Podle toho se kádě s míchadly dělí (analogicky s flotací) na:

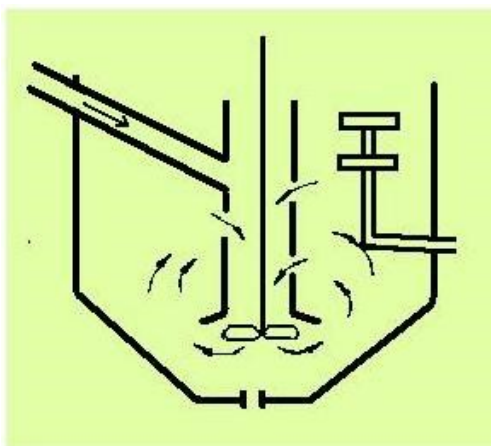
1. mechanické
2. pneumatické
3. pneumomechanické (kombinované)

Příkladem loužicí nádrže s mechanickým promícháváním rmutu je nádrž s vrtulovou míchačkou (obrázek 17).



Obrázek 17: Příklad nádrže s mechanickým promícháváním s vrtulovou míchačkou

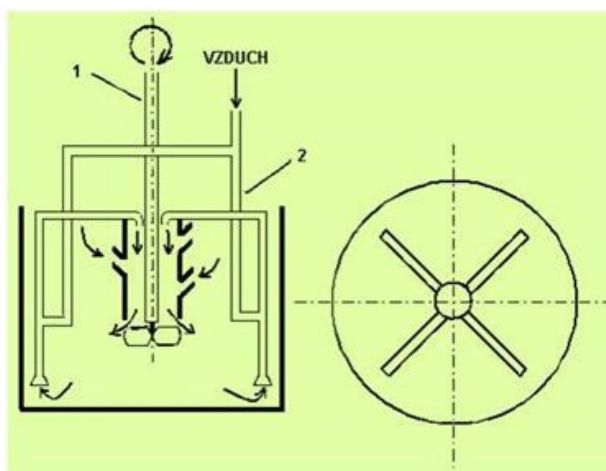
V kádi jsou radiálně umístěné přepážky, které brání otáčení rmutu, způsobují vytvoření **středové nasávací nálevky** a obvodového převýšení rmutu, který se převaluje do střední části kádě. Rmut dopadá na dno kádě a proudí po stranách k povrchu. Taková cirkulace vzduchu za vzniku nasávací nálevky způsobuje dobrou aeraci v důsledku intenzivního promíchávání se vzduchem. Dalším příkladem je nádrž s mechanickým promícháváním rmutu a se sací míchačkou (obrázek 18).



Obrázek 18: Příklad nádrže s mechanickým promícháváním se sací míchačkou

Konstrukce kádě se sací míchačkou **nasávající rmut trubkou** vznikla na základě využití principu míchadlové „kontaktní“ nádrže používané na promíchávání rmutu s flotačními činidly. **Štít nad míchadlem** nejenže **chrání míchadlo** před usazováním materiálu při přerušení míchání, ale **zmenšuje** také **tření** a zamezuje tvoření velkých vírů, čímž se **snižuje spotřeba energie**. Ve vysokých cylindrických ocelových nebo dřevěných nádržích se rmut promíchává systémem mamutího čerpadla – **aeroliftem**. Nádrž má kuželovité dno. Během plnění se do nádrže vhání obvodovými trubkami vzduch. Tyto trubky sahají až ke dnu nádrže, aby se zabránilo sedimentaci rmutu. Poměr výšky kádě k průměru je 5/3. Kuželovité dno svírá s vodorovnou rovinou **60°**.

Rozšířené jsou také nádrže s **pneumaticko-mechanickým** (kombinovaným) promícháváním. Příkladem nádrží tohoto typu jsou cylindrické loužící nádrže s vrtulovým míchadlem a okrajovým aeroliftem (obrázek 19). Rmut se mechanicky promíchává vrtulovým míchadlem, jehož hřídel prochází středovou vratnou trubkou. Po obvodu vratné trubky jsou otvory pro cirkulaci rozvířeného rmutu. Část objemu rmutu cirkuluje pomocí čtyřramenného aeroliftu, který čerpá rmut ze dna v blízkosti stěny nádrže.



- 1 - míchadlo
- 2 - aerolift

Obrázek 19: Loužící nádrž s pneumaticko-mechanickým promícháváním

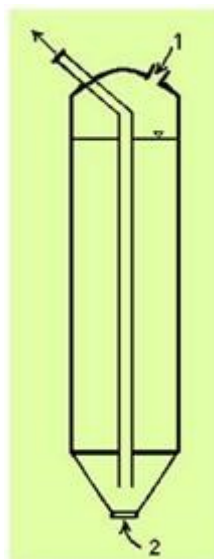
5.3 Tlakové loužení (v autoklávech)

Uzavřené loužící nádrže na loužení pod tlakem – **autoklávy** se používají na loužení při **zvýšeném tlaku a teplotě**, která převyšuje teplotu varu při atmosférickém tlaku (například loužení wolframových koncentrátů, výroba hliníku – Bayerova metoda, tlakové loužení sulfidických rud obsahujících zlato při 180°C apod.).

Autoklávy na loužení pod tlakem při současném zahřívání mohou být s povrchovým zahříváním a mechanickým promícháváním nebo mohou být s vnitřním zahříváním suchou parou, kterou se rmut i současně promíchává.

Autoklávy s povrchovým zahříváním a mechanickým promícháváním jsou **horizontální**, autoklávy s mícháním suchou parou jsou **vertikální**.

Vertikální autokláv (obrázek 20) má v zaoblené vrchní části otvor pro plnění rmutu. Po naplnění autoklávu po určitou výšku se horní plnicí otvor uzavře a ze spod se přivádí suchá pára, která prochází rmutem, ohřívá ho a zároveň promíchává. Tlak suché páry je ze začátku **1,2 MPa** a postupně se zvýší až na **1,5 MPa**. Po uplynutí času potřebného pro loužení se uzavře i spodní otvor a otevře se spodní ventil na vnějším vyústění středové trubky, kterou se vyprazdňuje autokláv působením tlakového polštáře páry nad hladinou rmutu. Autoklávy pracují periodicky podle cyklu **plnění – ohřívání – vzrůst tlaku a loužení – vyprazdňování**. Pro plynulou činnost jsou potřebné alespoň tři cyklicky pracující autoklávy.



1 - rmut

2 - suchá para

Obrázek 20: Vertikální autokláv

5.4 Podzemní loužení rud a loužení hald

Při těžebním způsobu dobývání rud vznikají ztráty – část zásob v rozsahu 10 – 50 % zůstává v zemi. Je to ruda zanechaná v ochranných pásmech, pilířích apod. Úplnému vydobytí brání technické a ekonomické podmínky. Dodatečné získání rud ze zbylých nevydobytých částí ložiska **in situ**, aniž by se musely těžit na povrch, umožňuje podzemní loužení.

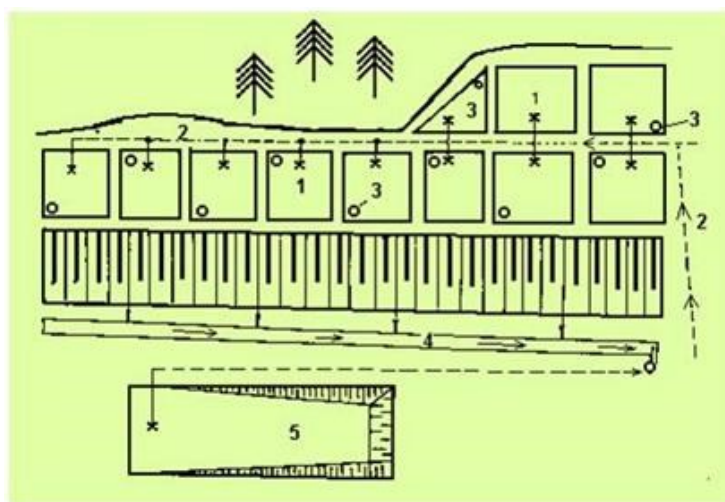
Podzemní loužení je možné jen při určitých příznivých geologických podmínkách. Záleží na charakteru rudy a doprovodných hornin, na úložných poměrech, na struktuře a textuře rudného tělesa. Vhodné je především pro sedimentační ložiska, ve kterých je přirozený součinitel filtrace dost velký na pronikání loužícího roztoku horninou. Pokud je hornina nepropustná, musí se uvolnit trhacími pracemi s velkou silou výbuchu.

Když dojdeme podle geologického průřezu k závěru, že rudy je tolik, že se loužení vyplatí, tak očekáváme zvýšení výtěžnosti užitkové složky, snížení počtu pracovníků a snížení rizikovosti práce.

5.4.1 Postup podzemního loužení rud

- 1) ložisko se rozloží na kvádry
- 2) voda prosakující z povrchu lomu se přivádí chodbou do sedimentační nádrže, kde se usazují nečistoty
- 3) z nádrže na povrch je vertikální vzdálenost 10 m, čímž se získává potřebný tlak pro kropení vodou (skrápěcí systém se skládá z perforovaných trubek a hlavního potrubí)
- 4) Loužící roztok proniká základkovým materiálem do chodeb, odkud se roztok s vysokým obsahem kovu přečerpává na horní patro a z něho dále na povrch
- 5) Po určité době dochází k ucpaní loužících pórů, a proto se musí plytkými rýhami obnovit jejich propustnost. Tato metoda se týká loužení zbytkového ložiska

Na obrázku 21 je zobrazen průřez haldou na Kounradském Cu-ložisku v Kazachstánu.



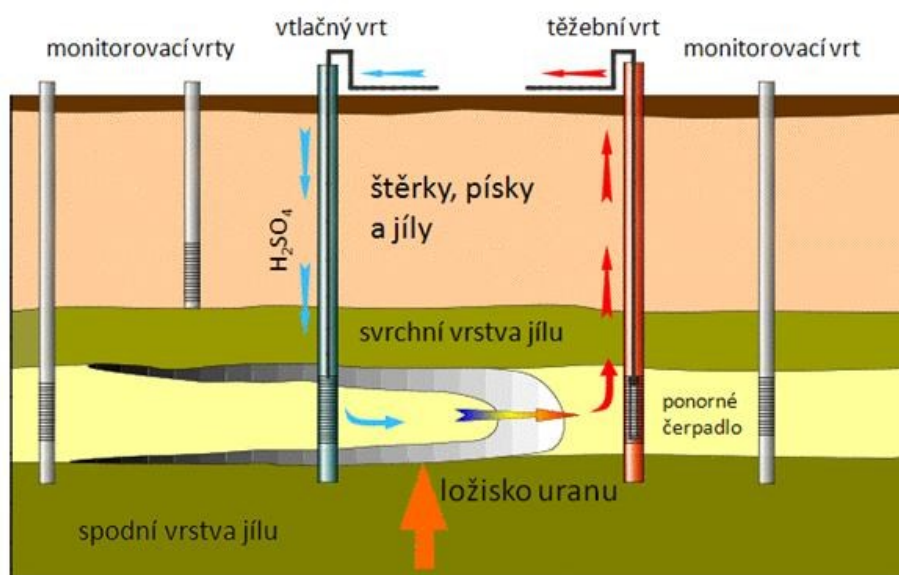
- 1 - infiltrační rýhy
- 2 - přívod roztoku H_2SO_4
- 3 - vrty pro kyselinu,
- 4 - sběrný kanál výluhu
- 5 - nádrž výluhu

Obrázek 21: Průřez loužící haldou na Kounradském Cu-ložisku (Kazachstán)

Na povrchu haldy jsou infiltrační rýhy vyhloubené buldozerem do hloubky 0,5 až 0,7 m. Sběrný kanál je hluboký 1 až 1,5 m. Louží se roztokem kyseliny sírové o koncentraci $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Intenzita přívodu loužícího roztoku je $40 \text{ l} \cdot \text{t}^{-1}$, kovnatost výluhů je do $2,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Cu. Potrubí jsou vyrobená z polyethylenu.

5.4.2 Podzemní loužení uranu

Metody podzemního hydrochemického dobývání užitkových nerostů, při kterých odpadá potřeba investičně nákladných hornických zařízení a zpracování velkých množství balastních látek, je známá již dlouhou řadu let. Při prvních pokusech těžby uranu podzemním loužením byl použit jako loužící médium roztok uhličitanu a hydrogenuhličitanu sodného (Na_2CO_3 , NaHCO_3). Tato metoda je však vhodná pouze pro ideálně uložené rudy, kde je uran vázán především v šestimocné formě a rudy jsou tak dobře loužitelné. Další možností je podzemní loužení uranu roztokem 5%-ní kyseliny sírové. Tento způsob však není vhodný, pokud ložisko vykazuje velkou reakční spotřebu kyseliny. Nedostatky předchozích způsobů byly řešeny použitím roztoků uhličitanu alkalických kovů s přidavkem oxidačního a komplexotvorného činidla. Protože charakter uranových ložisek se případ od případu značně liší, byly i pro metody podzemního loužení navrženy některé další postupy. V aplikacích provozního měřítka se však využívá prakticky výhradně základní varianty, pro kterou je charakteristické vtlačení a čerpání loužícího roztoku 5%-ní kyseliny sírové pomocí vtláčacích a čerpacích vrtů (obrázek 22).



Obrázek 22: Schéma podzemního loužení uranu

5.5 Bakteriální loužení

Bakteriální loužení spočívá v biokatalytickém urychlování oxidačních procesů v důsledku čehož se například těžce rozpustné sulfidy oxidují na snadno rozpustné sírany. Mikroorganismy, které se používají pro bakteriální loužení můžeme rozdělit na:

- Autotrofní (chemolitotrofní) organismy** – energii získávají chemickou přeměnou anorganických látek (např. NH_3 , S, H_2S , H_2 , sloučeniny Fe atd.). Zdrojem uhlíku, potřebného pro jejich růst, je CO_2 získávaný ze vzduchu. Tyto bakterie jsou převážně

mezofilní, tzn., že jsou aktivní při teplotě 30-35 °C. Při teplotě nad 50 °C bílkoviny obsažené v bakteriích koagulují, enzymy jsou neaktivní a buňky hynou. Autotrofy jsou schopné přeměňovat dostupné anorganické sloučeniny na látky organické. Některé jsou také schopny fotosyntézou vázat světelnou energii a přeměňovat ji v chemickou (zelené rostliny, řasy..). K autotrofním bakteriím patří například zástupci rodu *Acidithiobacillus*.

b) Heterotrofní organismy – pro svůj růst využívají organické látky jako jsou organické kyseliny, uhlovodíky, proteiny apod. K těmto zástupcům patří například parazitické mikroorganismy, plísňe a kvasinky.

c) mixotrofní organismy - typ výživy některých rostlin, které jsou nebo mohou být současně nebo střídavě autotrofní (tj. fotosyntetizují) i heterotrofní (tj. přijímají organické látky z prostředí), např. masožravé rostliny, zelení bičíkovci, některé řasy.

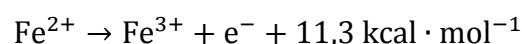
Využití bakterií jako **aktivátorů** při rozpouštění minerálů nazýváme **bakteriální nebo mikrobiologické loužení**. Bakteriální loužení spočívá na **biokatalytickém urychlování oxidačních procesů**, v důsledku čehož se sulfidy, které jsou mimořádně těžko rozpustné v roztocích kyselin, stávají rychle rozpustnými.

Enzymy jsou většinou vysokomolekulární bílkoviny, vyznačující se vysokou specifíčností při katalyzování tvorby nebo naopak rozrušování některých druhů chemických vazeb. Katalytické působení enzymů je dáno aktivními centry molekul, která tvoří s molekulami substrátu aktivní komplexy. Jejich rozpadem pak vzniká finální produkt. Působení enzymů urychluje některé reakce **109 - 1014-krát**.

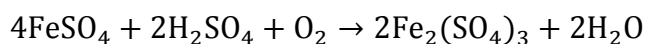
5.5.1 Charakteristika bakterií druhu *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Mikroorganismus *Acidithiobacillus ferrooxidans* byl původně izolován a popsán jednak jako samostatný rod *Ferrooxidans* a jednak jako příslušník rodu *Acidithiobacillus*. Ve všech případech byla bakterie izolována z kyselých důlních vod z nejrůznějších lokalit a to vždy v případech, když byla v minerálech přítomna síra nebo železo. První izoloval síruoxidující bakterie Beijerinck v roce 1904. *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans*, které izolovali Waxmann a Joff v roce 1922, se staly základními mikroorganismy v procesu loužení sulfidických rud. Buňky *Acidithiobacillus ferrooxidans* jsou drobné tyčinky 0,5 x 1 - 1,5 μm se zaoblenými konci, nesporulující, gram negativní. Bakterie v mladé kultuře jsou pohyblivé, mají jeden polární bičík, který stará kultura ztrácí. **Všechny druhy *Acidithiobacillus* jsou schopné využívat jako energetický substrát síru a její redukované anorganické sloučeniny.** Finálním produktem oxidace těchto sloučenin je síra, některé druhy akumulují síru nebo polythionáty. *Acidithiobacillus ferrooxidans* je také schopen získávat energii oxidací Fe²⁺ na Fe³⁺. Jako zdroj C využívají tyto bakterie pouze atmosférický CO₂. V tabulce 6 můžeme vidět rozdělení *thionových* bakterií podle fyziologických vlastností.

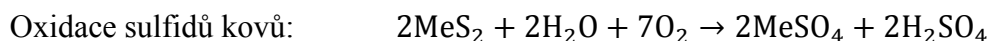
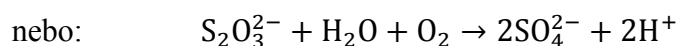
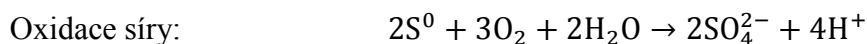
Acidithiobacillus ferrooxidans získává energii k udržení vnitřní organizace a pro udržení životních pochodů oxidací podle rovnice:



Je-li Fe^{2+} v roztoku v podobě FeSO_4 :



Acidithiobacillus ferrooxidans využívá i Fe vázané v sulfidech, resp. i Fe elementární, které rozpouštějí. Oxidace Fe v roztoku probíhá za přítomnosti *Acidithiobacillus ferrooxidans* **1000x** rychleji než stejná chemická reakce.



Tabulka 6: Rozdělení thionových bakterií podle fyziologických vlastností

DRUH BAKTERIE	ZDROJ ENERGI E	PRODUKT OXIDACE	Utilizace						
			S^0	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Fe^+	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	SCN ⁻
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	$\text{S}^0, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_4$	+	+	-	+	-	-	NT
<i>Acidithiobacillus concretivorus</i>	$\text{S}^0, \text{H}_2\text{S}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_4$	+	+	-	+	+	-	NT
<i>Acidithiobacillus neapolitans</i>	$\text{S}^0, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_4^{2-}	+	+	-	+	+	+	NT
<i>Acidithiobacillus thioparus</i>	$\text{S}^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}^0, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_4$	+	+	NT	+	NT	NT	+
<i>Acidithiobacillus thiocyanooxidans</i>	SCN ⁻	$\text{SO}_4^{2-}, \text{N}_2$	NT	NT	NT	NT	NT	NT	+
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	$\text{Fe}^{2+}, \text{S}^0, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Fe}^{3+}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	+	+	+	+	-	-	NT
<i>Ferrobacillus ferrooxidans</i>	Fe^{2+}	Fe^{3+}	-	-	+	+	-	-	NT
<i>Ferrobacillus sulfooxidans</i>	$\text{Fe}^{2+}, \text{S}^0$	$\text{Fe}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}$	+	NT	+	NT	NT	NT	NT
+ bakterie substrát využívající - bakterie substrát neutilizující NT nestanovováno									

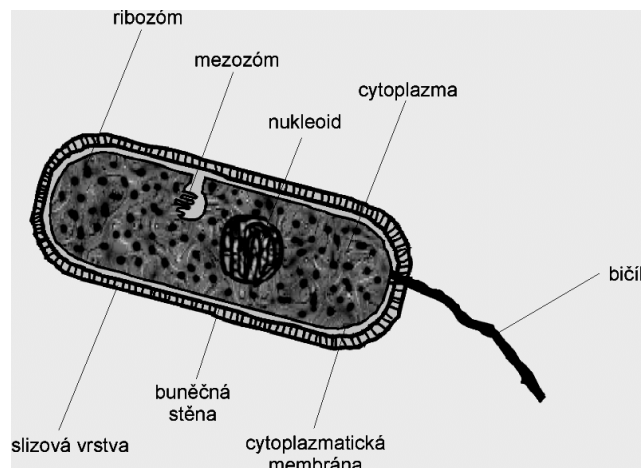
Jako **zdroj uhlíku** *Acidithiobacillus ferrooxidans* využívá CO_2 z atmosféry. energii k jeho asimilaci získává výše uvedenými oxidačními reakcemi. Tato energie je přenášena do míst fixace CO_2 v buňce pomocí energetického přenašeče – adenosintrifosfátu - ATP.

V případě *Acidithiobacillus ferrooxidans* probíhají tedy v buňkách 2 procesy:

- produkce energie oxidací anorganických látek
- fixace CO_2 a následná tvorba organické hmoty.

Na obrázku 23 je znázorněna popsána stavba bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Na povrchu buňky se nachází **buněčná stěna**, která slouží jako mechanická ochrana před nepříznivými vnějšími vlivy. Zodpovídá za tvar buňky, udržuje v buňce potřebnou vlhkost a vyrovnává osmotický tlak mezi buňkou a okolím. Je pevná, ale přitom i elastická a propustná pro soli, nízkomolekulární a některé vysokomolekulární látky. Buněčná stěna je pokryta **slizovou vrstvou**.

Vnitřní část buňky tvoří **cytoplazmatický roztok** obsahující jednotlivé orgány. **Cytoplazma** je koncentrovaný vodní roztok mnoha různých biomolekul. Vyplňuje vnitřní prostor buňky. Obsahuje 400 částic o průměru 20 nm (ribozomy) centra syntézy bílkovin.



Obrázek 23: Stavba těla bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Důležitým orgánem buňky je **nukleoid** nebo-li **jádro**. To obsahuje fibrily, které jsou tvořeny vlákny kyseliny deoxyribonukleové (DNA). Jádro nemá vlastní membránu, přesto je viditelně odděleno od cytoplazmy. Jádro má nepravidelný tvar a je nositelem genetických informací.

Dalšími nepostradatelnými orgány uvnitř těla buňky jsou **ribozomy**. Jsou to tělíčka složená z RNA a bílkovin. Hlavní jejich úloha spočívá v syntéze různých typů bílkovin.

Cytoplazma buňky je ohraničena **cytoplazmatickou membránou**, která je uložena pod buněčnou stěnou. Má dvě důležité funkce:

- reguluje propustnost buňky
- účastní se v energetické přeměně, v její dýchací soustavě, přenosu elektronů

V cytoplazmě se také vyskytují **mesozomy** a někdy také vnitrochromozomové molekuly DNA prstencového tvaru - takzvané **plazmidy**. Mesozomy pravděpodobně také ovlivňují počátek a průběh dělení buňky. Plazmidy jsou pravděpodobně zodpovědné za adaptační schopnosti buňky. Neúčast plazmidů neovlivňuje životní procesy.

5.5.2 Mechanismus oxidace mikroorganismy

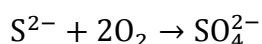
Mechanismus oxidace sulfidů mikroorganismy lze rozdělit na **přímou** a **nepřímou cestu**.

5.5.2.1 Přímá cesta

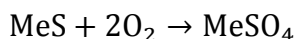
Přímé loužení je založeno na degradaci minerálů enzymatickou oxidací. Ve vodě nerozpustný minerál je oxidován na rozpustný v několika enzymaticky katalyzovaných mezistupních. K uskutečnění tohoto procesu je nutný přímý kontakt mezi povrchem minerálu a bakteriemi. **Podmínkou je, aby povrch minerálu byl před oxidací ve vodním prostředí disociován a takto uvolněný sulfidový anion mohl vstoupit do metabolismu bakterie:**



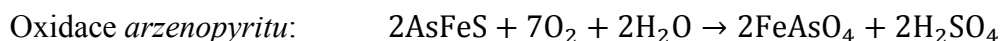
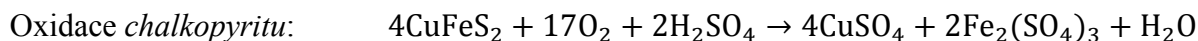
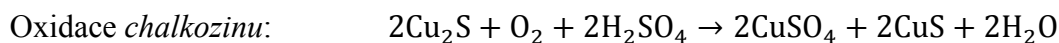
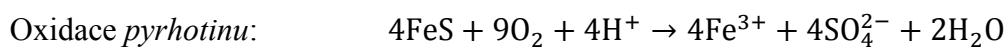
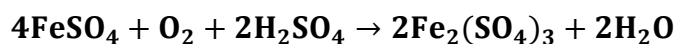
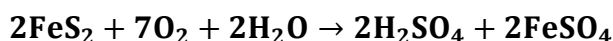
Enzymatické systémy bakterií zachytí sulfidový iont a oxidují jej na síran.



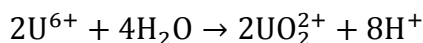
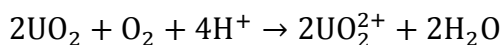
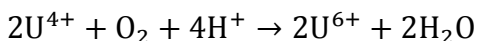
Tímto se posune rovnováha disociace ve směru rozpustného síranu, což umožňuje další disociaci nerozpustného sulfidu. Podmínkou reakce je přísun kyslíku.



Oxidace *pyritu*:



Acidithiobacillus ferrooxidans může enzymaticky oxidovat i nesulfidické minerály, např. minerály uranu.

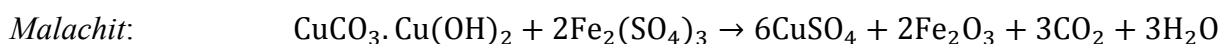
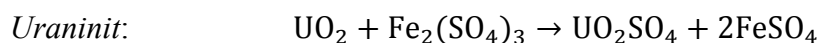
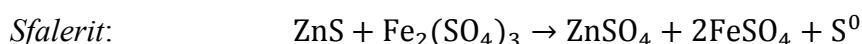
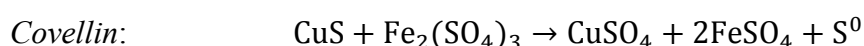
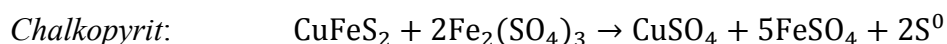
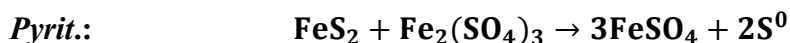
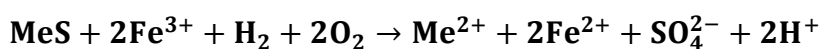


Oxidace U^{4+} katalyzovaná *Acidithiobacillus ferrooxidans* není hlavní reakcí při loužení uranových rud, protože v systému je vždy Fe^{3+} vznikající oxidací Fe^{2+} (jde zde více o nepřímé loužení).

5.5.2.2 Nepřímá cesta

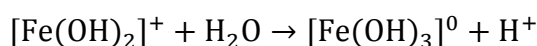
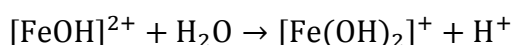
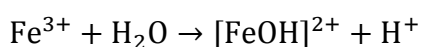
K nepřímé extrakci kovů z rudy dochází při interakci minerálu s meziprodukty nebo koncovými produkty metabolismu mikroorganismů. Podstatou nepřímého loužení je oxidace substrátu síranem železitým za vzniku síranu extrahovaného kovu, síranu železnatého a u sulfidů taky elementární síry.

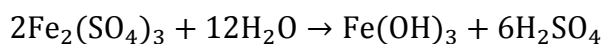
Bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* opakovaně oxidují dvojmocné železo na trojmocné, které pak působí jako silné oxidační činidlo. Tyto přeměny probíhají čistě chemicky při aerobních i anaerobních podmínkách dle následujících rovnic:



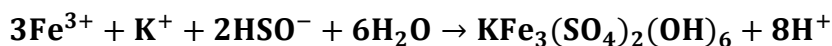
Zdrojem $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bývá nejčastěji pyrit. K oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} dochází nejlépe v prostředí kyseliny sírové (pH = 1,5 - 5,0). Při oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} pomocí *Acidithiobacillus ferrooxidans* se H_2SO_4 spotřebovává.

Zvyšováním pH extrakčního roztoku vznikají také různé hydrokomplexy železa:





a dále vznikají amorfní sraženiny neurčitého složení, které potom přecházejí na hydratované oxidy Fe^{3+} například *goethit* ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$). V prostředí kyseliny sírové vzniká při $\text{pH} = 1,6$ pufovaný systém, vhodný k tvorbě nerozpustných komplexů se síranovým aniontem např. FeOHSO_4 , FeHSO_4 , případně nerozpustné produkty **jarozitového typu**:



jarozit

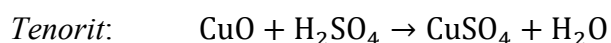
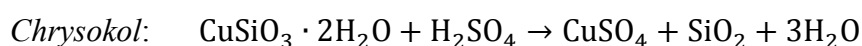
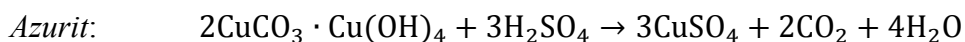
Monovalentní K^+ v *jarozitu* může být podle složení loužícího roztoku nahrazen Na^+ , NH_4^+ .

Sraženiny trojmocného železa zabraňují kontaktu loužícího roztoku s povrchem minerálu, omezují aktivitu bakterií a při loužení hald nebo in-situ snižují propustnost horniny. Tvorbě sraženin je možno zabránit udržováním nízkého pH loužícího roztoku a nízké koncentrace Fe^{3+} v roztoku. Při loužení v nádržích nebo tancích se jarožit používá jako nosič bakterií. Bakterie na něm rostou rychleji než v roztoku. Na tomto principu pracuje BACFOX (BACTERIAL FILM OXIDATION) v Jihoafrické republice.

Elementární síra se oxiduje bakteriemi *Acidithiobacillus ferrooxidans* nebo *Acidithiobacillus thiooxidans* podle následující rovnice:



Vzniklá H_2SO_4 rozpouští oxidické minerály a současně udržuje kyselé prostředí, vhodné pro růst bakterií.



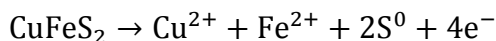
V praxi dochází k přímému i nepřímému loužení současně a záleží jen na druhu minerálu, který z mechanismů bude převažovat.

5.5.2.3 Galvanické rozpouštění

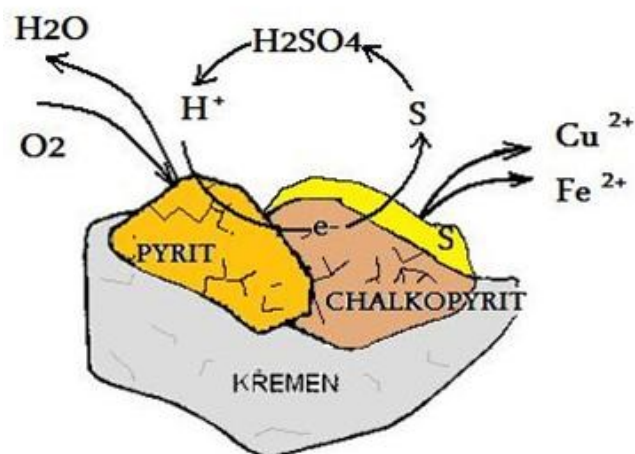
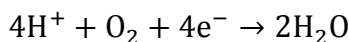
V podstatě jde o nepřímé loužení. Při fyzikálním kontaktu dvou odlišných sulfidických minerálů v elektrolytu se vytvoří galvanický článek. **Elektrický proud prochází z minerálu s vyšším klidovým potenciálem k minerálu s nižším potenciálem.**

Ze sulfidů má v prostředí H_2SO_4 nejvyšší potenciál *pyrit* (0,63 V vůči standardní H-elektrodě v 1M H_2SO_4) a je v tomto článku **katodou** (zápornou elektrodou). *Chalkopyrit* (0,52 V) nebo *sferit* (-0,24 V) mají nižší potenciály a při styku s *pyritem* jsou **anodou** (kladnou elektrodou).

Při galvanickém rozpouštění je povrch anody (*chalkopyrit*) disociovaný, přičemž do roztoku přecházejí uvolněné ionty z anody (Cu^+ , Fe^+) a vzniká **elementární síra** (obrázek 24).

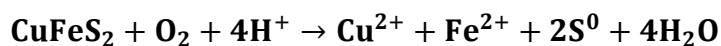


Po přenosu elektronu z anody na katodu a reakci vzdušného O_2 s vodíkem z disociované H_2SO_4 vzniká na povrchu katody (pyritu) voda:



Obrázek 24: Schematické znázornění galvanického rozpouštění chalkopyritu v kontaktu s pyritem

Galvanické rozpouštění chalkopyritu je možno vyjádřit sumárně:



Vzniklá elementární síra tvoří na povrchu elektrody povlak, který brání galvanickému rozpouštění minerálů. Bakterie *Acidithiobacillus thiooxidans* tuto síru oxidují na síranový aniont, odstraňují tak nerozpustný povlak síry a umožňují další pokračování galvanického rozpouštění.

5.6 Bakteriální loužení rud

Průběh technologie biologického loužení pomocí *thionových* bakterií je možné rozdělit do tří fází:

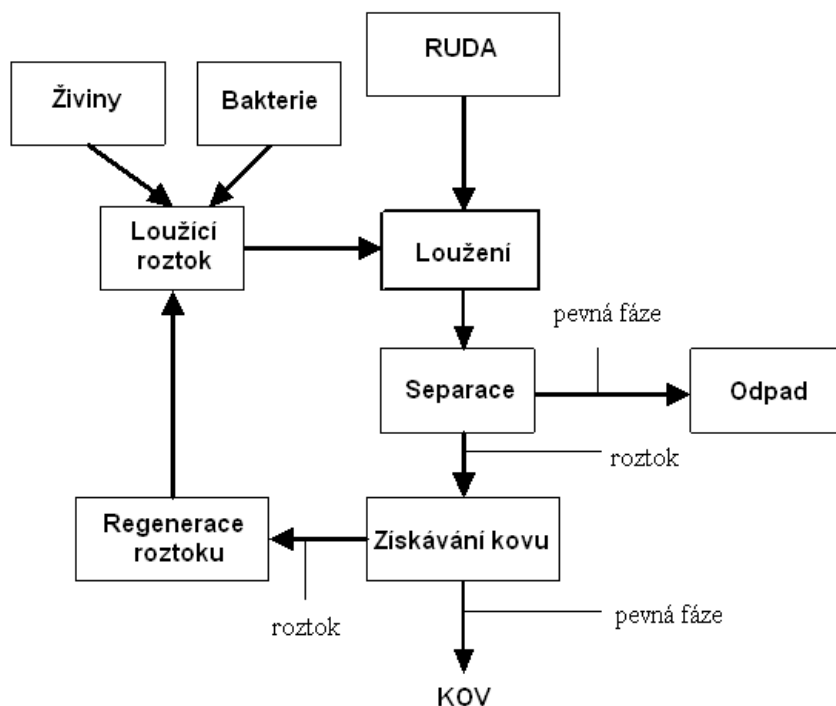
- a) vlastní loužení
- b) získávání kovů nebo více kovů z výluhu
- c) regenerace loužicího roztoku

Při vlastním loužení je extrakční roztok o pH 2,3 – 2,5, obsahující bakteriální kulturu v aktivní (exponenciální) fázi růstu, železo ve formě trojmocného iontu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a kyselinu

sírovou, přivedem do kontaktu s louženou rudou. **V loužené zóně dochází k oxidaci sulfidických minerálů bakteriemi a síranem železitým, k bakteriální oxidaci vznikající síry na kyselinu sírovou a k rozpouštění sulfidických nebo oxidických minerálů v kyselině sírové.** V této fázi loužení je zapotřebí velkého množství loužícího roztoku a kyslíku v loužené zóně. **Výluhy obsahují síran extrahovaného kovu, síran železnatý a železitý a bakteriální populace vyplavené z loužené zóny.** Extrahovaný kov se získá z roztoku v technologické části provozu některými vhodnými metodami (cementace, elektrolýza, extrakce, iontová výměna, srážení a jiné). Vzhledem k tomu, že výluh i odpadní roztoky po oddělení kovů obsahují kovy v toxických koncentracích, je nutno provádět loužení v uzavřeném cyklu nebo odpadní vody před vypouštěním do toku dočišťovat. **Po odstranění předmětného kovu z výluhu se provádí regenerace loužícího roztoku pro jeho použití v dalším cyklu loužení.** Přidává se kyselina sírová pro snížení pH na požadovanou aciditu a pomocí bakterií je dvojmocné železo oxidováno na trojmocné. Proces bakteriálního loužení sulfidických rud znázorňuje obrázek 25.

Technologie postupu bakteriálního loužení

1. Příprava rudného materiálu (drcení, mletí), gravitačně, flotačně, aj.
2. Bakteriální loužení - přechod kovu z rudného materiálu do roztoku
3. Oddělení tuhé a kapalné fáze (zahušťování, filtrace, promývání)
4. Příprava roztoků k vydělení z nich čistých sloučenin nebo kovů
5. Vydělení čistých sloučenin nebo kovů (extrakce, cementace, elektrolýza atd.)
6. Regenerace cirkulujících (vratných) roztoků se zachováním bakterií nebo pěstování bakterií v odděleném uzlu



Obrázek 25: Schéma bakteriálního loužení rud

5.7 Technika loužení rud

První informace o vlastnostech mikroorganismů a jejich schopnosti oxidovat rudy se získávají v laboratoři. Jde většinou o diskontinuální postupy.

5.7.1 Loužení v baňkách (bioreaktorech) za stacionárních podmínek

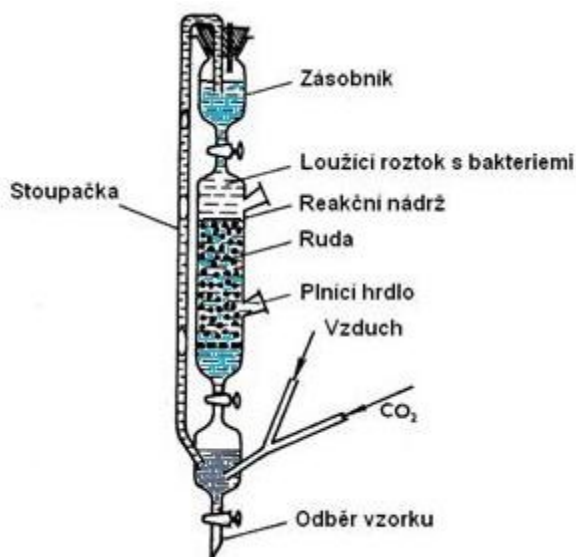
Rozemletá ruda přichází do styku s médiem a bakteriemi v laboratorních baňkách. Proces probíhá za volného přístupu vzduchu na klidném místě po dobu několika týdnů až měsíců. Provzdušňování roztoku je velmi špatné a tudíž i aktivita bakterií je nízká.

5.7.2 Loužení v baňkách (bioreaktorech) za neustálého míchání

Mícháním jemně rozemleté rudy s médiem a bakteriemi v laboratorních baňkách se dosáhne lepšího nasycení suspenze vzduchem. Promíchávání se uskutečňuje probubláváním vzduchu, magnetickým míchadlem nebo třepáním.

5.7.3 Perkolátory

Perkolátory jsou nejčastěji používaná zařízení pro laboratorní studium bakteriálního loužení. Perkolátor pojme 200 - 600 g rudy a 100 - 600 ml roztoku. Perkolátor sestává ze skleněného válce uzavřeného ve spodní části perforovaným porcelánovým dnem nebo skleněnou fritou. Na dno je do $\frac{1}{2}$ až $\frac{2}{3}$ nasypána rozemletá ruda (obrázek 26). Pod tlakem je do postranní trubice vháněn vzduch obohacený oxidem uhličitým, který strhává ze spodní části baňky loužící roztok a vynáší ho do horní části perkolátoru. Rychlost perkolace závisí na pórovitosti materiálu, obsahu jílu, výšce náplně a tlaku vzduchu.



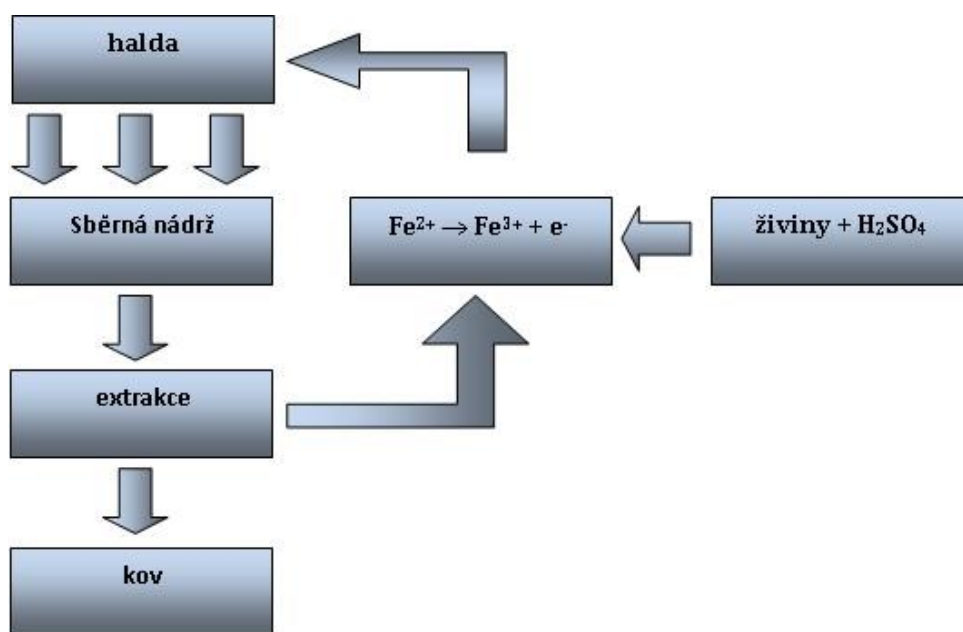
Obrázek 26: Laboratorní perkolátor

5.7.4 Loužící kolony

Jsou několik metrů dlouhé válce o obsahu až 200 tun rudy. Podobají se perkolátorům, jsou vyrobené ze skla, plastické hmoty nebo oceli. Cirkulace loužícího roztoku a jeho promíchávání se vzduchem a CO₂ je jako u perkolátoru. Malé laboratorní kolony jsou používány pro modelování provozních podmínek loužení hald. Jsou vybavené automatickým vybavením pro měření O₂, CO₂, pH a teploty.

5.8 Loužení odvalů a hald

Loužením na haldách se upravují rudy s nízkou kovnatostí. Při provozním loužení je loužící roztok vháněn na vrchol hald, kde je rozváděn kanálky do husté sítě rybníčků. Účinnější je zkrápění z perforovaných trubek nebo speciálním systémem sprch. Aplikuje se též injektování pomocí vrtů, což umožňuje občas nahradit roztok stlačeným vzduchem, obohaceným o CO₂ pro provzdušnění hald. Roztok protéká rozdrcenou rudou, ze které se ve spodní části haldy sbírá a odvádí se k extrakci a odtud do oxidační nádrže, kde za přítomnosti *Acidithiobacillus ferrooxidans* se Fe²⁺ mění na Fe³⁺. Regenerovaný roztok se vede zpět na vrchol haldy. Odvaly jsou podle terénu umístěné na **nepropustný** podklad (vrstva jílu, asfaltu, cementu, gumy, plastické hmoty). Chudá ruda je navážená na hromadu tvaru komolého kužele. Většina starých hald má výšku cca 200 m, šířku na vrcholu 80 m a paty okolo 200 m a obsahuje 50 000 - 300 000 tun rudy. V současnosti se haldy stavějí do tvaru prstovitých výběžků, jsou dlouhé několik stovek metrů a vysoké jen 10 - 15 m. Výhodou je to, že velká povrchová plocha umožňuje dobré provzdušnění a snížení rizika vzrůstu teploty uvnitř haldy nad požadovanou hranici. Schéma procesu loužení sulfidických rud zkrápěním hald je znázorněno na obrázku 27.



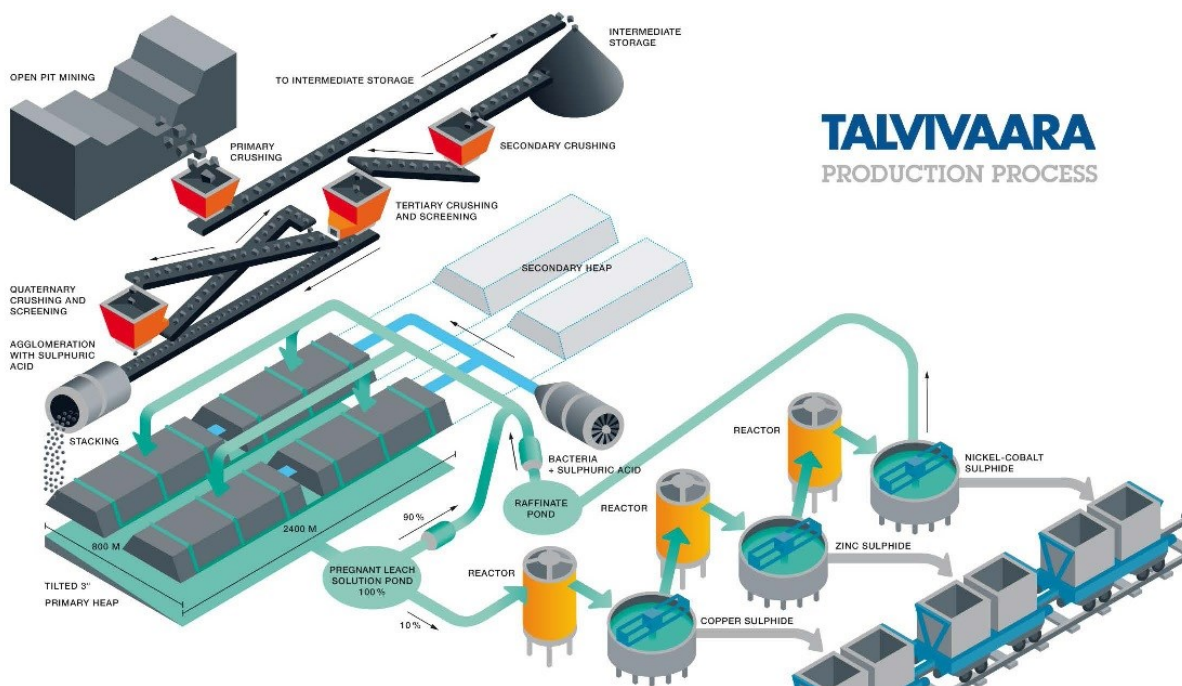
Obrázek 27: Schéma procesu loužení sulfidických rud zkrápěním hald

Účinnost loužení na haldách ovlivňuje mnoho faktorů, mezi které patří například vodní bilance (naředění živného roztoku, odpar), teplota prostředí a množství vzduchu přiváděného do haldy. Dostatečné vzduchování je pro loužení klíčové. Na obrázku 28 je znázorněn vzduchovací systém hald společnosti Talvivaara (Finsko), která se zabývá výrobou Ni, Zn, Cu, Co a U. Ruda obsahuje také Al a Fe, které se pak musí z výluhu odstranit.

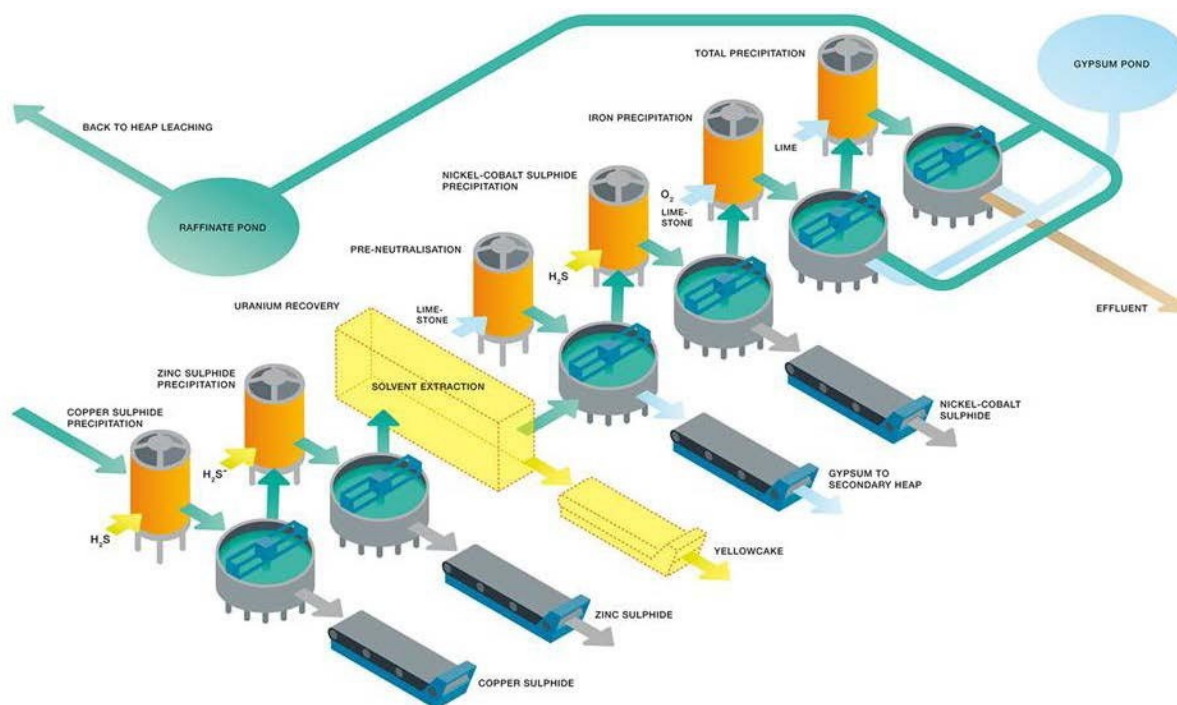


Obrázek 28: Systém vzduchování haldy Talvivaara

Schéma procesu úpravy vytěžené rudy loužením na haldách společnosti Talvivaara je znázorněn na obrázku 29 a 30.



Obrázek 29: Schéma loužení primární suroviny na haldách



Obrázek 30: Schéma technologie zpracování výluhu při získávání Cu, Zn, U a Ni

Při získávání niklu a kobaltu se musí nejprve zvýšit hodnota pH výluhu na 3,7- 4,0, čímž se nejprve vysráží většina hliníku. Jako vedlejší produkt vzniká také síran vápenatý (sádra), který je oddělen a dopraven na odkaliště (sádrové jezero). Ni a Co se pak regenerují srážením za použití sírovodíku, přičemž pH se udržuje na hodnotě 3,6 až 3,8. Oba kovy se srážejí současně a po filtraci a sušení jsou obsaženy v jednom produktu. Zbytkový roztok se pak neutralizuje a odstraní se zbývající kovy. Velká část Fe zbývajících v roztoku se odstraní oxidací (provzdušněním roztoku) a vysráží se jako goethit nebo jako Fe-hydroxid. Zbylý sediment se zahušťuje a dopravuje na odkaliště. Část zbývajících výluhu po srážení je opět využita pro loužení. Konečné srážení ostatních kovů se děje při dalším zvýšení pH na 9-10 přidáním páleného vápna (CaO). Z výluhu se vysráží zbytkové kovy jako hydroxidy a vzniká sádra, která putuje na odkaliště. Zbylý výluh je pak opět použit pro loužení.

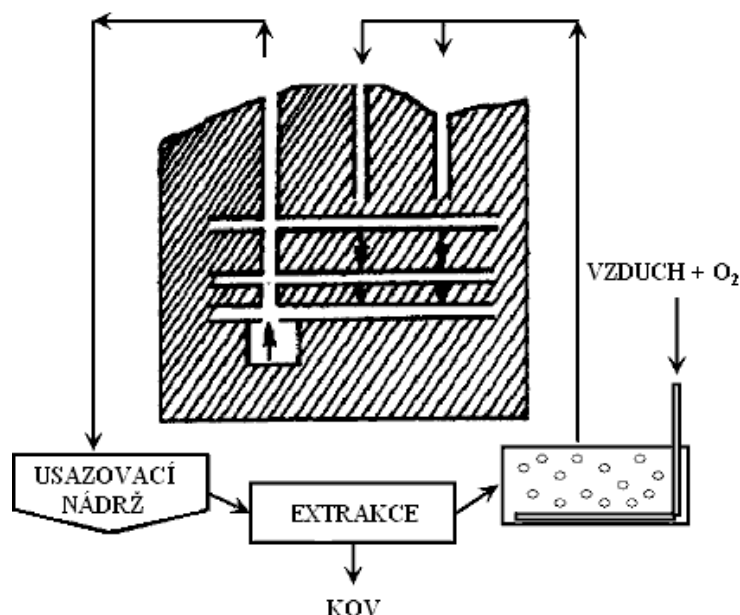
5.8.1 Loužení v nádržích (reaktorech)

Loužení v reaktorech je, oproti loužení na haldách, omezeno nižším objemem zpracovávané suroviny za jednotku času, a proto se v nich louží většinou již surovina předem upravená (například flotačně), čímž se zvýší její kovnatost. Povrch náplně je zkrápen loužicím roztokem, který prosakuje rudou a ze dna je po obohacení odváděn. Většinou se nádrže spojují do baterií v protiproudém uspořádání, kde již částečně nabohacený roztok je použit k loužení čerstvé rudy, kdežto čerstvý roztok reaguje s již částečně vylouženou rudou. Patří sem loužicí tanky typu PACHUCA (válece o průměru 3 m s výškou 12 m a s kuželovým dnem). Ve středu válce je umístěná vertikálně na obou koncích otevřená trubice, kterou se vhání vzduch pod tlakem a jeho bubliny udržují suspenzi ve vznosu.

5.8.2 Loužení in situ (loužení na místě)

Tento způsob je aplikován v opuštěných zavalených nebo zatopených uranových a měděných dolech. Z vrchu důlních děl je veden hlavní a nejhlubší vrt procházející horizontálními chodbami, které jsou situované pod rudným tělesem. Pro dávkování loužícího roztoku je provrtáno několik zavlažovacích sond. Roztok prosakuje rudním tělesem, extrahuje z rudy kovy a obohacený se čerpá na povrch ze dna nejhlubšího vrtu. Obdobně mohou být louženy in-situ staré haldy.

In situ loužení je vhodné pro sedimentární ložiska, které mají dostatečně velký součinitel filtrace pro průnik loužícího roztoku. Zvýšení extrakční schopnosti u nepropustných hornin se docílí narušením jejich celistvosti střelnými pracemi s velkou silou výbuchu (malé podzemní nukleární výbuchy). Schéma podzemního loužení rud in-situ je znázorněno na obrázku 31.



Obrázek 31: Schéma podzemního loužení rud in-situ

5.9 Současné využití bakteriálního loužení

Moderní průmyslové využití biohydrometalurgie začalo bioloužením mědi z podřadného, těžného materiálu. Kennecott Copper Corporation úspěšně používala tento postup od 50. let minulého století. Tohoto příkladu následovaly i jiné důlní provozy v dalších zemích. V dnešní době zůstává odvalové bioloužení velmi nenákladným procesem získávání mědi z hornin, které nemohou být ekonomicky zpracovány jinou metodou. I přes komerční úspěch odvalového bioloužení byla u příslušného loužícího procesu vyvinuta velmi malá snaha o zlepšení mikrobiologické složky. Uplatnění biohydrometalurgie i v těžbě jiných kovů nastalo až v polovině 80. let 20. století, kdy byl uveden do provozu první závod na předúpravu zlatonosného koncentráту. Současné postupy bioloužení mědi a předúpravy zlata jsou

prováděny za použití podpůrných mikroorganismů. Prognózy budoucího průmyslového využití biohydrometalurgie byly v roce 1986 formulovány na workshopu „Biotechnologie v důlním průmyslu, rafinaci kovů a zpracování fosilních paliv“. Tehdy jeden autor, J. F. Spisak, konstatoval, že využití biotechnologií v důlním průmyslu jsou v „období mládí“. Předpokládalo se, že biohydrometalurgie bude potřebovat 10 až 15 let na rozvoj pracovních postupů, praktické provedení a zkoušky v praxi. Spisak prohlásil, že největšími překážkami v aplikaci mikrobiálních postupů v těžebním průmyslu bude získat od vedení podniku souhlas a finanční prostředky. V roce 1986 nebyla technická proveditelnost podstatnou překážkou. Další účastník onoho workshopu, V. I. Lakshmanan, předpovídal průmyslové biohydrometalurgii podobnou budoucnost. Tvrdil, že rozvoj využití biohydrometalurgie v důlním průmyslu bude omezováno konzervativním přístupem k novým technologiím. Lakshmanan předpokládal, že přijetí bude pomalé a bude záležet na představivosti a míře risku ze strany nejvyššího vedení podniků. Dnes zůstávají odhady pánů Spisaka a Lakshmana částečně opodstatněné. Avšak, zájem nejvyššího vedení mnoha podniků o biohydrometalurgii stále roste, jelikož je na ni pohlíženo jako na důležitou komerční technologii budoucnosti, a to díky své jednoduchosti, nízkým nákladům a použitelnosti u chudých rud.

5.9.1 Získávání mědi

Rané průmyslové využití technologie bioloužení zpracovávalo podřadnou mědinosnou rudu v odvalech. Nedávná aplikace této technologie využívá upravené bioloužící haldy. Tyto postupy jsou uplatňovány v zemích jižní hemisféry. Stojí za zmínku, že průkopnické práce v Severní Americe nebyly dotaženy až k průmyslovému využití. Od roku 1980 bylo uvedeno do provozu deset bioloužících provozů na měď (tabulka 7).

Výborným příkladem současného průmyslového využití bioloužení je provoz Quebrada Blanca v severním Chile. Tento bioloužící závod se nachází na Alti Plano ve výšce 4 400 metrů nad mořem, což zároveň vyvrátilo pochyby některých provozovatelů, že loužící bakterie nejsou schopny činnosti kvůli studeným teplotám, malému množství kyslíku a parciálnímu tlaku díky vysoké nadmořské výšce. V Quebrada Blanca se denně podrtí 17 300 tun sulfidické rudy 100% pod 9 mm, pokropí kyselinou sírovou a vrství se do tvaru 6 – 6,5 m vysokých hald. Činnost bakterií podporuje provzdušňování zajištěné řadou přívodů vzduchu, které jsou instalovány pod haldou a nízkotlakými ventilátory. K udržení adekvátních úrovní amoniaku (10 – 20 mg/l) a fosfátů (30 – 40 mg/l) pro činnost bakterií jsou do vyluhovacího roztoku přidávány živné látky. Monitoring bakteriálního procesu zahrnuje respirační měření na místě. Bioloužící proces v Quebrada Blanca dokazuje úspěšnou „evoluci“ biohydrometalurgie v těžebním průmyslu. Konstrukce závodu v Quebrada Blanca a další podobné provozy začlenily bakteriální požadavky tohoto procesu. V současné době se v průmyslových provozech aplikují vědecké poznatky z oblasti zlepšování činností bakterií.

Tabulka 7: Průmyslové závody na loužení mědi v biohaldách

Závod	Velikost (tun/den)	Provoz
Lo Aguirre, Chile	16 000	1980-1996
Gunpowder's Mammoth Mine, Austrálie	<i>in-situ</i> ^a	1991- do současnosti
Mt.Leyshon, Austrálie	1 370	1992- uzavřen (1997)
Cerro Colorado, Chile	16 000	1993- do současnosti
Girilambone, Austrálie	2 000	1993- do současnosti
Ivan-Zar, Chile	1 500	1994- do současnosti
Quebrada Blanca, Chile	17 300	1994- do současnosti
Andacollo, Chile	10 000	1996- do současnosti
Dos Amigos, Chile	3 000	1996- do současnosti
Zaldivar, Chile	≈20 000	1998- do současnosti
^a ≈1,2 milionů tun rudního tělesa		

5.9.2 Předúprava zlata

Zlato se v přírodě vyskytuje v různých formách. Jako ryzí zlato například v podobě zlatinek nebo zlato vázané ve slitinách s jinými kovy. Podle výzkumů za použití transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a Mössbauerové spektroskopie se zjistilo, že zlato je vázané také do krystalické mřížky některých sulfidických minerálů jako jsou například pyrit, arzenopyrit, chalkopyrit, antimonit nebo sfalerit. V této formě výskytu zlata v rudách (**rezistentní zlaté rudy**) jsou metody loužení v kyanidových solích nebo thiomocovině jen málo účinné, poněvadž i při velmi jemném mletí se zlato uzavřené v krystalických mřížkách minerálů nemůže dostat do kontaktu s rozpouštědlem.

V takových případech se používají metody umožňující rozklad zlatonosných sulfidů a to:

1. pražení (2 hodiny při teplotě 450 °C a 2 hodiny při teplotě 650 °C)
2. loužení za tlaku (autoklávy s mechanickou agitací 2-3 hodiny při teplotě 180 °C)
3. biochemická oxidace

Pro předzpracování sulfidického zlatonosného koncentrátu biooxidací, před následující kyanizací nebo loužením v thiomocovině, bylo uvedeno do provozu šest závodů (tabulka 8). Tyto závody používají velké, provzdušněné, míchané reaktory na biooxidaci zlatonosných pyritů a arzenopyritů pomocí mezofilních bakterií rodů *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, termofilních bakterií rodu *Sulfolobus* nebo jejich směsných kultur, popřípadě jiných kultur izolovaných a speciálně šlechtěných pro tyto účely, avšak blíže nespecifikovaných z důvodu obchodního tajemství.

Závod Youanmi v Austrálii, který je momentálně uzavřen kvůli nízkým cenám zlata a vysokým nákladům na těžbu, používá technologii **BacTech**, která je postavena na směsi 3 morfologicky odlišných bakteriálních druhů získaných izolací z místních půdních kultur a označovaných jako bakterie mírně termofilní. Tyto bakterie jsou autotrofní, oxidují dvojmocné železo a síru a na rozdíl od *Acidithiobacillus ferrooxidans* dokáží oxidovat i As^{3+} na As^{5+} , což usnadňuje vázat As po rozložení arzenopyritu na tuhou stabilní sraženinu arzeničnan železitý. Biooxidace probíhá při teplotách mezi 30°C a 55°C. Tato směsná kultura

bakterií byla adaptovaná až na pozoruhodnou hodnotu 25 g/l As v roztoku. Při oxidaci arzenopyritu na 55% se zvýšila výtěžnost Au z 35% na více než 90%. Bac Tech kultura je podrobena rozsáhlým laboratorním zkouškám nejen na rezistentní zlaté rudy, ale i na rudy mědi a niklu.

Dalších pět závodů na zpracování sulfidických zlatonosných koncentrátů používá postup **BIOX**, což je směsná kultura *Acidithiobacillus* a *Leptospirillum*, která je aktivní mezi 40°C až 45°C. Předúprava biooxidací v reaktorech uzavřených v nádrži se průmyslově využívá jen u vysoce kvalitních flotačních koncentrátů. Biooxidace celé rudniny nemůže obecně ustát spojené náklady na energii na zajištění provzdušňování.

Předúprava méně kvalitní rudniny biooxidací může být provozována v haldách, podobně jako u bioloužení mědi. Tento postup využívající biohald stále čeká na širší průmyslové využití, i když Newmont Gold Company prokázala použitelnost předúpravy biooxidací v haldách v praxi, a to u velkých předváděcích hald. Biooxidace se provádí u rudniny podrcené na 100 % pod 12,7 mm. Haldy jsou větrány a předúprava se provádí v časových úsecích dlouhých až 270 dní. Oxidovaná ruda je pak z oblasti předúpravy přemístěna, neutralizována a loužena. Výtěžnost zlata se pohybuje mezi 60 a 80% obsažených hodnot, v závislosti na mineralogii a velikosti použitých zrn. K předúpravě v haldách biooxidací se většinou přistupuje, pokud je ruda méně kvalitní.

Tabulka 8: Průmyslové biooxidační závody na úpravu flotačních Au-koncentrátů

Závod	Velikost (tun/den)	Provoz
Fairview (JAR)	35	1986, 1991 – do současnosti ^a
Sao Bento (Brazílie)	150	1990- do současnosti
Harbour Lights (Austrálie)	40	1992- 1994
Wiluna (Austrálie)	115	1993- do současnosti
Ashanti (Ghana)	1 000	1994- do současnosti
Youanmi (Austrálie)	120	1994- 1998

^aZávod Fairview byl uveden do provozu v roce 1986 a v roce 1991 expandoval na 35 tun/den

Současné uzavření závodu na zpracování Au-rudniny biooxidací v Youanmi a zpoždění ve spuštění průmyslového procesu předúpravy biooxidací v haldách v Newmontu se odráží na cenách zlata. I když jsou inovační biohydrometalurgické postupy, jako loužení v biooxidačních haldách, relativně nízkonákladové, jejich realizace ve velkém měřítku vyžaduje značný kapitál. Některé společnosti možná nebudou ochotny takto investovat, a to v dobách nízkých cen za kovy a počkají s implementací, až nastanou příznivější ekonomické podmínky.

5.9.3 Získávání jiných kovů

V současné době se biohydrometalurgie aplikuje v průmyslovém měřítku k loužení mědi a předúpravě zlatonosných rud a koncentrátů. Ve velkém měřítku byla také předvedena funkčnost bioloužení u uranu. Bioloužení a bioúprava široké řady základních a platinových kovů mají značný potenciál. Mikrobiální loužení sulfidů základních kovů – Co, Ga, Mo, Ni, Zn a Pb – bylo realizováno v poloprovozních podmínkách. Sulfidické minerály obsahující

platinové kovy (Pt, Rh, Ru, Pd, Os a Ir) mohou být předupravovány mikrobiálně. Další možné průmyslové využití bioloužení se jeví u niklu a kobaltu.

Billiton vyvinul metodu BioNIC®, což je biohydrometalurgická technologie k získávání niklu z méně kvalitních sulfidických rud. Tato technologie je založena na postupu Goldfields BIOX® k předúpravě zlatonosných koncentrátů biooxidací. Poloprovozní testy bioloužení niklu z pentlanditu v komplexním sulfidickém koncentrátu prokázaly účinnost smíšené kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* a *Leptospirillum ferrooxidans*. Bioloužící část postupu je úspěšná, ale komerční využití bude také záviset na selektivní výtěžnosti niklu z loužicího roztoku. Tento aspekt je možný při uplatnění konvenčních metalurgických metod iontové výměny či extrakce rozpouštědly. Biotechnolog si musí být vědom skutečnosti, že prokázaný účinek mikroorganismů je pouhou součástí průmyslového postupu a je třeba vše posoudit, včetně ekonomické stránky, před tím než je závod postaven.

Bioloužení kobaltu z pyritových koncentrátů je už velmi blízko průmyslovému využívání, možný je rok 2005. Návrhy projektu Kasese v dole Kilembe v Ugandě už byly dokončeny. K bioloužení kobaltu bude použito inokulum mezofilních bakterií oxidujících železo v systému míchaných reaktorů. Slibné pokroky v bioloužení kobaltu a niklu jsou předzvěstím průmyslového využití biohydrometalurgického zpracování základních kovů, jiných než měď.

Kušnierová a kol. (2002) uvádí aplikační možnosti mikroorganismů v minerálních biotechnologiích - viz tabulka 9 a 10, kde jsou uvedeny schopnosti mikroorganismů loužit některé kovy.

Tabulka 9: Možnosti aplikace mikroorganismů v minerálních technologiích

Primární suroviny	Sekundární suroviny
Získávání neželezných kovů z nebilančních surovinových zdrojů	Získávání neželezných kovů z odpadů báňské a úpravnické činnosti
Získávání neželezných kovů z koncentrátů	Získávání neželezných kovů z odpadů hutnické výroby
Ovlivnění fyzikálních vlastností minerálů před úpravnickým zpracováním	Čištění odpadních vod od toxických těžkých kovů
Sorpce kovů ze zředěných roztoků báňské či mořské vody	Čištění odpadních vod od ropných produktů
Získávání Al z alumo-silikátových surovin	Regenerace loužicího činidla na bázi $Fe_2(SO_4)_3$
Defertizace, desilikace silikátových a alumosilikátových surovin	Výroba flotačních reagecií na bázi mastných kyselin
Přímé a nepřímé odsíření uhlí	Čištění půd od ropných produktů, pesticidů
Snižování obsahu methanu v uhelných slojích - zvýšení bezpečnosti práce	
Intenzifikace těžby ropy	

Tabulka 10: Schopnost mikroorganismů loužit některé kovy

Prvek	Forma výskytu	Mikroorganismy
Cu	sulfidická	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans, Leptospirillum</i>
U	oxidická s příměsí pyritu	<i>Uranobacillus uranooxidans, Pseudomonas, Achromobacter, Acidithiobacillus ferrooxidans</i>
Mn	oxidická	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans, Bacillus, Circulans B. polymyxa, B. ceresis, Achromobacter, Aspergillus niger, Pseudomonas aeruginosa</i>
Zn	sulfidická	<i>Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum</i>
Pb	sulfidická	<i>Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum</i>
Si	bauxity	<i>Silikátové bakterie, Aspergillus niger, B. mucilaginosa, B. circulans</i>
Sb	sulfidická	<i>Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus „Y“, Stibiobacter, Acidithiobacillus thiocyanooxidans</i>
As	sulfidická	<i>Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum</i>
As	jiné As ³⁺	<i>Pseudomonas putina, Alcaligenes eutrophus, Pseudomonas arsenooxidans</i>
Ni	sulfidická	<i>Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum</i>
Al	silikátová	<i>Aspergillus niger, Penicillium glaucum, Penicillium brevicaulis</i>
Fe	Fe ²⁺ v silikátech	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans, Aspergillus niger, B. polymyxa, B. circulans, Penicillium species, Penicillium glaucum, Pseudomonas</i>
Cd	sulfidická	<i>Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum</i>
Au	ryzí	<i>Aeromonas Bacillus, Pseudomonas, B. megatherium, B. Wesenthalicus, niger, Pseudomonas liquefaciens, Aspergillus niger</i>
Au, Ag	sulfidická	<i>Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum, Sulfolobus acidocaldarius</i>



Shrnutí

V této kapitole byly popsány základní techniky a zařízení na loužení suroviny, byl zde také vysvětlen princip a význam biochemického loužení hlavních kovonosných surovin pomocí mikroorganismů.



Důležité

Důležité: Techniky loužení a zařízení pro loužení kovonosných surovin se neustále vyvíjí a zefektivňují, stejně tak se neustále vyvíjí adaptace a genetické modifikace bakterií pro loužení surovin nebo získávání kovů z roztoků a podobně.



Kontrolní otázky

- Jaké jsou základní typy způsobů loužení?
- Co je to tlakové loužení a uveďte příklad jeho využití?
- Popište a porovnejte podzemní loužení s loužením povrchovým.
- Co je to přímá a nepřímá cesta při biochemickém loužení sulfidických rud?



Použitá literatura

BRANDL, Helmut. *Microbial leaching of metals*. Švédsko, 2013

Cvetnaja metallurgija nakanune XXI veka: Sborník vědeckých prací „Gincvetmet“, Moskva 1998

KUŠNIEROVÁ M.: *Biohydrometalurgia*. Banický ústav SAV, Košice, 1992

KUŠNIEROVÁ, Mária a Peter FEČKO. *Minerálné biotechnologie I*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2001

KRIŠTOFOVÁ, Dana a Gabriela ŠTĚRBOVÁ. *Biologické loužení metalurgických odpadů*. Hradec nad Moravicí, 2003.

LUPTÁKOVÁ, Alena, Mária KUŠNIEROVÁ a Peter FEČKO. *Minerálné biotechnologie II*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2002, 152 s. ISBN 80-248-0114-0.

ŠPALDON F.: *Úprava nerastných surovín*. Alfa, Bratislava, 1983

ŠTĚRBOVÁ, Gabriela. *Bakteriální loužení a jeho využití při získávání kovů*. Ostrava, 2003.

Talvivaara site visit. *Talvivaara* [online]. [cit. 2018-08-17]. Dostupné z: <http://talvivaara.crasman.fi/en/>

ZÁVADA, Jaroslav a Tomáš BOUCHAL. *Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010, 99 s. ISBN 978-80-248-2356-0.

6 Příprava výluhu na srážení



Cíle kapitoly

Cílem této kapitoly je objasnit studentům metody úpravy výluhu po loužení před vysrážením kovů z roztoku.



Stručný obsah kapitoly

Ionexy, jejich význam, princip a dělení, kapalinová extrakce, význam, princip, zařízení na extrakci.



Získáte

- Přehled metod úpravy výluhu před srážením a jejich význam



Budete umět

- Definovat význam, princip a využití iontové výměny na ionexech
- Definovat význam, princip a využití kapalinové extrakce



Čas

Ke studiu této kapitoly budete potřebovat asi 1,5 hodiny.

Roztok užitkové složky – výluh, který získáme z procesu loužení, je zpravidla velmi znečištěný jemnými zrníčky jaloviny z louženého materiálu. Tyto tuhé částičky je třeba před srážením z výluhu odstranit. Hlavní technologické postupy, které se při čištění výluhu uplatňují, jsou běžně používané technologické postupy zahušťování a filtrace. Pokud mají částice znečišťující výluh koloidní rozměry, intenzifikuje se jejich sedimentace **koagulací** nebo **flokulací**.

Na **zahušťování** se používají diskontinuálně pracující sedimentační nádrže převážně čtyřúhelníkového půdorysu nebo kontinuálně pracující kruhové zahušťovače s mechanickým

nepřetržitým shrnováním sedimentu k vynášecímu otvoru ve středu kuželovitého dna. Na rozdělení tuhé fáze od kapalné se v chemické úpravě používají různé konstrukce podtlakových i přetlakových filtrů.

V procesu loužení se do roztoku, kromě užitkové složky, dostanou také nežádoucí vedlejší produkty. Proto je potřebné z kapalného výluhu izolovat před srážením čistý roztok užitkové složky.

Protože procesy zahušťování a filtrace znamenají v hydrometalurgii značné náklady zatěžující zpracování, projevuje se v poslední době snaha získat kovy přímo ze rmutů. Jako příklad lze uvést využívání iontoměníčů nebo kapalných extrakčních činidel, jako je tomu u procesu **Solvent in Pulp**. Při zpracování výluhů s obsahem mědi je doporučen způsob jejího vycementování přímo ze rmutu. Po aktivaci se pak prahová měď odděluje flotací. Uvedený proces Solvent in Pulp šetří nejen značně vysoké náklady za usazování, ale umožňuje i mnohonásobné zmenšení objemu kyselých roztoků potřebných k loužení. To se pak projeví ve snížené spotřebě extrakčních organických činidel.

6.1 Ionexy v chemické úpravě výluhu

Základem výměny iontů iontoměníče jsou tuhé makromolekulární látky nerozpustné ve vodě a běžných rozpouštědlech skládající se z pevné kostry – **matrice**, kterou tvoří elektricky nabitě iontové skupiny a v mezerách se volně pohybují ionty opačného náboje. Ionty, které chceme zachytit na iontoměníči, jsou pohyblivé a elektricky vyvažují náboj iontových skupin matrice. Jsou nahrazovány ionty se stejným nábojem, které obsahují funkční skupiny matrice.

Iontovou výměnu můžeme zjednodušeně charakterizovat jako výměnu mezi ionty tuhé fáze (iontoměníče) za **ekvivalentní množství iontů** obsažených v roztoku, se kterým přichází tuhá fáze do styku. Při tomto procesu se tuhá fáze podstatně nemění. **Proces výměny iontů závisí na afinitě iontů k měničiči a především na jejich koncentraci.**

Jsou známé mnohé **přírodní** i **syntetické látky**, které mají schopnost vyměňovat ionty, avšak v technické praxi jsou obzvláště významné měničiče iontů na bázi **syntetických pryskyřic** (obrázek 32) a méně pak **minerální měničiče iontů**, které jsou aplikovatelné ve slabě kyselém nebo slabě zásaditém pH.

Minerální ionexy můžeme dále rozdělit na anorganické a organické. Nevýhodou anorganických ionexů je jejich malá sorpční kapacity. Výhodou je pak vysoká odolnost vůči radiaci a vysokým teplotám.

- Syntetické ionexy (materiál na bázi pryskyřice, styrenu, divinylbenzenu, polyakrylátu, fenolformaldehydových pryskyřic a pod.)
- Minerální ionexy
 - Anorganické (hlinitokřemičitany - zeolity apod.)
 - Organické (huminové látky, sacharidy, fulvokyseliny apod.)



Obrázek 32: Matrice iontoměniče vyrobená na bázi syntetické pryskyřice

Podle charakteru a vlastností účinných funkčních skupin se iontoměniče (ionexy) dělí na:

- měniče kationtů (**katexy**), s kyselými funkčními skupinami,
- měniče aniontů (**anexy**), se zásaditými funkčními skupinami,
- **amfoterní měniče** iontů, s oběma druhy funkčních skupin.

Pokud ionexy obsahují jediný druh funkčních skupin, jsou **monofunkční**, pokud obsahují více funkčních skupin, jsou **polyfunkční**.

Živcové (pryskyřicové) měniče iontů jsou uměle připravované ionexy s výbornou chemickou i mechanickou stálostí. Jejich rozvoj souvisí s vývojem makromolekulární chemie. Základem (matricemi) těchto iontoměničů jsou vysokomolekulární prostorové sítě velkých uhlovodíkových řetězců. Na této matici jsou pevně, kovalentní vazbou vázané, funkční skupiny schopné elektrolytické disociace a tedy i výměny iontů.

Funkční skupiny katexů:

Silně kyselé

$R - SO_3^- H^+$ sulfonová

$R - CH_2SO_3^- H^+$

Středně kyselé

$R - PO_3^{2-} H_2^{2+}$ fosfonová alkyl(aryl) fosforečná

Slabě kyselé

$R - COO^- H^+$ karboxylová

$R - CH_2COO^- H^+$

Funkční skupiny anexů:

Silně bazické

$R_4 - N^+(OH)$ kvartérní aminy

$R-N^+(CH_3)_3(OH)$

$R-CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2(OH)$

Středně bazické

$R-CH_2CH_2NHC(NH_2)=N^+H_2$

Slabě bazické

$-NH_2$ primární aminy

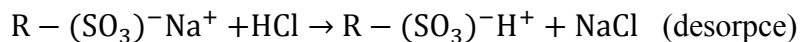
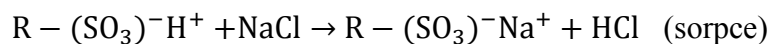
$-NHR$ sekundární aminy

$-NR_2$ terciární aminy

6.1.1 Katexy

Základem katexu je plastová kulička, vyrobená například z polystyrenu a divinylbenzenu. Na takto získanou plastovou kuličku se vhodným způsobem navážou tzv. **funkční skupiny** jako například $-SO_3^-H^+$ (zbytek kyseliny sulfonové), které disociují v celém rozsahu pH (jsou silně kyselé).

Funkční skupiny $R-COO^-H^+$ (slabé katexy) nedisociují v silně kyselém prostředí (jsou slabě kyselé). Tyto skupiny jsou schopny vyměňovat vodík za různé ionty kovů, např. sodík, vápník, hořčík, draslík, železo apod. Jako příklad můžeme uvést iontovýmennou reakci mezi kationty sodíku a kationty vodíku sulfonové funkční skupiny.

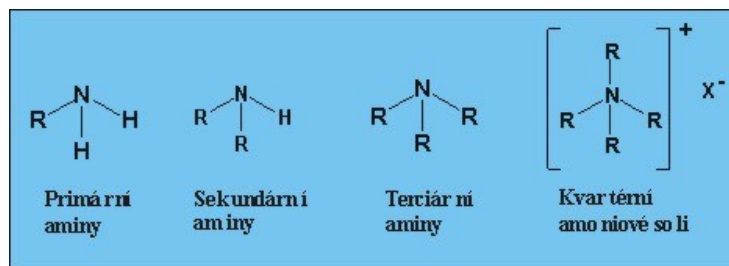


6.1.2 Anexy

V anexech v celém rozsahu pH disociují **kvartérní aminy** (silně zásadité), zatímco skupiny primárních, sekundárních a terciárních aminů disociují jen v kyselém nebo neutrálním prostředí (slabě zásadité). Matrice může být například kopolymer na bázi **styrenu** a **divinylbenzenu**.

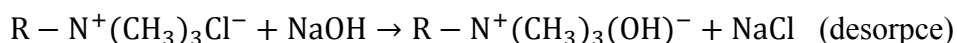
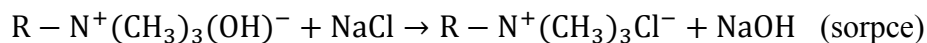
Aminy (obrázek 33) jsou sloučeniny, které lze odvodit od amoniaku náhradou vodíkových atomů uhlíkovými zbytky. Nahrazením jednoho atomu vodíku vznikají aminy primární $R - NH_2$, nahrazením dvou atomů vodíku aminy sekundární $(R)_2NH$ a nahrazením tří atomů vodíku aminy terciární $(R)_3N$. Při vazbě čtyř radikálů vznikají kvartérní amoniové soli

$[(R)_4N]^+X^-$. Aminy se vyznačují charakteristickým zápachem připomínající rybinu.



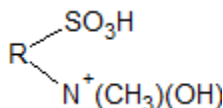
Obrázek 33: Strukturální vzorce aminů

Jako příklad iontové výměny na anexech můžeme uvést reakci mezi kationty chloru a silně bazickou funkční skupinou anexu.



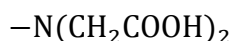
6.1.3 Amfoterní ionexy

Amfoterní ionexy obsahují katexové i anexové funkční skupiny. Výměna iontů závisí především na pH upravovaného výluhu.



6.1.4 Chelatotvorné (chelatační) ionexy

Tyto ionexy vytvářejí s kationty kovů, především s těžkými kovy a kovy alkalických zemin, komplexní vazby. Jejich matrice je nejčastěji na bázi styren-divinylbenzenového kopolymery ve tvaru kuliček s iminodioctovou funkční skupinou, která vytváří stabilní komplexy s většinou kationtů.

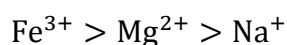


6.1.5 Vlastnosti ionexů

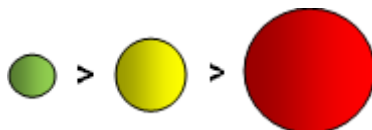
Moderní ionexy se vyrábějí ve formě kuliček s přibližnými rozměry 0,2 – 1,2 mm. K nejdůležitějším fyzikálně-chemickým vlastnostem ionexů patří **výměnná kapacita**. Je to množství iontů (hmotnostní nebo objemově), které je jednotka ionexu schopná vyměnit. Toto množství je určováno počtem tuhých iontů obsažených ve hmotě ionexu, protože jejich elektrický náboj musí být na každém místě měniče kompenzovaný nábojem pohyblivých iontů roztoku. **Ionová výměna je proces přesně stechiometrický.**

Ionex přednostně sorbuje:

- a) ion s vyšším mocenstvím pro jeho vyšší elektrostatický náboj



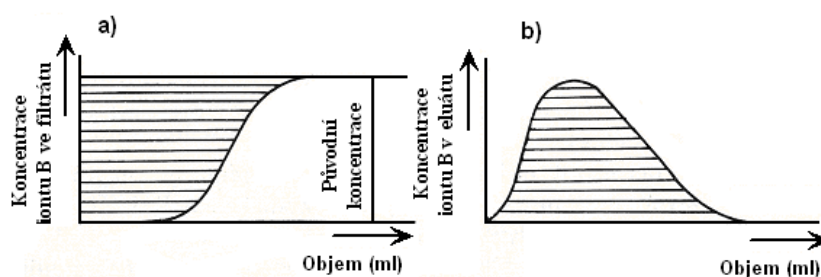
- b) v hydratovaném stavu iont menšího průměru na základě mechanického síťového efektu



- c) ion, který ve větší míře tvoří s efektivními skupinami ionexu málo disociované soli nebo komplexy.

Rychlost výměny iontů závisí od rychlosti pronikajících iontů živící tvořící ionex. Na rychlost difuze a tím i na rychlost výměny iontů má vliv struktura ionexu, hustota prostorové sítě základního polymeru a charakter i množství funkčních skupin.

Práce s ionexem probíhá v dynamických podmínkách. Přes určité množství ionexu A v koloně nebo na filtru protéká roztok výluhu B. Když sledujeme koncentraci iontů B v roztoku vytékajícím z kolony (filtrát) naplněné ionexem A a graficky znázorníme závislost koncentrace iontu B na objemu proteklého vzorku, dostaneme sorpční křivku (obrázek 34a). Když obrátíme proces a budeme na ionex přidávat roztok elektrolytu A (u katexu např. HCl), bude nám ze živice vytěšňovat ion B. Tento proces se nazývá **eluce**, **regenerace** nebo **desorpce**. Příslušný průběh závislosti koncentrace iontu B v eluátu na objemu eluátu bude podle obrázku 34b. Regenerace se provádí přebytkem regeneračního činidla (až 6 krát). U katexů se nejčastěji používá H₂SO₄ (0,5 M) nebo HCl (1M).



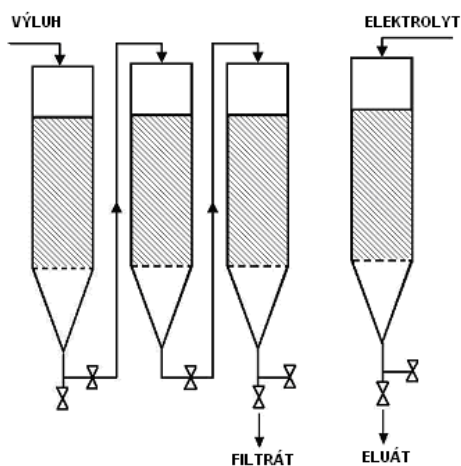
Obrázek 34: Sorpční (a) a desorpční (b) křivka ionexu

6.1.6 Zařízení na výměnu iontů

Nejčastěji probíhá výměna iontů v ionexových kolonách, kde roztok protéká přes stabilní vrstvu ionexů. V praxi bývá většinou několik sorpčních kolon zapojených za sebou (obrázek 35). Na obrázku jsou znázorněny 4 kolony, ze kterých 3 pracují jako sorpční a ve čtvrté probíhá současně eluce (desorpce). Kolony se zapojují v pořadí cyklicky tak, že když se první

přívodní kolona nasytí, přepojí se na desorpci a regenerovaná kolona po eluci pak začíná svoji činnost znovu jako sorpční kolona. Poloprovodní ionex je možné vidět na obrázku 36.

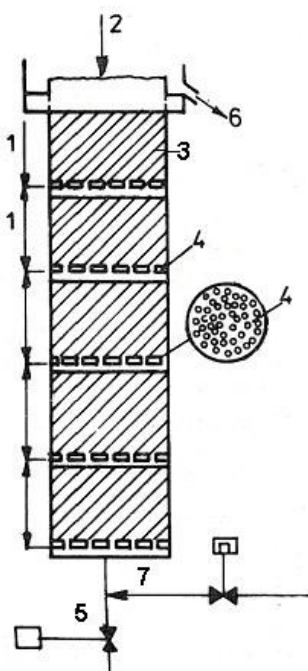
Druhý způsob iontové výměny je promíchávání roztoku (nebo přímo rmutu) ionexem. Tento způsob se využívá v chemické úpravě rud **zlata, uranu, molybdenu apod.** Vyžaduje mechanicky pevnější iontoměnič zrnitosti 0,5 – 1,5 mm a mletí rudy na jemnost pod 0,1 mm. Zahuštění rmutu je 1:1. Rmut se s ionexem promíchává pneumaticky. Moderní výměnný ionexový systém, který byl vyvinutý na zdokonalení výměny iontů (pro extrakci uranu), je schematicky znázorněn na obrázku 37.



Obrázek 35: Řada ionexových kolon zapojených za sebou



Obrázek 36: Katexový ionex



- 1 - díl kolony,
- 2 – přívod iontoměniče,
- 3 – vrstvy iontoměniče,
- 4 – dírkované přepážky,
- 5 – výpusť iontoměniče,
- 6 – odtok filtrátu,
- 7- přívod roztoku

Obrázek 37: Schéma protiproudé ionexové kolony

Roztok stoupá v koloně zdola nahoru rychlostí, která fluidizuje lůžko iontoměniče a zabraňuje přepadávání zrn iontoměniče otvory v dírkovaných přepážkách. Periodicky se přívod roztoku přeruší a část iontoměniče propadne z vyšších oddělení do nižších a část z nejnižšího oddělení (obohacený iontoměnič) se vypouští, aby se eluoval.

6.1.7 Pracovní cyklus iontoměničů

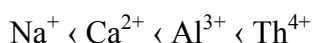
Voda vstupující na ionexy musí být čirá, zbavená mechanických nečistot, suspendovaných látek a koloidních částic. Ionexové filtry nemají sloužit jako mechanický filtr. Při předřazeném čiření nebo dekarbonizaci vápnem nemá na ionexech docházet k dobíhání srážecích reakcí. Vstupní voda na ionexy nesmí obsahovat olej (například při změkčování kondenzátu) a volný chlór v množství vyšším než 0,2 mg/l. Má obsahovat co nejmenší množství neiontového železa a hliníku. Většina závad v provozu ionexových filtrů je způsobena nedokonalou nebo špatně provozovanou předúpravou a nedostatečným, popřípadě málo intenzivním praním. Pracovní cyklus iontoměniče můžeme rozdělit na:

- **pracovní fáze** (dochází k výměně iontů)
- **praní** (odstranění nečistot zachycených ionexem a nakypření ionexu po pracovním období)
- **regenerace** (převedení ionexu pomocí regeneračního činidla zpět do činné formy – HCl, NaCl, NaOH)
- **vymývání** (odstraňování z ionexu přebytečný regenerační roztok)

6.1.8 Přehled selektivnosti adsorpce iontů u katexů a anexů

Na základě výsledků experimentů bylo sestaveno pořadí afinity různých iontoměníčů k iontům v roztoku, tzv. **selektivní řady**.

Pro katexy:



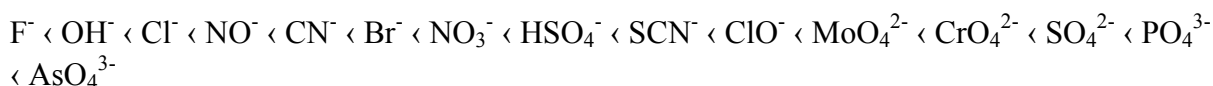
Pro sulfokatexy (silně kyselé katexy):



Pro katexy s karboxylovou skupinou (slabě kyselé katexy):



Pro silně zásadité anexy s kvarterními amoniiovými skupinami:



6.1.9 Parametry ionexu

Pro každý ionex je důležitá charakteristika jeho technologických vlastností. Na základě těchto parametrů je pak možné vybrat nejvhodnější ionex pro danou technologii. Nejčastěji jsou ionexy charakterizovány podle:

Bobtnavost - bobtnavost vyjadřuje míru bobtnání, vyjadřuje se jako nárůst objemu ionexu po namočení ve vodě, udává se v procentech a dosahuje až 40 %.

Zrnění - udává velikost zrn ionexu. Udává se rozsah zrnění, případně koeficient stejnozrnnosti, obvykle jako podíl d_{60} ku d_{10} , kde d_{10} je průměr zrn, jehož hodnoty dosahuje a překračuje 90 % materiálu, d_{60} je průměr zrn, kterého dosahuje nebo překračuje 40 % materiálu.

Procento zesíťování - určuje odolnost ionexu. Udává se jako procentuální podíl divinylbenzenu.

Stabilita ionexu - ionex mohou narušit oxidační činidla, mechanická destrukce a teplota - zvýšení teploty ohrožuje obzvláště silné anexy II. typu, které se rozkládají již při 50 - 80 °C. Dále se stanovuje radiační odolnost a odolnost vůči osmotickým šokům při prudké změně pH, což způsobuje rozdílné namáhání matrice.

Selektivita ionexu

Specifické zatížení ionexu - objem vody zpracovaný 1m^3 ionexu za určitý čas

Výkon ionexu - objem upravené vody za určitou časovou jednotku

Hustota ionexu

Celková kapacita ionexu - látkové množství funkčních skupin ionexu, přepočítaná na jednomocné ionty, udává se jako $\text{val} \cdot \text{l}^{-1}$.

Užitková kapacita ionexu - látkové množství iontu (vyjádřené jako jednomocné ionty), které ionex zachytí do okamžiku průniku. Udává se v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Stanovit lze podle rovnice:

$$\text{kap}_{\text{už}} = \frac{z \cdot V_{\text{výluhu}} \cdot (c_{\text{vstup}} - c_{\text{výstup}})}{V_{\text{ionexu}}} \cdot 10^{-3} \cong \frac{z \cdot V_{\text{výluhu}} \cdot c_{\text{vstup}}}{V_{\text{ionexu}}} \cdot 10^{-3} \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$$

z – valence sorbovaného kovu

$V_{\text{výluhu}}$ – objem sorbovaného výluhu [l]

c_{vstup} – koncentrace kovu ve výluhu [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

$c_{\text{výstup}}$ – koncentrace kovu na výtoku z ionexu (po sorpci) [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

V provozu je třeba počítat i s **tlakovou ztrátou** výluhu protékajícího ionexem. Čím menší kuličky matrice, tím je vyšší kinetika sorpce, ale zároveň i větší tlaková ztráta.

Ztrátu tlaku lze vypočítat podle Ergunovy rovnice:

$$\Delta p = \frac{150\eta(1-\varepsilon)^2 v_0 h_b}{\varepsilon^3 d_p^2} + \frac{1,75(1-\varepsilon)\rho v_0^2 h_b}{\varepsilon^3 d_p}$$

h_b – výška ionexového lože [m]

η – dynamická viskozita výluhu [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

ε – pórovitost lože ionexu [%]

v_0 – povrchová rychlost výluhu [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

d_p – průměr kuličky ionexu [m]

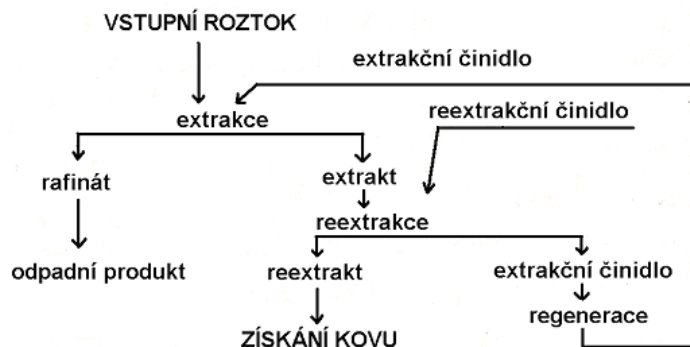
ρ – hustota výluhu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

6.2 Extrakce organickými rozpouštědly

V hydrometalurgii se pod pojmem **kapalinová extrakce** (extrakce organickými rozpouštědly) rozumí převádění solí kovu z vodného roztoku do kapalné organické fáze nemísitelné s vodou. **Účelem převedení kovu z vodné fáze do organické může být buď jeho získání v čisté formě nebo jeho odstranění z roztoku, jestliže je tento kov nečistotou.**

Látka, která nás zajímá (kov nebo jeho sloučenina), reaguje s extrakčním činidlem za tvorby chemické látky, která je rozpustnější ve fázi organické než ve fázi vodné. Vzniklá sloučenina tedy přechází do organické fáze.

Následnou reextrakcí se pak získá extrahovaný kov nebo jeho sloučenina zpět do vodného roztoku. Koncentrace látky v „novém“ vodném roztoku bývá často 10-100 krát vyšší než v původní vodné fázi a organický roztok se vrací na další extrakci buď přímo nebo po regeneraci. V praxi se odděluje zpravidla více složek najednou za použití více rozpouštědel. Princip kapalinové extrakce je na obrázku 38.



Obrázek 38: Principiální schéma kapalinové extrakce

Základní technologické termíny používané v technologii extrakce organickými rozpouštědly jsou:

Extrakční činidla – rozpustné v organických kapalinách, jsou to organické kyseliny, alkoholy, estery, ketony, aminy a jiné.

Organická ředidla – **petrolej, xylol, lehký olej**. Organické ředidlo zmenšuje zahuštění, viskozitu extrakčního činidla a jeho ztráty. V případě použití aminu jako extrakčního činidla se jako ředidlo používá petrolej s triethylglykolem nebo oktylalkoholem. Jiná ředidla jsou diizoprophylester, polyalkylbenzol apod.

Vysolovadlo - neorganická látka (obvykle elektrolyt), vylepšující ukazatele extrakce - obvykle přispívá k tvorbě extrahovatelných komplexů. Vysolovací reagenty podporuje dehydrataci iontů extrahovaného iontu a jeho solvataci molekulami extrakčního činidla.

Extrakt - organická fáze po extrakci (většinou tvoří vrchní vrstvu).

Rafinát - vodní fáze po extrakci (odpad).

Reextrakt – vodní fáze získaná reextrakcí kovu z extraktu do vodné fáze (odpad).

V průmyslovém rozsahu se začala poprvé používat kapalinová extrakce při získávání **dušičnanu uranilu** na výrobu kovového uranu pro palivové články. Po tomto úspěchu se extrakce vodnými rozpouštědly podstatně rozšířila i na jiné kovy. Na obrázku 39 je znázorněno složení organické fáze.



Obrázek 39: Složení organické fáze

Při výběru extrakčního činidla se zohledňuje více faktorů. Nejvýznamnější jsou tyto:

- a) dostatečně velká selektivita vůči extrahovanému kovu
- b) rychlé dosažení extrakční rovnováhy
- c) stálost extrakčního činidla vůči používaným chemikáliím
- d) extrakční činidlo nesmí tvořit těžko oddělitelné emulze a oddělení organické a vodní fáze má být rychlé a úplné (čím větší rozdíl hustot, tím rychlejší oddělení)
- e) dostupná cena extrakčního činidla
- f) hořlavost, toxicita a extrakční kapacita extrakčního činidla

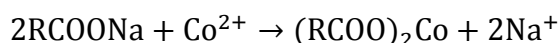
Hlavní oblast používání extrakce organickými rozpouštědly se používá v průmyslu **uranu, india, thalia, germania, teluru, wolframu, mědi**, dále při oddělení **Co a Ni, Ta a Ni, Zr a Hf, Mo a Re**.

Podle způsobu extrakce, popřípadě podle reakcí probíhajících při extrakci, rozeznáváme čtyři skupiny:

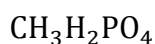
1) Jednoduché fyzikální rozdělení – do této skupiny patří fyzikální (mechanická) extrakce symetrických kovalentních molekul, jejichž rozpustnost je řádově vyšší v organických rozpouštědlech než ve vodě.

2) Extrakce na principu výměny kationtů - do této skupiny patří extrakce kationtů kovů **organickými kyselinami, jejich solemi a chelátotvornými reagenty**.

Příkladem extrakce tohoto typu může být extrakce kationtů kobaltu Co^{2+} sodným mýdlem mastné kyseliny v petroleji:

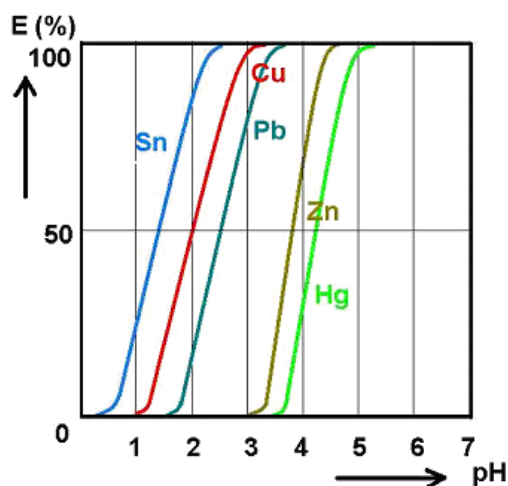


Extrakční činidla patřící do této skupiny jsou **solí mastných kyselin** se 7 až 9 uhlíky v radikálu, **alkylfosforečné kyseliny** a **jejich soli**. Organické kyseliny se obvykle zředují v inertním rozpouštědle (např. v petroleji).

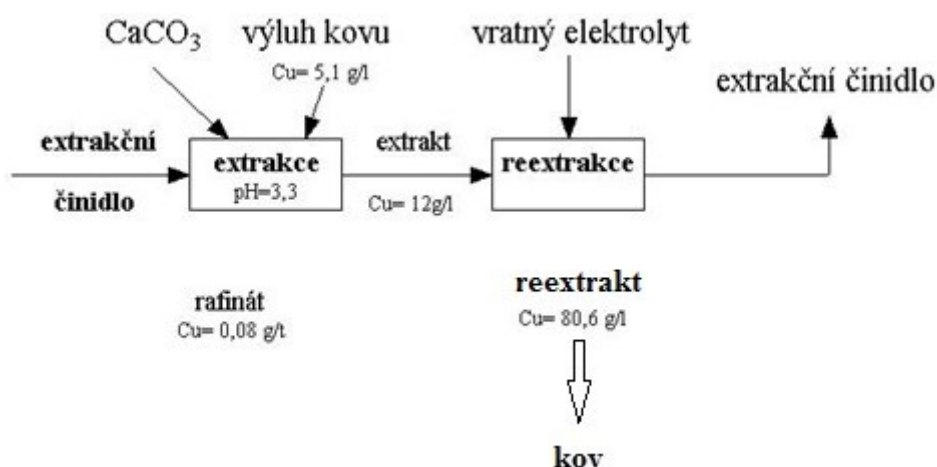


Kyselina alkylfosforečná

Karboxylové a naftenové kyseliny vytvářejí s extrahovanými kovy soli (tzv. mýdla, rozpustná v použitém rozpouštědle). Používají se směsi karboxylových kyselin C7 – C9, popř. C10 – C16. Jejich selektivita je závislá na pH prostředí. Změnou pH lze dosáhnout poměrně ostrého oddělení jednotlivých kovů (obrázek 40). Můžeme je použít při oddělení některých kovů, např. Ni, Co, Cu z vodných roztoků a jejich solí (síranů nebo chloridů). Karbonové kyseliny se v praxi používají na zpracování zředěných roztoků síranu měďnatého před elektrolýzou. Využívá se skutečnost, že extrakci můžeme i z velmi zředěných roztoků připravit roztok mědi vhodný pro elektrolýzu podle obrázku 41.



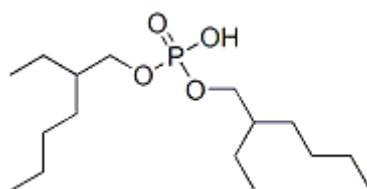
Obrázek 40: Závislost stupně extrakce dvojmocných kovů karboxylovými kyselinami na pH



Obrázek 41: Schéma extrakce zředěného roztoku CuSO_4 před následnou elektrolyzou

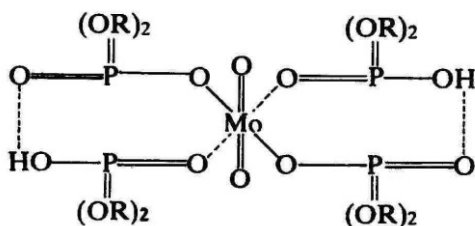
komplexotvorná činidla. Jako například kyselina 2-ethylhexylfosforečná (D-2-EHFK nebo D2EHPA), extrahuje ve slabě kyselém prostředí kationty mechanismem katexové výměny iontů.

Protože má ve struktuře polární skupinu P=O , ve které kyslík je donorem elektronů, může dojít k doplňkovému připojení molekul kyseliny ke kationtu, přičemž se tvoří komplex. Příkladem vytvoření takovéto komplexní soli může být **extrakce molybdenitových kationtů MoO_2^{2+}** . K reextrakci se pak používá například kyselina sírová.

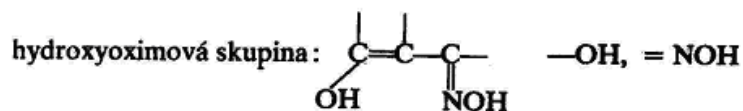
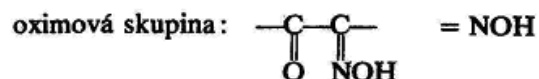


kyselina 2-ethylhexylfosforečná

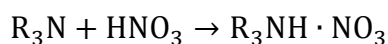
Strukturní vzorec vzniklé komplexní soli je:



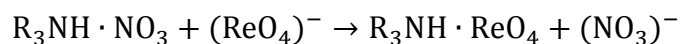
V moderních technologiích chemické úpravy rud se velmi rozšiřuje používání extrakčních činidel s **oximovými** a **hydroxyoximovými skupinami**:



3) **Extrakce na principu výměny aniontů** – představiteli této skupiny jsou **aminy**. V hydrometalurgii používané aminy mají radikály s počtem uhlíků 7 – 9. Příkladem je **TOA** (**trioktylamín** – $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ (terciární amin).

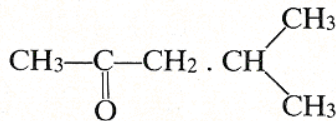


Dusičnan TOA je schopný vyměnit svůj anion za anion obsahující kov, např. rhenium:



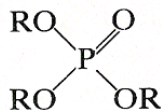
Reextrakce se následně provádí čpavkem (NH_3).

4) **Extrakce neutrálními extrakčními činidly** – k neutrálním extrakčním činidlům patří **ketony**. Z technického hlediska je nejvýznamnější **methylizobuthylketon (MIBK)** $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ nebo strukturně:



Používá se na přepracování vyhořelého paliva a na izolaci plutonia. Příslušný technologický postup se nazývá REDOX. Z organické fáze se zředěnou kyselinou dusičnou reextrahuje uran a plutonium. Dalšími postupy se oba dva kovy rozdělí.

Do skupiny neutrálních činidel se dále zařazují **alkylestery kyseliny fosforečné**, především **tri-n-butylester kyseliny fosforečné** (tributylfosfát - TBF):

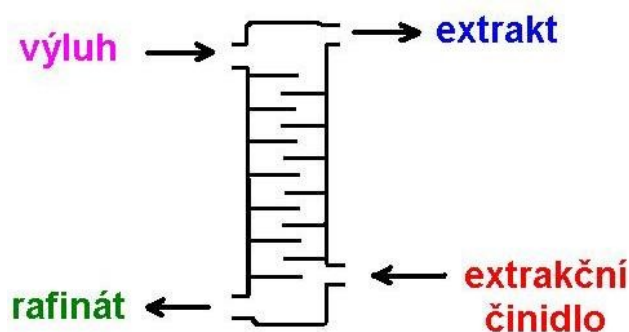


(kde skupinou R je $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)

TBF se používá při zpracování dusičnanových roztoků aktinidů. V praxi se využívá při zpracování vyhořelého paliva jaderných reaktorů a na izolaci plutonia v procesu PUREX.

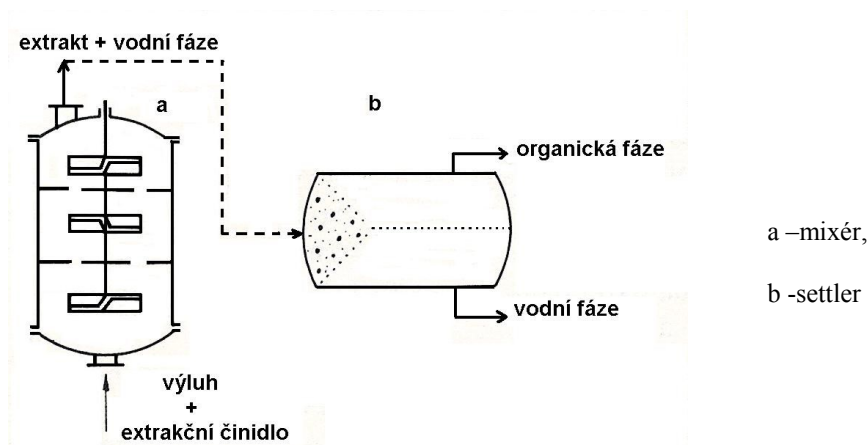
6.2.1 Zařízení na extrakci

Proces extrakce nevodnými rozpouštědly se skládá ze dvou částí, a to z dispergované organické fáze ve vodném prostředí a z následujícího rozdělení vzniklé disperze v důsledku rozdílných hustot obou fází. **Účinnost extrakčního procesu bude záviset na velikosti mezifázového povrchu tj. na stupni dispergace jedné fáze do druhé.** Přístroje, ve kterých probíhá dispergace organické fáze do vodného roztoku extrakcí, a opětovné rozdělení obou fází nazýváme **extrakční kolony**. Příkladem je etážová extrakční kolona (obrázek 42). Je to vysoká nádrž válcovitého tvaru s příhrádkami. Lehčí kapalina – organická fáze se přivádí do spodní části a vodný roztok, který je specificky těžší, se přivádí do kolony v horní části. Těžší kapalina stéká po příhrádkách a na okrajích odkapává, čímž se dosáhne lepšího rozptýlení obou kapalin. Dispergace se zintenzivní zvýšením turbulence obou fází dodáním mechanické energie, buď ve formě pulzačního pohybu obsahu kolony, nebo mechanickým mícháním.



Obrázek 42: Etážová extrakční kolona (věžový extraktor)

Na extrakci kapalin s velkým mezifázovým napětím je vhodné použít stupňovité extraktory. Schéma oddělení mixéru a settleru je na obrázku 43. Obě dvě kapaliny se přivádí do mixéru zespod a promíchávají se lopatkovými míchadélky. Emulze se přečerpává do settleru, kde se v klidu oddělí těžká fáze od lehčí. V průmyslu se také často používá spojení několika extraktorů (3-4) pracujících za sebou.



Obrázek 43: Stupňovitý extraktor

6.2.2 Přednosti extrakce nevodnými rozpouštědly

Hlavní výhody extrakčních činidel lze rozdělit takto:

- velká selektivita procesu
- možnost dosáhnout vysokého stupně nabožení už při jedné operaci
- v poměrně krátkém čase se může zpracovat velký objem vodného roztoku
- zařízení není příliš nákladné
- reextrakční roztoky mají daleko vyšší koncentraci extrahovaného kovu než jiné použité metody
- můžeme ji použít i při zpracování rmutu

Nevýhody kapalinové extrakce

- poměrně vysoká cena extrakčních činidel,
- určitá ztráta inertního rozpouštědla, způsobená rozpustností ve vodné fázi a také i nedokonalým oddělením obou fází.



Shrnutí

V této kapitole byly popsány metody úpravy surového výluhu před srážením. K tomu je, kromě pomocných procesů (sedimentace, filtrace, koagulace a flokulace) využívána iontová výměna na ionexech nebo kapalinová extrakce. Díky těmto postupům dojde ke zmenšení objemu výluhu a zároveň se zvýší jeho kovnatost, případně se od sebe oddělí jednotlivé rozpuštěné kovy.



Důležité

Důležité: Postupy úpravy výluhu se neustále vyvíjí stejně jako nové ionexy nebo extrakční činidla v rámci zefektivnění procesu.



Kontrolní otázky

- Které hlavní technologické postupy používáme při úpravě výluhu před srážením?
- Co jsou to ionexy, jak se dělí a jak fungují?
- Co je to kapalinová extrakce, jak funguje a proč se provádí?
- Popište zařízení na extrakci.



Použitá literatura

HABASHI, F.: *A Textbook of Hydrometallurgy*. 2nd edition (Second ed). Quebec City, Canada: Métallurgie Extractive Québec, 1999

HABASHI F.: *Handbook of Extractive Metallurgy*. Volume 4. Heidelberg, Germany: WILEY-VCH, 1997

JURSÍK F.: *Anorganická chemie kovů*. Skriptum, VŠCHT Praha, 2002, ISBN 80-7080-504-8

MARHOL, M.: *Měniče iontů v chemii a radiochemii*. Academia, 433 s, Praha, 1976

ŠPALDON F.: *Úprava nerostných surovin*. Alfa, Bratislava, 1983

ŠTOFKO M., ŠTOFKOVÁ M.: *Neželezné kovy*. Monografie, Košice 2000, ISBN 80-7099-527-0

ZÁVADA, Jaroslav a Tomáš BOUCHAL. *Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010, 99 s. ISBN 978-80-248-2356-0.

7 Metody srážení užitečné složky



Cíle kapitoly

Cílem této kapitoly je objasnit studentům OHÚS metody získávání kovů nebo jejich sloučenin z výluhu.



Stručný obsah kapitoly

Elektrolytické srážení, elektrolytická rafinace, cementace, krystalizace, ostatní metody srážení (hydrolýza, srážení chemickými činidly, destilace, adsorpce).



Získáte

- Přehled o metodách získávání kovů nebo jejich sloučenin z výluhu



Budete umět

- Definovat jednotlivé metody srážení, popsat jejich průběh a využití



Čas

Ke studiu této kapitoly budete potřebovat asi 1,5 hodiny.

Srážení kovů nebo jejich sloučenin z roztoku představuje jednu z hlavních operací v hydrometalurgickém zpracování surovin určující celkovou úspěšnost procesu. V současné praxi se používají rozličné způsoby srážení kovů a jejich sloučenin. Výběr nejuspěšnějších metod, na které je třeba se v jednotlivých případech zaměřit, je mnoho a jejich výběr ovlivňuje např. charakter výchozí suroviny, přítomnost zdroje zásobování elektrickým proudem a cena elektrické energie, složení roztoků získaných při loužení, cena činidel, jakost (čistota) konečného produktu, bezpečnost a zdraví obsluhujících zaměstnanců.

Známé a používané jsou tyto způsoby srážení kovů nebo jejich solí z roztoku:

- srážení stejnosměrným proudem (elektrolýza)
- srážení kovů cementací
- získávání chemických sloučenin kovů krystalizací
- srážení hydrolýzou
- srážení chemickými činidly
- srážením ohřevem v destilátorech
- adsorpce

Z uvedených způsobů srážení se odborníci v praxi nejčastěji přiklánějí k elektrickému srážení a cementaci. Srážení z roztoku **Cu, Zn, Cd, Mn** se uskutečňuje převážně **elektrolyticky**. **Cementační procesy** můžeme použít při srážení **zlata** z kyanizačních roztoků, **zinku, mědi** atd. Kovy, získané cementací, mívají velmi nízký obsah vlastního kovu, a proto se musí před dalším použitím rafinovat. U mědi jde o rafinaci žárovou cestou s následující rafinační elektrolýzou. Ostatní způsoby srážení mají také svůj význam při chemickém zpracování rud, i když se méně používají.

7.1 Elektrolýza

Elektrolýza patří mezi elektrochemické procesy a používá se při získávání kovů z roztoků po loužení rud – **elektrolytické srážení** a na získávání čistých kovů ze surových kovů – **elektrolytická rafinace**.

Rafinace mědi se provádí ve dvou fázích. Nejdříve se měď přetavuje v plamenových pecích, kde se do roztavené měděné lázně dmýchá vzduch. Vzniká 99,7%-ní Cu která se odlévá do tzv. anodových bloků. Probíhá zde elektrolytická rafinace, kde anodou je surová Cu, katodou čistá Cu a elektrolytem je roztok CuSO_4 a H_2SO_4 . Surová měď se anodicky oxiduje a přechází do roztoku ve formě iontů, odkud se vylučuje na katodě jako 99,99%-ní Cu.

Mezi oběma procesy jsou důležité tyto rozdíly:

- a) elektrolytická rafinace se provádí s rozpustnými anodami, které se rozpouštějí působením proudu. Katody jsou při elektrolytickém srážení nerozpustné a jsou určeny pouze pro přenášení proudu v elektrolytu a na vybíjení kationtů.
- b) Při elektrolytické rafinaci má elektrolyt téměř stejné složení. Při elektrolytickém srážení je elektrolyt ochuzen o ionty sráženého kovu, což si vynucuje kontinuální přidávání čerstvého roztoku pro udržení stálého složení elektrolytu.
- c) Při elektrické rafinaci se přenášejí kationty kovu proudem od anody ke katodě. Velká část energie se vynakládá na překonání odporu elektrolytu. Energie vynaložená na rozpouštění kovů na anodě se kompenzuje energií, kterou uvolňují kationty, které se

na anodě srážejí. Při elektrolytickém srážení se energie spotřebuje na rozložení solí těžkého kovu a je v porovnání s rafinací vysoká.

- d) V průběhu elektrolytického srážení se na elektrodách tvoří plyny, které vyvolávají chemickou polarizaci s obrácenou elektromotorickou silou. Na její překonání je třeba větší množství energie.
- e) Při elektrolytickém srážení se obvykle pracuje s méně čistými roztoky, než při elektrolytické rafinaci. Což vyvolává korozi a zpětné rozpouštění katodové usazeniny a dále se snižuje výtěžek na jednotku proudu a energie.

Elektrolytické srážení má velký význam v metalurgii **mědi, zinku, kadmia a manganu**, protože zaručuje získávání kovu nejvyšší čistoty.

Podstatou elektrolýzy jsou dva **Faradayovy zákony**:

Podle prvního Faradayova zákona je **hmotnost látky m vyloučené při elektrolýze z roztoku na elektrodě přímo úměrná součinu intenzity elektrického proudu I a délce trvání t**.

$$m = A \cdot I \cdot t$$

a dále

$$A = \frac{M}{F \cdot Z}$$

A – elektrochemický ekvivalent [Kg·C⁻¹]

F – Faradayova konstanta [9,6485·10⁴ C·mol⁻¹]

M - molární hmotnost [g·mol⁻¹]

Z - valence

Podle druhého Faradayova zákona je **množství látek vyloučené na elektrodách při průchodu stejného množství elektrického proudu různými elektrolyty úměrné ekvivalentu hmotnosti těchto látek**. Na vyloučení gramekvivalentu látky je třeba vydat vždy stejné množství elektrické energie a to 96 500 C.

Proudový výtěžek kovu (využití proudu): na vyloučení 1 gramekvivalentu látky je potřeba, aby elektrolytem proteklo větší množství elektřiny než 1 farad (1F = 96 500 C). To není porušením Faradayova zákona, ale vysvětluje se to vylučováním vodíku na katodě vedle kovu, oxidací a rozpouštěním katodové sraženiny, vedlejšími reakcemi, přítomností nečistot v elektrolytech a též rozptylem proudu a krátkými spojeními. Proudový výtěžek je poměr skutečného množství vysráženého kovu na katodě k množství, které by se mělo teoreticky získat při přechodu stejného množství elektrického proudu za stejných podmínek (bez vedlejších účinků). Proudový výtěžek pro různé kovy závisí na podmínkách elektrolýzy, pohybuje se ve velmi širokém rozsahu od 45 do 95%.

Minimální elektromotorická síla, kterou je třeba dodat na vyloučení takového množství aniontů a kationtů na nerozpustných elektrodách, aby roztokem procházel elektrický proud, se nazývá **rozkladné napětí elektrolytu**.

Poměr množství energie E_0 , které je teoreticky potřebné na elektrolytický proces, k množství E , které se skutečně spotřebuje na jednotku hmotnosti získaného kovu, se nazývá **součinitel využití energie (B)**

$$B = \frac{E_0}{E} \cdot 100 [\%]$$

Struktura a fyzikální vlastnosti kovu, usazujícího se na katodě, má značný význam. Při elektrolytickém srážení kovů z roztoku i při elektrolytické rafinaci z kovů se snažíme získat husté sraženiny. Každé usazování kovu na katodě začíná tvorbou krystalizačních jader, které se postupně rozrůstají. Pokud rychlost usazování iontů kovu převyšuje rychlost jejich přivádění, tvoří se hrubé krystalky kovů. V opačném případě se nárůst krystalů omezí nepřetržitou tvorbou nových krystalizačních středisek na povrchu kovu. V takovém případě dostaneme jemně krystalickou strukturu. Se zvyšováním proudové hustoty se struktura vysráženého kovu stává jemnější, usazenina hustší, přičemž se na povrchu a okrajích katody objevují vyduté výrůstky, které porušují usazeninu kovu. Při elektrolytickém srážení kovu je důležitá koncentrace elektrolytu: **čím je roztok koncentrovanější, tím bude krystalická sraženina hustší a jemnější**. Snižováním koncentrace elektrolytu je sraženina méně hustá, až se nakonec z ní stane sypká, práškovitá hmota, která se lehce odlupuje z katody.

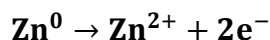
Přítomnost škodlivých příměsí v roztoku vyvolává při elektrolytickém srážení:

1. snížení výtěžku na jednotku proudu
2. znečištění a zhoršení katodové usazeniny
3. v některých případech zvětšení odporu elektrolytu, vyžadující zvýšení napětí v lázni

Zařízení na elektrolytické srážení kovů z roztoku mají různou konstrukci, např. jsou dřevěné, poolovené, železobetonové s asfaltovou výstelkou, lázeň s otočnými katodami (pro Cd), s diafragmou (pro Mn). Elektrolyzér pro elektrolýzu mědi (i Ni) má tvar žlabu délky 20 m, šířky 1 m a hloubky 1,3 m. Železobetonový žlab může být vyložený olovem nebo asfaltem. Na bočních stěnách žlabu, na kterých jsou na dřevěných izolátorech vodiče stejnosměrného proudu, visí za sebou elektrody. Elektrody se zapouštějí a vytahují jeřáby. **Anody** jsou z olova, které obsahuje 7 až 8% antimonu. **Katody**, na kterých se sráží měď, jsou z měděných fólií. Na elektrolytické srážení manganu se používá elektrolyzér s **diafragmou**, aby se izolovala katodová sraženina od kyselého elektrolytu, který by rozpouštěl kovový mangan. Diafragmy jsou plátna, které ohraničují prostor kolem anod.

7.2 Cementace

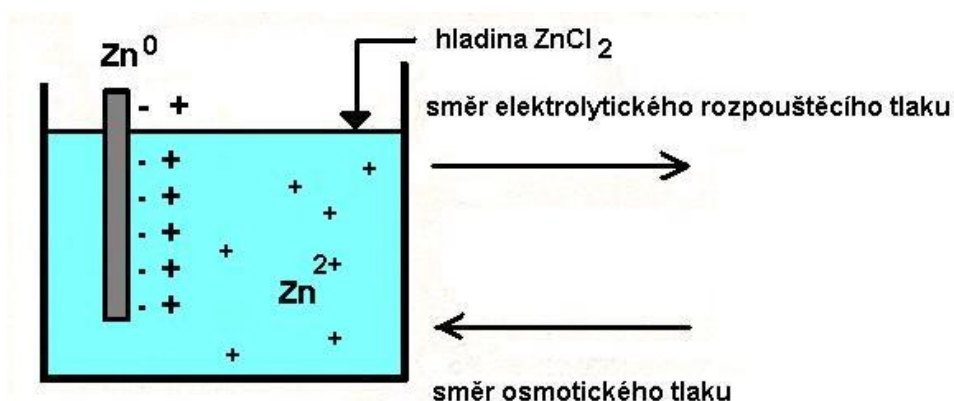
Když ponoříme jakýkoliv kov, např. zinek, do roztoku jeho solí, začne přecházet do roztoku ve formě iontů:



Mezi elektrodou a roztokem vznikne rozdíl potenciálů. Snaha kovu vysílat do roztoku své ionty se nazývá **elektrolytický rozpouštěcí tlak**. Při rozpouštění kovů přecházejí do roztoku jen kladné ionty a samotná elektroda se nabíjí záporně. V blízkosti elektrody se roztok nabíjí kladně a kladný náboj je elektrostaticky přitahován k záporně nabitě elektrodě (obrázek 44). Tlak kladných iontů přitahovaných k elektrodě je **osmotický tlak**. Proto se ionty kovu nemohou velmi vzdálit od elektrody a v nejbližším okolí elektrody vytvoří roztok **dvojitou vrstvu**: záporně nabitou elektrodu a kladně nabitý roztok. Dvojitá vrstva překáží dalšímu přechodu iontů kovu do roztoku a nastává **rovnováha rozdílu elektrolytického rozpouštěcího tlaku a osmotického tlaku**.

Pokud je rozpouštěcí tlak elektrody větší než osmotický tlak iontů, bude mít elektroda záporný potenciál, při opačném poměru bude mít kladný potenciál.

Pokud se rozpouštěcí tlak elektrody rovná osmotickému tlaku jeho iontů, potom se bude potenciál kovu, vzhledem k jeho roztoku, rovnat nule. Tento potenciál se nazývá **normálový nebo standardní potenciál** φ_0 .



Obrázek 44: Schéma vytvoření elektrické dvojevrstvy v okolí zinkové destičky

Zinková elektroda ponořená do roztoku svojí soli má vzhledem k potenciálu vodíku **záporný potenciál**, měděná elektroda má **kladný potenciál** (viz. Beketovova řada elektrochemických napětí prvků). Tímto způsobem se rozlišují elektronegativní a elektropozitivní kovy. Tento jev si vysvětlujeme takto, zinek je kov, který má relativně labilně vázané elektrony, které se ve styku s roztokem elektrolytu lehce ztrácí a přecházejí v iontové formě do roztoku. Zn tedy kvalifikujeme jako **méně ušlechtilý** kov. Kovy s větší přitažlivostí k vazbě elektronů, např. měď, přecházejí do roztoku hůře. U mědi převládá tendence vysrážení iontů na neutrální měď. Takovéto kovy označujeme jako **ušlechtilé**.

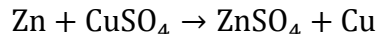
7.2.1 Beketovova řada kovů

Pro většinu kovů se hodnoty normálových elektrodových potenciálů bezprostředně určili pomocí pokusů, avšak pro některé, např. pro alkalické kovy a kovy alkalických zemin, se vypočítaly teoreticky, poněvadž bylo obtížné toto stanovení provést pokusem. Když uspořádáme normálové potenciály (φ_0) do řady podle jejich stoupajících algebraických hodnot, získáme řadu napětí. Za nulový potenciál se určil **potenciál vylučování vodíku na platinové destičce** z roztoku kyseliny sírové s aktivitou iontů vodíku rovnou jedné.

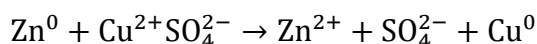
Li Na Ba Sr Ca Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Au Pt

Kovy nalevo od vodíku mají záporný potenciál a jsou neušlechtilé, kovy napravo od vodíku jsou ušlechtilé. Čím dále od vodíku, tím větší elektropotenciál kov má, ať už nalevo záporný nebo napravo kladný.

Když ponoříme méně ušlechtilý kov do roztoku soli ušlechtilejšího kovu, probíhá při tomto „krátkém chemickém spojení“ ten stejný proces jako v galvanickém článku: **kov, který má zápornější potenciál, vytěsňuje z roztoku kov s kladnějším potenciálem**, ale sám přitom přechází do roztoku. Dáme-li např. do roztoku síranu měďnatého zinkový plíšek, začne se na něm vylučovat měď a zinek přechází do roztoku.



Chemický proces, který při tom probíhá, se skládá z odevzdávání elektronů jednoho prvku druhému podle následujících rovnic:



Podobně je možné z roztoku vytěsnit měď železem, kadmium a zlato zinkem. **Tyto způsoby se prakticky používají při srážení kovů z roztoků**. Proces založený na reakcích vytěsňování ušlechtilejšího kovu z roztoku méně ušlechtilého se nazývá **cementace**.

Cementace je elektrochemický proces (nazývaný i vnitřní elektrolýza). Termodynamická možnost průběhu cementace je daná velikostí poměru elektrodových potenciálů. **Vytěsňující kov musí mít elektrodový potenciál zápornější než vytěsňovaný**.

Protože s postupem cementace se koncentrace kovu v roztoku mění, tím se mění i hodnota potenciálu, bude proces probíhat až do ustanovení rovnováhy potenciálů. V některých případech se termodynamické rovnováhy nedosáhne pro kinetické těžkosti. Např. železo se nevycementuje zinkem při normální teplotě (20°C), protože při této teplotě je rychlost reakce velmi nízká. Elektropotenciály některých kovů při teplotě 20°C jsou uvedeny v tabulce 11.

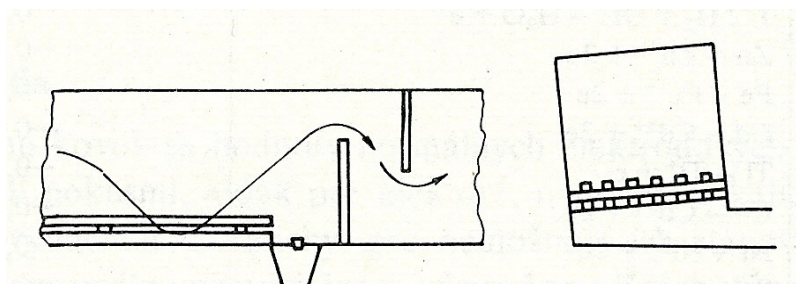
Tabulka 11: Elektrodové potenciály některých kovů při teplotě 25 °C vztažené k Pt/H/H⁺ elektrodě

Elektroda Me ⁰ /Me ⁺	Reakce na elektrodě	Potenciál E ⁰ (V)
Li/Li ⁺	Li → Li ⁺ + e	-2,959
Rb/Rb ⁺	Rb → Rb ⁺ + e	-2,926
K/K ⁺	K → K ⁺ + e	-2,928
Sr/Sr²⁺	Sr → Sr ²⁺ + 2e	-2,92
Ba/Ba ²⁺	Ba → Ba ²⁺ + 2e	-2,9
Ca/Ca ²⁺	Ca → Ca ²⁺ + 2e	-2,76
Na/Na ⁺	Na → Na ⁺ + e	-2,718
Mg/Mg ²⁺	Mg → Mg ²⁺ + 2e	-1,550
Al/Al ³⁺	Al → Al ³⁺ + 3e	-1,330
Mn/Mn ²⁺	Mn → Mn ²⁺ + 2e	-1,100
Zn/Zn ²⁺	Zn → Zn ²⁺ + 2e	-0,762
Fe/Fe ²⁺	Fe → Fe ²⁺ + 2e	-0,441
Cd/Cd ²⁺	Cd → Cd ²⁺ + 2e	-0,401
Tl/Tl ⁺	Tl → Tl ⁺ + e	-0,330
Co/Co ²⁺	Co → Co ²⁺ + 2e	-0,290
Ni/Ni ²⁺	Ni → Ni ²⁺ + 2e	-0,231
Sn/Sn ²⁺	Sn → Sn ²⁺ + 2e	-0,136
Pb/Pb ²⁺	Pb → Pb ²⁺ + 2e	-0,122
Pt/H/H⁺	1/2 H₂ → H⁺ + e	0,000
Cu/Cu ²⁺	Cu → Cu ²⁺ + 2e	0,344
Cu/Cu ⁺	Cu → Cu ⁺ + e	0,51
Ag/Ag ⁺	Ag → Ag ⁺ + e	0,798
Hg/Hg ²⁺	Hg → Hg ²⁺ + 2e	0,798
Au/Au ⁺	Au → Au ⁺ + e	1,5

7.2.2 Zařízení na cementaci

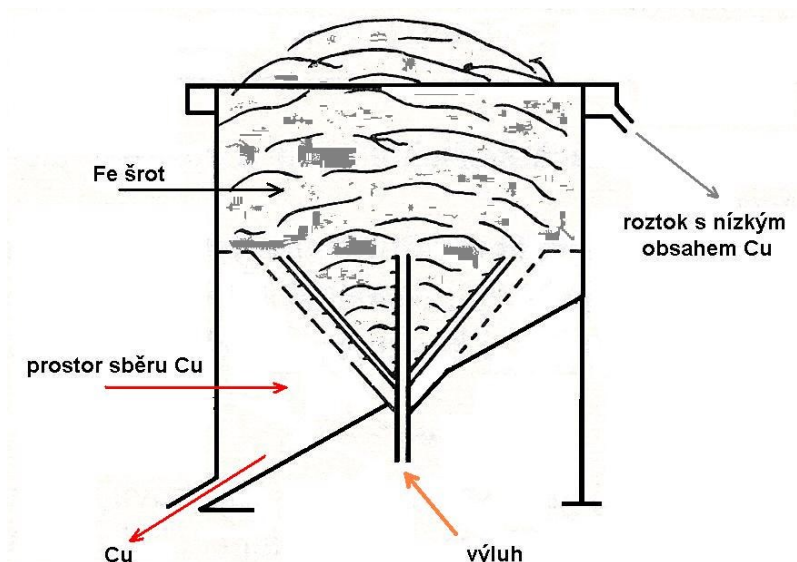
Srážení mědi z roztoku železným šrotem je možné vykonávat periodicky nebo nepřetržitě. Periodické srážení probíhá v bubnech, nádržích a ve válcovitých nádobách – cementačních hruškách. Nepřetržitá cementace se provádí ve žlabech (obrázek 45) nebo cementačních kuželech (obrázek 46).

Cementační žlaby jsou široké od 0,3 do 3 m a hluboké od 0,5 do 1,5 m. Po celé délce žlabu jsou zabudovány přehrádky, aby roztok střídavě protékal pod přehrádkou a nad ní. Na dně žlabu jsou mřížky tvořící pomocné dno na uložení železného šrotu.



Obrázek 45: Cementační žlab

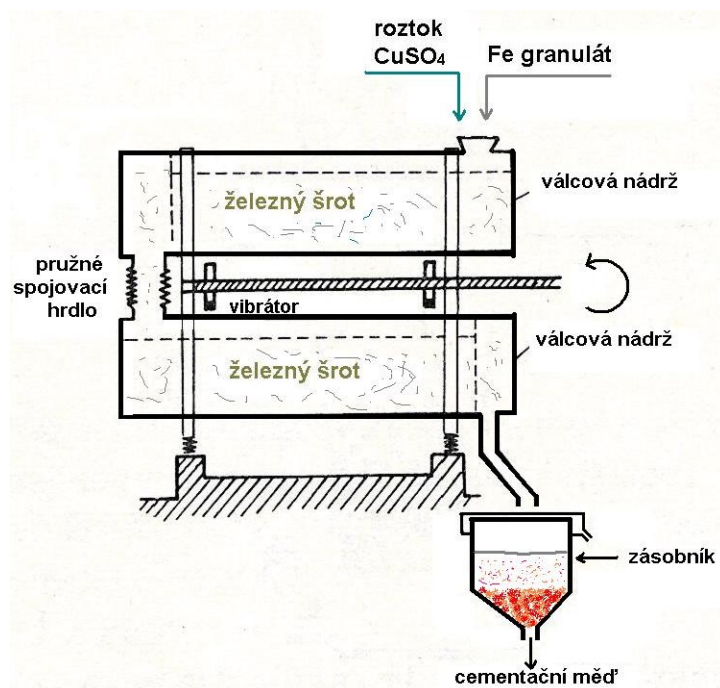
Cementační měď prochází při natřásání železného šrotu mezerami mřížky, sbírá se na dně žlabu, odkud se periodicky vymývá proudem vody pod tlakem do příčných vynášecích kanálů. Dřevěné cementační žlaby mají možnost regulace úklonu a tím i rychlosti průtoku roztoku a času styku srážedla s roztokem. Plnění i vyprazdňování železného šrotu a cementační usazeniny se obsluhuje ručně.



Obrázek 46: Cementační kužel

Cementační kužel je válcovitá nádrž průměru 4,2 m a výšky 7,2 m, ve které je zabudovaný kužel s průměrem a výškou 3 m a obrácený vrcholem dolů. Dno má sklon 45°, což umožňuje odvod cementační mědi. Horní rozšířená část kuželu je ze síta z nerezavějící ocele, kterým přepadávají odloupené částičky mědi a klesají k nakloněnému dnu válce. Ve spodní části kuželu je přivádějící potrubí rozvětvené na 6 rourek s rýhami tangenciálně nasměřovanými ke stěně kuželu. Tím je umožněno dosáhnout vířivého pohybu při vhnání roztoku s obsahem mědi. Vnitřní prostor kuželu nad sítím z nerezavějící ocele je vyplněn drceným, odcínovaným železným šrotem. Železo je nahromaděno až nad vrchní okraj válce a jeho velká hmotnost se uplatňuje jako účinný prostředek na udržení teploty, čím se zvyšuje reakční rychlost srážení. Vstříkování výtuhu způsobuje nejen rychlé srážení mědi, ale také napomáhá odstraňovat kovovou měď z povrchu železa a tím obnovovat jeho aktivní povrch. Takto získaná cementační měď je čistší než měď z cementačních žlabů. Obsah Cu se pohybuje v rozsahu 90 % až 95 %, obsahy Fe, Si, Al jsou pod 1 %. Výťažnost mědi v tomto zařízení dosahuje až 95 %.

Na obrázku 47 je schematicky znázorněno nové kontinuálně pracující vibrační cementační zařízení, které výrobce, firma Klöckner-Humboldt-Wedag, nazval **cementační vibrační reaktor**. Zařízení připomíná vibrační mlýn. Dvě horizontální válcové nádrže, vzájemně propojené pružným spojovacím hrdlem, jsou pružně uloženy na základech a vibrátor je udržuje v kmitavém pohybu.

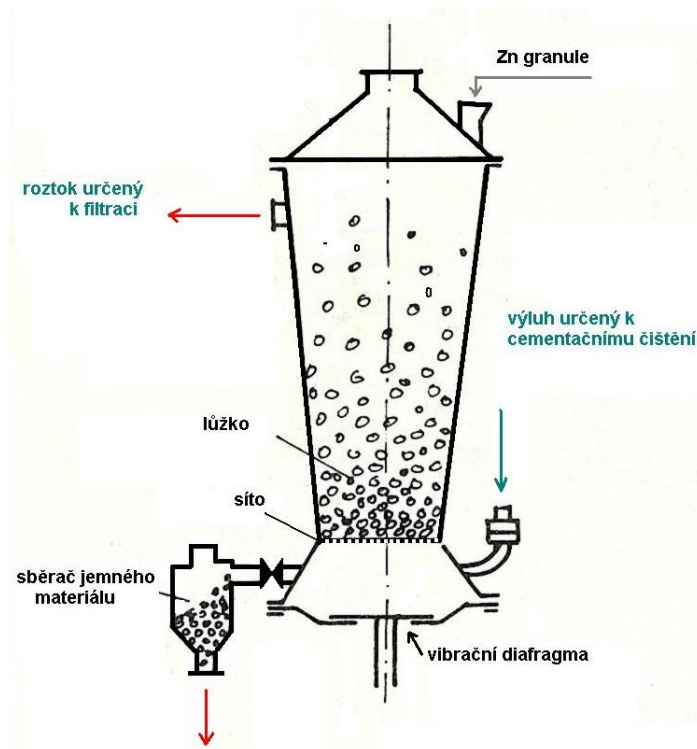


Obrázek 47: Cementační vibrační reaktor KHW (Německo)

Do horního válce s částečnou náplní železného šrotu se kontinuální přivádí roztok CuSO_4 a železný granulát. Roztok spolu s cementační jemnozrnnou mědí přetéká do spodní válcové nádrže, která je také částečně naplněna šrotem. Ze spodní nádrže vytéká ochuzený roztok a vyplavuje i cementační měď do zásobníku, kde se získává měděný sediment. Reakční rychlost je ve srovnání s jinými cementátory údajně až 100-násobně větší. Výhodami cementačních vibračních reaktorů jsou: nepřetržitý provoz, velká reakční rychlost, poměrně malé investiční a provozní náklady.

K novějším cementačním zařízením patří **cementátory s „fluidní vrstvou prášku“** a pulzační cementátory. Fluidní stav vrstvy se vyvolá stoupajícím proudem roztoku přiváděného do spodní části aparatury. Velký specifický povrch kovu cementátoru, velká rychlost přemísťování tuhých částic, případně kapaliny v důsledku stálé cirkulace částic a stálé obnovování tuhé fáze podporují intenzifikaci procesu a snižují ztráty prášku.

Vysoce efektivní pro cementaci je **pulzační cementační zařízení** podle schématu na obrázku 48. Používá se na cementační očištění zinkového elektrolytu od iontů mědi a kadmia. Roztok, který se má očistit, se přivádí do spodní části kolony, přechází vrstvou granulovaného kovu cementátoru (Zn) a stoupá směrem nahoru k filtru. Vibrací diafragmy se dosahuje velká rychlost toku a současně i odstranění vycementovaného kovu z povrchu granul Zn. Produkty cementace se vynášejí z přístroje spolu s roztokem. Průmyslový pulzační přístroj na očištění zinkového elektrolytu od mědi a kadmia zpracuje při objemu $1 \text{ m}^3 \cdot 30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ roztoku a sníží obsah mědi z 2 až $6 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ na stopový obsah.



Obrázek 48: Pulzační cementační zařízení

Cementace mědi, která se dříve ve značné míře používala, je v současnosti nahrazována, především pro vysokou cenu železného odpadu, jinými metodami. Dosud je důležitým činitelem při **srážení ušlechtilých kovů z kyanidových výluhů**, při **rafinaci roztoků před elektrolýzou**, při **srážení kovů z velice zředěných důlních vod** nebo roztoků po **biologickém vyluhování**. V poslední době se především při srážení ušlechtilých kovů cementace nahrazuje jejich **adsorpcí na aktivní uhlí**, hlavně proto, že po provedené desorpci může být aktivní uhlí znovu regenerováno.

7.3 Krystalizace

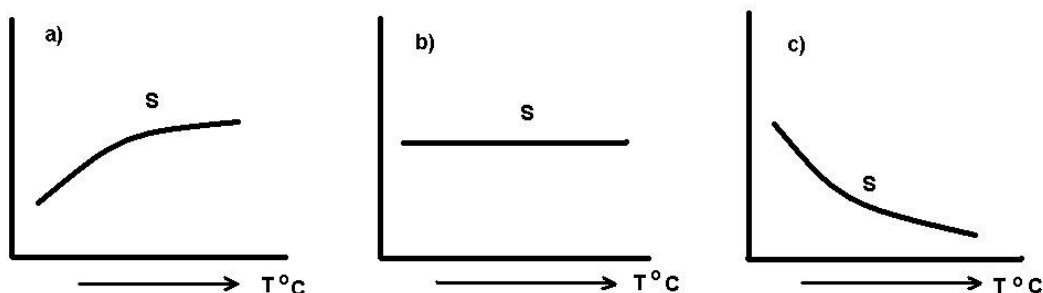
V hydrometalurgii neželezných a drahých kovů se využívá krystalizace na vyloučení čistých solí kovů z roztoku, na očištění roztoku od příměsí a případné získání vedlejších produktů.

Termodynamika krystalizace z vodného roztoku, to znamená podmínky rovnováhy krystal – roztok, se znázorňuje pomocí **diagramů rozpustnosti**. Při dvousložkových systémech se používají dva typy diagramů rozpustnosti:

- a) polytermy rozpustnosti
- b) diagramy rozpustnosti

Polyterma rozpustnosti S je křivka znázorňující závislost rozpustnosti (y – souřadnice) na teplotě (x – souřadnice). Rozpustnost solí ve vodě se vyjadřuje v %, $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pokud je křivka rozpustnosti plynulá, nelomená, nenastávají v systému polymorfni změny. Křivka

S obvykle s teplotou stoupá (obrázek 49 a), někdy se rozpustnost s teplotou mění (obrázek 49 b) a jen zřídka s teplotou klesá (obrázek 49 c). Někdy pozorujeme složitý průběh, který se projeví maximem nebo minimem na křivce.

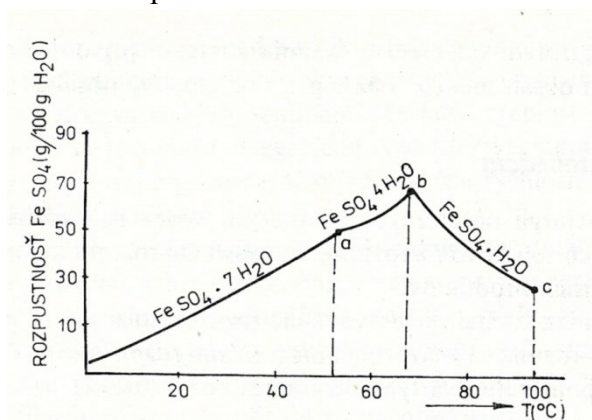


Obrázek 49: Typy polyterm rozpustnosti

Když spolu reaguje voda a sůl chemicky, tvoří se **krystalohydráty**, na křivce – polytermě rozpustnosti se vytvoří zlomy. Příkladem je rozpustnost FeSO_4 , zobrazená na křivce (obrázek 50). Bod a určuje rovnováhu roztoku s dvěma druhy krystalohydrátů $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bod b pro krystalohydráty $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Diagram rozpustnosti zobrazuje závislost složení a teploty. Při tomto typu diagramu se na svislé osy vynášejí teplota a na horizontální osy složení roztoku v hmotnostních nebo molárních procentech nebo v gramech na 100 g roztoku. Pro proces krystalizace jsou využitelné dva efekty.

- zvýšení teploty – odstranění rozpouštědla (odpařením),
- snížení teploty – snížení rozpustnosti.

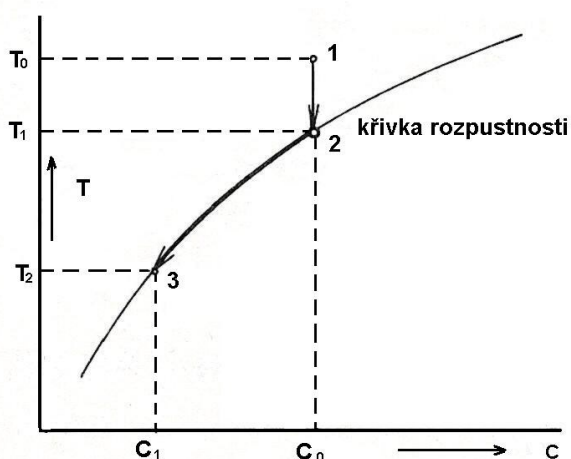


Obrázek 50: Polyterma rozpustnosti síranu železnatého

Proces krystalizace se skládá ze dvou stupňů:

- tvorba zárodků (krystalizačních středisek)
- další růst krystalů

Krystalizační střediska mohou vznikat samovolně (homogenní tvorba krystalizačních středisek), nebo se do roztoku záměrně hodí tuhé látky, které tvoří oporný povrch pro růst krystalů, např. částice $\text{Al}(\text{OH})_3$ při vykrystalizování $\text{Al}(\text{OH})_3$ z roztoku hlinitanu sodného (heterogenní krystalizace). Ke vzniku velkého počtu krystalizačních středisek přispívá rychlé ochlazení, intenzivní míchání, přítomnost ostrých bodů (povrchů), velká čistota roztoků a velká koncentrace. Při velkém počtu krystalizačních středisek se každé z nich nedostatečně nasycuje rozpustnou látkou, a tak vznikají drobné krystalky. Když probíhá krystalizace při pomalém ochlazování, počet krystalizačních středisek je malý a vznikají velké krystaly. Ve většině případů probíhá krystalizace pozvolna a ke konci procesu je koncentrace mateřského louhu stejná jako nasyceného roztoku při konečné teplotě krystalizace. Jsou-li v roztoku současně dvě nebo více látek, může se proces krystalizace řídit tak, že krystalizuje jen jedna z nich, ostatní zůstávají v roztoku. Tyto metody frakční krystalizace jsou založeny na různé rozpustnosti solí. Využití krystalizace ochlazováním je výhodné, když rozpustnost látky v kapalině rychle klesá se snížením teploty. Krystalizace ochlazováním se používá dost často, protože vypařování roztoku bez varu probíhá pozvolna a je drahé. Postup krystalizace z roztoku o koncentraci c_0 snížením teploty z T_0 na T_2 je možné sledovat na obrázku 51. Teplota T_0 a koncentrace rozpuštěné látky v roztoku c jsou souřadnicemi bodu 1 nad křivkou rozpustnosti. Bod 1 se nachází v oblasti dobré rozpustnosti. Při snižování teploty z hodnoty T_0 při koncentraci c_0 na hodnotu T dostaneme křivku rozpustnosti v bodě 2, kde začíná tvorba krystalů. Dalším snižováním teploty z hodnoty T_1 na T_2 přicházíme na křivce rozpustnosti do bodu 3, kterému odpovídá už podstatně nižší rozpustnost tuhé fáze, charakterizovaná nižší kritickou rozpustností c_1 . Podíl tuhé látky, odpovídající rozdílu koncentrací $c_0 - c_1$, se vyloučil z roztoku ve formě krystalů.



Obrázek 51: Postup krystalizace ochlazováním roztoku

Krystalizace odstraněním rozpouštědla - rozpouštědlo se může odstranit buď při teplotách nižších než je teplota varu, nebo za varu. Intenzivnost odstranění rozpouštědla ovlivní vznikající počet krystalizačních středisek, rychlost růstu a velikost krystalů.

V provozu se uskutečňuje krystalizace v pánvích – **krystalizátorech**, s rozsáhlým povrchem hladiny vypařování, protože při tom vzrůstá množství vypařující se kapaliny. Pánvové krystalizátory jsou přístroje s periodickým provozem. Plní a čistí se ručně nebo mechanicky. Při volném vypařování (bez přívodu tepla) se roztok na povrchu taky ochlazuje a v souvislosti s tím dodatečně zvyšuje stupeň přesycenosti roztoku. Rozpouštědlo se může rychleji odstraňovat odpařováním přiváděním tepla, to se v praxi využívá častěji.

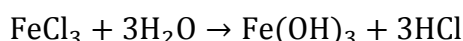
Krystalizace ochlazováním - tento způsob vlastně spolupůsobí při krystalizaci, při které se rozpouštědlo odstraňuje volným způsobem. Tady se roztok ochlazuje odebráním výparného tepla, které je v něm skryté. Pokud se současně nepřivádí teplo, probíhá odpařování na úkor odebrání tepla kapalině.

Při zpracování rud neželezných kovů hydrometalurgickým způsobem se krystalizace používá velmi zřídka. V současnosti se krystalizace používá při loužení manganových rud oxidem siřičitým na krystalizaci síranu manganatého. Rozdílná rozpustnost složek se využívá při čištění roztoků frakční krystalizací.

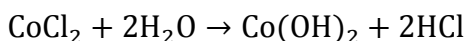
7.4 Ostatní způsoby srážení

Hydrolýza se v chemické úpravě rud velmi rozšířila. Používá se především při srážení hydroxidů z roztoku a často se využívá při čištění roztoků před elektrolytickým srážením. Ve formě hydroxidů se sráží z roztoku např. kobalt a některé jiné kovy. Úpravou hodnoty vodíkového exponentu (pH) je možné z roztoku selektivně vysrážet různé kovy ve formě hydroxidů. Tak např. při zpracování roztoků získaných při loužení pyritových výpalků po chloridovém pražení se vykonává frakční srážení hydroxidu železa při pH = 4 až 4,5, hydroxidu kobaltu při pH = 5 až 5,5 a hydroxidu zinku pH = 6 až 8.

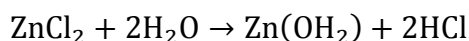
$$\text{pH} = 4 - 4,5$$



$$\text{pH} = 5 - 5,5$$



$$\text{pH} = 6 \text{ až } 8$$



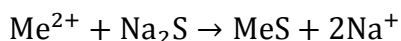
Hydroxidy kovů se z roztoků vysrážejí při určitém pH, jehož hodnota je funkcí aktivity náboje kovu v roztoku (tabulka 12).

Tabulka 12: Parametry srážení hydroxidů některých kovů z roztoků

kov	pH		kov	pH
Bi (III)	3,9		Al (III)	3,1
Ti (IV)	0,5		Cu (II)	4,5
Tl (I)	13,8		Zn (II)	5,9
Tl (III)	-0,5		Co (II)	6,4
Sn (II)	1,4		Co (III)	1,0
Sn (IV)	0,1		Cd (II)	7,0
Fe (II)	6,7		Ni (II)	7,1
Fe (III)	1,6		Mg (II)	8,4

Pokud využíváme hodnoty pH při frakčním srážení kovů ve formě hydroxidů, musíme brát v úvahu, že pH závisí na koncentraci daného kovu v roztoku a také na typu aniontů v roztoku.

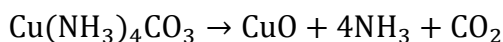
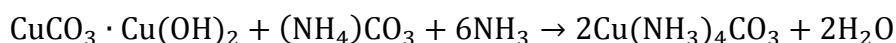
Dalším ze způsobů získávání kovů z roztoků je **srážení chemickými činidly**. Jako příklad je možno uvést **sulfidové srážení** kovů, kdy jsou kovy převáděny do formy nerozpustných sulfidů.



K nejpoužívanějším činidlům patří sulfid sodný (Na_2S), železnatý (FeS) a vápenatý (CaS). Předností sulfidového srážení je velmi nízká rozpustnost sulfidů kovů, díky které je možné dosáhnout vysoké účinnosti odstranění kovů se zbytkovými koncentracemi např. pro Cd nebo Zn (0,01 mg/l).

Další z možností odstraňování kovů z vod je **uhličitanové srážení**. Tento proces je zvláště výhodný pro některé dvojmocné kovy (jako je například kadmium), které tvoří málo rozpustné uhličitanu již při nižší hodnotě pH, než je potřebná pro srážení hydroxidové. Kal vzniklý při uhličitanovém srážení je hutnější, než kal po hydroxidovém srážení a má lepší sedimentační a filtrační vlastnosti. K výhodám procesu je možno přičíst i schopnost udržet nízké zbytkové koncentrace kovů v poměrně širokém rozmezí pH, což svědčí o malé citlivosti procesu na změny v dávkování uhličitanu sodného.

Srážecí proces kovových oxidů v **destilátorech** se v hydrometalurgii používá při zpracování roztoků, které obsahují komplexní uhličitanu mědi a niklu. Nejrozšířenější je metoda srážení oxidu měďnatého v destilátorech z roztoků získaných při loužení měděných rud (oxidovaných i obsahujících ryzí měď) čpavkovými roztoky. Destilací roztoků, které obsahují komplexní amoměďnatou sůl, se získá plynný NH_3 a CO_2 a sraženina černého oxidu měďnatého. Amoniak i oxid uhličitý se zachycují a používají se znovu jako činidlo při loužení rud. Sraženina mědi se dopravuje do závodů na přetavování mědi na další zpracování. Loužení uhličitanem amonným a čpavkem.

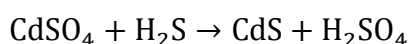
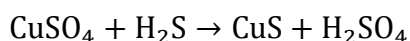
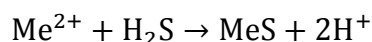
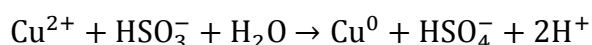
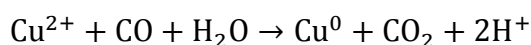
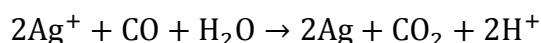
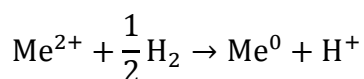


Komplexní uhličitan měďnatoamonný se destilací rozkládá už pod 100 °C.

Adsorpci je možno charakterizovat jako zachycování rozpuštěných nebo koloidních látek na povrchu tuhé fáze. V praxi se využívá například k odstraňování zbytkového znečištění z vody nebo k zachycování biologicky nerozložitelných či toxických látek. Mezi nejčastěji používané sorbenty patří hydratované oxidy železa nebo hliníku, aktivní uhlí, koks, škvára, popílky, hlinitokřemičitany, rašelina a jiné. Jako sorbentu je možné použít i vyřazených automobilových pneumatik. Bylo zjištěno, že s jejich pomocí lze odstranit většinu kovů z vodných roztoků stejně efektivně jako při použití aktivního uhlí. Adsorpci rozpuštěných kovů ovlivňuje mnoho faktorů. Patří k nim chemická forma kovu (oxidační stav, stupeň komplexace), pH roztoku, přítomnost cizích iontů, teplota a charakter adsorbentu. Rozhodující význam při adsorpci má však velikost a jakost povrchu adsorbentu, který nese tzv. aktivní centra.

Srážení plyny

Kovy lze z roztoku vysrážet také pomocí některých plynů. Děje se tak většinou za vysoké teploty a tlaku. Jako příklad lze uvést redukcí vodíkem, oxidem uhelnatým, oxidem siřičitým nebo sulfanem, který redukuje sírany kovů na málo rozpustné sulfidy. Příklady redukcí uvedenými plyny popisují následující rovnice:



Srážení (precipitace) sulfanem může probíhat i za využití síran redukujících bakterií (SRB), kdy sulfan vzniká jako produkt jejich metabolismu. Cu a Cd se sráží z roztoku ve slabě kyselém prostředí (pH 3), Zn pak v prostředí neutrálním (pH 6-7).



Shrnutí

V této kapitole byly popsány metody srážení užitkové složky-kovu z roztoku (výluhu). Byly zde vysvětleny principy elektrolytického srážení, elektrolytické rafinace, cementace, hydrolyzy, krystalizace, srážení chemickými činidly, destilace a adsorpce.



Důležité

Důležité:



Kontrolní otázky

- Vyjmenujte hlavní metody srážení kovů z výluhu.
- Jaký je rozdíl mezi elektrolytickým srážením a elektrolytickou rafinací?
- V čem spočívá srážení hydrolyzou?
- Co jsou to síran redukující bakterie?



Použitá literatura

DRZYMALA, Jan. *Mineral Processing: Foundations of theory and practise of minerallurgy* [online]. Wrocław: Wrocław University of Technology, 2007

HABASHI, F.: *A Textbook of Hydrometallurgy*. 2nd edition (Second ed). Quebec City, Canada: Métallurgie Extractive Québec, 1999

HABASHI F.: *Handbook of Extractive Metallurgy*. Volume 4. Heidelberg, Germany: WILEY-VCH, 1997

HABASHI, F.: *Principles of Extractive Metallurgy*. Volume 3. Pyrometallurgy. New York - London - Paris: Gordon and Breach Science Publishers, 1986.

LUPTÁKOVÁ, Alena, Mária KUŠNIEROVÁ a Peter FEČKO. *Minerální biotechnologie II*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2002, 152 s. ISBN 80-248-0114-0.

ŠPALDON F.: *Úprava nerostných surovín*. Alfa, Bratislava, 1983

ŠTOFKO M., ŠTOFKOVÁ M.: *Neželezné kovy*. Monografie, Košice 2000, ISBN 80-7099-527-0

ZÁVADA, Jaroslav a Tomáš BOUCHAL. *Chemické metody zpracování nerostných surovín a odpadů*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010, 99 s. ISBN 978-80-248-2356-0.

8 Recyklace kovů z vybraných druhotných surovin



Cíle kapitoly

Cílem této kapitoly je objasnit studentům OHÚS možnosti získávání a zpracování kovů z vybraných druhotných (sekundárních) surovin.



Stručný obsah kapitoly

Obecné porovnání zpracování primární a sekundární suroviny, získávání kovů z elektroodpadu, získávání kovů z galvanických kalů.



Získáte

- Přehled o současném stavu získávání a zpracování kovů ze základních druhotných kovonosných surovin



Budete umět

- Pojmenovat základní druhotné kovonosné suroviny
- Popsat metodiku získávání kovů z těchto surovin



Čas

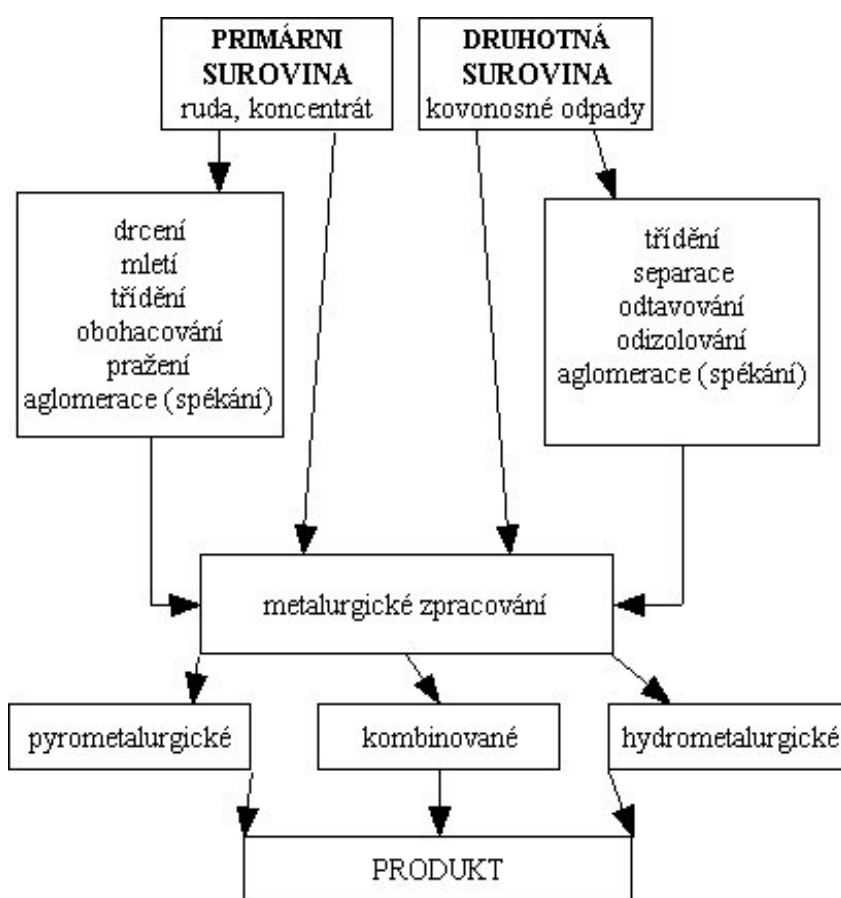
Ke studiu této kapitoly budete potřebovat asi 1,5 hodiny.

Jak už bylo řečeno, v České republice se v současnosti získávají ušlechtilé kovy pouze dovozem nebo zpracováním druhotných surovin. Zásoby některých nerostných surovin, vyskytujících se na našem území, byly do značné míry vyčerpány a těžba tudíž ukončena. Jedinou rudou, která se v současnosti u nás dosud těží, je uran. Klasické metody zpracování druhotných surovin s obsahem **ušlechtilých kovů** s využitím **pyrometalurgických** technologií při výrobě olova a následné zpracování a rafinace získaných meziproductů, ve

kterých se ušlechtilé kovy koncentrují, jsou detailně uvedeny v celé řadě publikací zaměřené na výrobu neželezných kovů.

Odpady s obsahem zlata a stříbra představují širokou škálu různých typů a forem odpadů s velmi proměnlivým zastoupením ušlechtilých kovů, proto je jejich zpracování možné pouze opět rozmanitou řadou technologií a kombinovaných metod. Samotná volba vhodné technologie úpravy odpadů je dána jejich **kovnatostí, obsahem doprovodných prvků a složením ostatního průvodního materiálu**. Je proto nutné vždy posuzovat možnost komplexního využití všech složek odpadů.

Při vhodné volbě recyklační technologie se vždy vychází ze schémat pro zpracování druhotné suroviny s předběžnou mechanickou a tepelnou úpravou s následným **pyrometalurgickým, hydrometalurgickým** nebo nejčastěji **kombinovaným** zpracováním (obrázek 52).



Obrázek 52: Zjednodušené schéma zpracování primárních a sekundárních surovin

Proces recyklace odpadů s obsahem ušlechtilých kovů je ve srovnání s možnostmi zpětného získávání ostatních neželezných kovů nepoměrně těžší, neboť pro největší podíl odpadů platí, že:

- Obsah ušlechtilých kovů tvoří stále nižší podíl výrobků (trvalá tendence)
- Výrobky mají vzhledem k miniaturizaci stále komplikovanější složení

Klasické způsoby recyklace již neodpovídají potřebám a je nutné je zdokonalovat a rozšiřovat o nově vypracované metody.

8.1 Možnosti zpětného získávání kovů z elektroodpadu

Struktura odpadu z elektrických a elektronických zařízení (OEEZ) nebo také elektroodpadu, se neustále mění. Stále více sílí požadavek na zdokonalení sběrové cesty a zejména na důsledné dělení jednotlivých frakcí. Přepřacování a likvidace tohoto typu odpadu představuje velmi rozsáhlý soubor činností aplikovaných na neobyčejně rozmanitou třídu materiálů, která zahrnuje předměty od velikosti mobilního telefonu až po mnohatunové průmyslové soubory jako velíny se souvisejícími systémy čidel, telefonní ústředny nebo velkokapacitní chladicí zařízení.



Obrázek 53: Ukázka elektroodpadu

Jednotlivé komponenty těchto zařízení obsahují širokou škálu použitých materiálů. Jedná se o plasty, sklo, ale hlavně neobyčejně pestrou směs kovů a polovodičových materiálů od těch nejběžnějších až po zlato, stříbro, platinu anebo takové prvky jako Ta, Co, Nd, Eu nebo Sm. Není snad nutno říkat, že tyto odpady jsou svým složením zátěží pro životní prostředí (obsah těžkých kovů, elektrolytů, freonů apod.) a patří tudíž do kategorie nebezpečný odpad. Elektroodpad však také obsahuje cenné materiály, jejichž opětovné využití může proces recyklace učinit ekonomicky soběstačným nebo dokonce významně ziskovým. Velkým problémem recyklačních technologií při získávání obecných a barevných kovů (Fe, Cu, Pb, Al, atd.) je to, že jednotlivé součástky elektrotechnických a elektronických zařízení s obsahem kovů jsou obvykle drobné a s mnoha propojeními, jejich segregace je tedy náročná. Jednotlivé metody zpracování elektroodpadu lze rozdělit takto:

- Mechanické metody
- Pyrometalurgické metody
- Hydrometalurgické metody
- Elektrochemické metody
- Biotechnologické metody

8.1.1 Zpracování elektroodpadu

Počátečním stupněm zpracování elektroodpadu je **zmenšení velikosti vstupního materiálu a jeho roztřídění** s využitím fyzikálních vlastností jednotlivých složek (mechanické zpracování). První operací, v rámci mechanického zpracování, bývá obecně u elektroodpadu většinou ruční nebo částečně mechanizovaná demontáž zaměřená na součásti s obsahem cenných kovů jako jsou transformátory, cívky, chladicí tělesa, motory, kondenzátory, baterie, kabely, vodivé desky apod. Rovněž musí být ručně odstraněny součásti s obsahem nebezpečných látek, například rtuťové spínače, baterie, kondenzátory s obsahem PCB atd.

8.1.1.1 Pyrometalurgické metody zpracování elektroodpadu

Pyrometalurgické metody využívají procesů **pyrolýzy, tavení, spékání (aglomerace) a reakce s plynnou fází za vysokých teplot**. Klasické způsoby zpětného získávání ušlechtilých kovů pyrometalurgickými metodami se zásadně neodlišují od procesů používaných při zpracování meziproduktů s obsahem ušlechtilých kovů z prvovýroby neželezných kovů z koncentrátů. Pokud obsahuje materiál plastické hmoty nebo jiné organické složky, pak nejběžnějším způsobem jejich odstranění je **spálení v tavenině kovů** nebo **v peci**.

Elektrotechnické součástky jako jsou konektory, tištěné spoje nebo integrované obvody se mísí v peci s **roztaveným olovem**. Plasty vyhoří, železo a část barevných kovů plavou na povrchu taveniny a odtud se stahují. Do roztaveného olova přechází většina ušlechtilých kovů. Tavenina se následně prohání vzduchem, většina olova a obecných kovů se zoxiduje a odstraní jako struska. Zbylá část olova obohacená o drahé kovy se podrobí rafinaci. Hlavní výhodou tavicích procesů je schopnost zpracovat všechny formy elektronického odpadu. Nevýhodou je pak nepříliš dobrá ekologická šetrnost – odplyní z hoření plastů, struska s obsahem těžkých kovů atd.

Dalším řešením recyklace elektroodpadu je **termické spálení v pyrolýzní peci**. Nejčastěji se pro tyto účely používají rotační pece. Šnekovým podavačem se rozmělněné komponenty dávkuje do pece spolu s koksem. Čištění plynu se provádí ve Venturiho pračkách s přídatkem vápenného mléka (hydroxid vápenatý). Pevné produkty procesu jsou složeny ze směsi železa, neželezných kovů, skelných vláken s koksem a keramiky.

Další z metod je **reakce s plynnou fází**, která se využívá při zpracování drcených zlacených elektronických součástek. Jedná se o chloraci plynným chlórem při teplotě 500 °C a době chlorace 20 minut. Výsledným produktem je AuCl_3 . Byla testována i metoda přímé chlorace a bromace na postříbřených kontaktech z mosazi.

8.1.1.2 Hydrometalurgické metody zpracování elektroodpadu

Hlavním technologickým uzlem hydrometalurgických procesů druhotných surovin bývá většinou několikastupňové **kyselé, zásadité** nebo **amoniakální loužení** už roztříděných materiálů. Získané výluhy jsou zpracovány na kov, respektive chemický koncentrát celou řadou procesů počínaje **cementací, srážením, destilačním srážením** až po **iontovou výměnu, extrakci a elektrolýzu**.

Z důvodu rozmanitého chemického složení odpadních roztoků, které obsahují velké množství ekonomicky i ekologicky obtížně zpracovatelných kovů, je k přepracování těchto kalů elektrolyza používána poměrně zřídka. Tyto roztoky (výluhy) obsahují především Cu, Zn, Ni, Cd, Ag, Pd, Fe, atd. Elektrolyzou se většinou získává měď případně nikl a drahé kovy zůstávají v anodických kalcích. Mezi výhody hydrometalurgických metod při zpracování druhotných surovin patří:

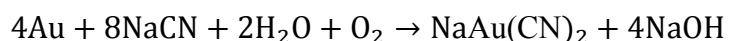
- možnost zpracovávat chudé i bohaté materiály (obsahy kovů od g/t až do 10kg/t)
- procesy probíhají při nízkých teplotách
- dosažení vyšší výtěžnosti a menších ztrát ušlechtilých kovů, než u pyrometalurgických metod
- nižší provozní náklady a spotřeba energie
- lepší možnost ochrany životního prostředí

Mezi nevýhody patří:

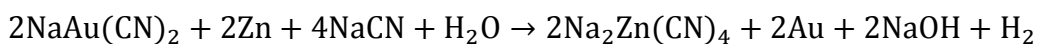
- nízká životnost zařízení vzhledem k agresivitě používaných chemikálií
- používání drahých konstrukčních materiálů (antikorozi ocel, titan, sklo)
- vznik silně zasolených odpadních vod s obsahem Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}
- exhalace s obsahem NO_x , SO_2
- Neschopnost okamžitě reagovat na změnu složení zpracovávaného materiálu
- velké objemy loužicích roztoků

Nejprve je převeden měděný nosič s povlakem ušlechtilých kovů do roztoku kyselým loužením. Jako loužicí činidlo se používá vodný roztok H_2SO_4 a CuSO_4 . Uvolněné povlaky ušlechtilých kovů jsou pak odseparovány filtrací. Výluh je zpracován na kovovou měď cementací. Takto získaná měď je následně přetavena a přečištěna elektrolytickou rafinací. Získanými produkty jsou ušlechtilé kovy v uvolněných povlacích, anodové kaly a katodová měď čistoty 99,9 %.

Nejvíce zastoupený a také nejžádanější kov přítomný v elektronických odpadech – **zlato**, je možno **selektivně** a snadno izolovat loužením **zředěnými** (0,1%) roztoky **alkalických kyanidů**, především NaCN. Podmínkou je, aby byl pozlacený materiál, respektive jeho povrch, v kontaktu s loužicím roztokem. Nezbytná je také přítomnost vzdušného kyslíku. Metoda získávání zlata z elektronického odpadu kyanizací je prakticky stejná jako metoda získávání zlata z primárních surovin.

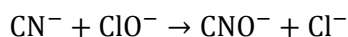


Z kyanidového roztoku se zlato sráží dnes hlavně zinkovými hoblinami nebo prachem, podobně jako u stříbra.

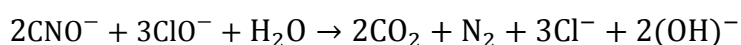


Loužení má vysokou účinnost a jeho výhodou je, že ostatní kovy nejsou kyanidy rozpouštěny. Nejčastěji používané slitiny na bázi Cu, Zn, Ni tak mohou být dále metalurgicky rafinovány, aniž by tyto kovy přecházely do roztoků a z nich musely být složitě izolovány.

Nevýhodou je samozřejmě **vysoká toxicita** použitého činidla. Při správném chemickém zacházení s výluhy je však toxických odpadů minimální množství a dají se jednoduše rozložit na oxid uhličitý a dusík (například oxidací chlornanem):

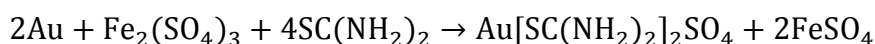


K detoxikaci méně toxických **kyanátových iontů** lze pak použít **aeraci** nebo opět reakci s chlornanem:



Provozní rizika a potencionální možnost havárie však tento proces činí problematickým.

Dalším ze způsobů loužení zlata spočívá v převodu Au do roztoku ve formě komplexu $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ loužením **směsným činidlem obsahujícím thiomocovinu**. Optimální složení tohoto činidla je 15g/dm³ thiomocovina, 10% H₂SO₄ a 5g/dm³ Fe₂(SO₄)₃.



Kromě zlata a stříbra se v elektronickém odpadu vyskytuje mnoho dalších ušlechtilých kovů. **Paladium** se například v elektronických odpadech vyskytuje ve třech hlavních aplikacích – v nejiskřivějších kontaktech (relé, stykače), jako náhražka zlata na povrchu mechanických kontaktů nebo v deskových keramických kondenzátorech. Vzhledem k značné chemické příbuznosti k mědi je jeho elektrochemická izolace málo účinná a srážení některých málo rozpustných komplexních sloučenin paladia rovněž nedává uspokojivé výsledky. Pokud se ale surovina s obsahem paladia zpracovává **sulfáto – nitrátovou** cestou, vzniklé roztoky lze po **denitraci** velmi snadno redukovat formaldehydem a získat s vysokou účinností paladium. Procesu vadí přítomnost halogenidových iontů.

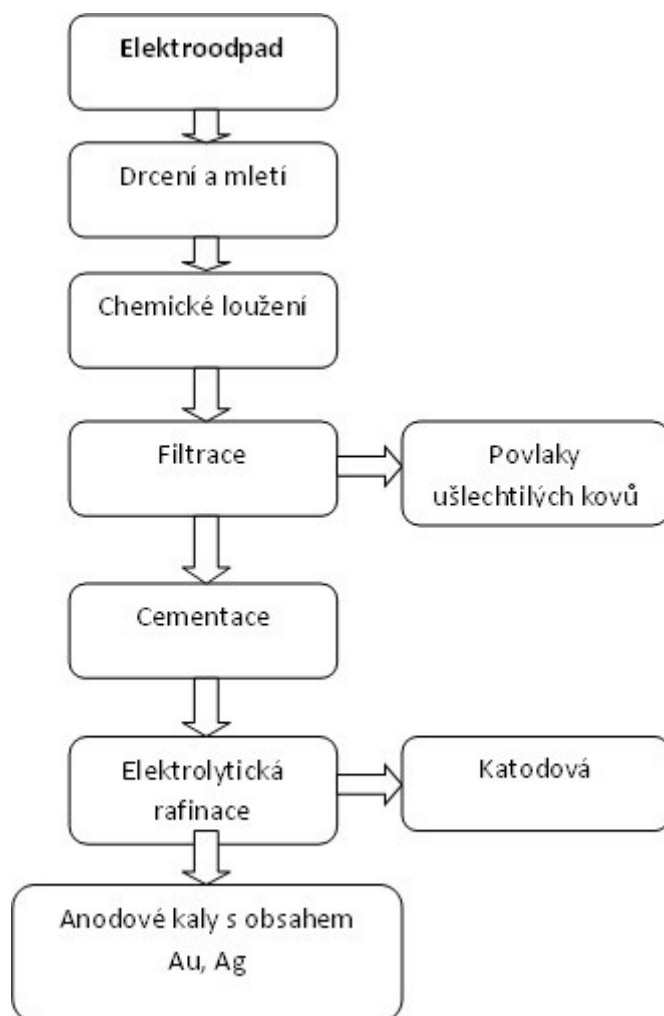
V harddiscích počítačů, ale i např. v reproduktorech audiozařízení se stále více nacházejí místo klasických magnetů nebo feritů kompozitní materiály s velmi vysokou magnetickou susceptibilitou na bázi **Sm-Co** nebo **Nd-Fe-B**. Izolace těchto elementů není ani tak ekonomickým přínosem, ale hlavně technologickým požadavkem. Obsah **lanthanoidů** silně zhoršuje kvalitu železné složky šrotu a navíc způsobuje potencionální riziko vzhledem k pyroforičnosti a jiskřivosti těchto slitin. Při kvalitní mechanické demontáži mohou být tyto komponenty snadno odstraněny a navíc poměrně jednoduchým chemickým procesem mohou být cenné složky recyklovány.

Recyklace televizních obrazovek a PC monitorů je objemově dosti významnou součástí procesu přepracování elektroodpadů. Specifická je přitom právě přítomnost skleněné obrazovky. Sklo je masivní z důvodů podtlaku v obrazovce, takže tvoří 1/3 až 1/2 hmotnosti celého přístroje. Stínítka obrazovky je vyráběno z **barnatého** nebo **strontnatého** skla, kónus

z **olovnatého** skla. Pro opětovné využití skla je nezbytné zbavit obrazovky **luminiscenční vrstvy** nanesené na vnitřní straně. **Luminofor** je nejen toxickým odpadem pro obsah **těžkých kovů**, ale navíc významně mění optické vlastnosti skla, což znemožňuje jeho opětovné využití. Obrazovkové sklo je tedy čištěno mokrou nebo suchou cestou. Při použití obou způsobů vzniká kal či prach luminoforu. Ten je u nás dosud deponován jako nebezpečný odpad nebo exportován na přepracování do zahraničí, poněvadž obsahuje **yttrium** (10 %) a **europium** (2-3 %), jejichž cena se pohybuje v řádu tisíců, respektive desetitisíců Kč/kg.

Poněvadž obsahuje odpad z elektrických a elektronických zařízení mnoho cenných surovin-kovů, je předpoklad, že se budou technologie jeho zpracování rychle rozvíjet. Důležitý je také systém sběru, který by měl zaručovat co nejmenší ztráty těchto surovin, které, bohužel, končívají často například na skládkách komunálního odpadu. Zpracování elektroodpadu by mělo být také v souladu s environmentální politikou, což znamená, že jednotlivé technologie zpracování musí mít na životní prostředí minimální nebo nulový dopad.

Spojovací články, konektory, tištěné spoje a jiné komponenty jsou zpracovávány dle postupu na obrázku 54.



Obrázek 54: Schéma postupu zpracování elektronických komponentů

8.2 Možnosti zpětného získávání kovů z galvanických kalů

Galvanické povrchové úpravy jsou komplexním zdrojem **plynných, kapalných a tuhých** toxických látek. Velká pozornost je věnována problematice odpadních oplachových vod z hlediska vzniku kapalných škodlivin, spotřeby vody a snížení ztrát cenných chemikálií. Ztráty elektrolytu z galvanických lázní do oplachových vod jsou 100 - 400 ml z 1 m² pokovené plochy. Galvanické kaly obsahují celou řadu toxických látek jako jsou:

- kyanidy
- kyseliny
- odmašťovací soli
- nikelnaté soli
- měďnaté soli
- zinečnaté soli
- kademnaté soli
- chromové soli

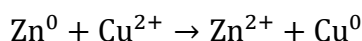
Ve stávajících galvanických provozech převládají při detoxikaci odpadních vod dosud klasické neutralizační stanice, kde při **neutralizaci** vznikají odpadní **galvanické kaly**. Tyto kaly obsahují zpravidla **hydroxidy těžkých kovů** (Cu, Ni, Zn, Cd, Cr, Fe) a nerozpustné sloučeniny vápníku ve formě **uhličitanů** nebo **fosforečnanů**. Galvanické kaly jsou tak druhotnou surovinou s obsahem kovů potřebných pro národní hospodářství.

8.2.1 Možnosti zpracování galvanických kalů

Vzhledem k velkému množství kovů, které se nenávratně ztrácejí v galvanických kálech a vzhledem k jejich toxickému vlivu na životní prostředí, jsou neustále prověřovány postupy jejich zpracování. **Při všech těchto postupech je sledována jednak selektivní rekuperace obsažených kovů, jednak převod kalů na substrát ekologicky nezávadný nebo na ekonomicky využitelný chemický koncentrát.** Všem způsobům zpracování je společné **zásadité nebo kyselé loužení** kalu za účelem převedení těžkých kovů do výluhu. Většina odpadních látek se v daném prostředí buď nerozpouští nebo se převádí do formy obtížně rozpustných sloučenin. Získaný výluh se zpracovává selektivními **hydrometalurgickými metodami** za účelem separace obsažených kovů.

- cementace (Cu)
- elektrolýza (Cu)
- extrakce (Cu, Zn, Ni)
- srážením fosforečnany (Fe, Cr, Ni)
- amoniakální loužení (Cu, Ni, Zn)
- zkoncentrování výluhů na ionexech (Cu, Zn, Cr, Ni, Cd)

Měď se získává z výluhu **cementací** granulovaným zinkem při pH 1 podle reakce:



Další možností separace mědi je využití **elektrolýzy**. Výluh je podroben elektrolýze za podmínek $U=2,5 \text{ V}$, $I=0,07 \text{ A}$. Za těchto parametrů lze získávat měď s 50 – 60%-ní výtěžností.

Metodou **kapalinové extrakce** lze získávat zinek a měď. Produkty reextrakce jsou pak zinkový koncentrát, niklový koncentrát a měděný koncentrát. Získané koncentráty separovaných kovů se pak poměrně snadno zpracovávají elektrolýzou nebo krystalizací na síranové soli.

Metoda **sražení fosforečnanů** je založena na skutečnosti, že fosforečnanové kationty s oxidačním stupněm Me^{3+} (Fe^{3+} , Cr^{3+}) jsou v kyselém prostředí méně rozpustné, než fosforečnanové kationty s oxidačním číslem Me^{2+} . Morfologie sraženin fosforečnanů na rozdíl od hydroxidů umožňuje snadnou separaci tuhé fáze od kapalné s minimální kontaminací povrchu sraženin jinými rozpuštěnými částicemi.

Po **amoniakálním loužení** přecházejí kovy, jako jsou Cu, Ni a Zn, do výluhu ve formě aminokomplexů $[(\text{MeNH}_3)_4]^{2+}$. Měď a nikl jsou z výluhu separovány selektivní extrakcí, zinek je pak vysrážen jako uhličitan.

Po kyselém loužení (5%-ní H_2SO_4) galvanického kalu, který obsahoval kovy vázané ve formě hydroxidů, je výluh podroben **sorpci na silně kyselém ionexu**. Při průtoku roztoku matricí dochází k sorpci všech účelových kovů na ionex. Při eluci 10%-ní H_2SO_4 pak kovy přechází do eluátu.



Shrnutí

V této kapitole byly popsány možnosti získávání kovů z vybraných kovonosných sekundárních surovin. Jedná se především o elektroodpad a galvanické kaly.



Důležité

Důležité: V celé Evropské unii je obecně málo zdrojů primárních kovonosných surovin, a proto jsou dováženy v podobě koncentrátů z mimoevropských zemí nebo jsou tyto kovy získávány recyklací sekundárních surovin. Nedostatek zdrojů kritických surovin dává podnět k vývoji stále sofistikovanějších a efektivnějších metod výroby těchto kovů nebo obecně komodit.



Kontrolní otázky

- Vyjmenujte hlavní sekundární zdroje neželezných kovů a navrhňte metody jejich získávání.



Použitá literatura

DRZYMALA, Jan. *Mineral Processing: Foundations of theory and practise of minerallurgy* [online]. Wrocław: Wrocław University of Technology, 2007

GRUBER, Václav.: *Chemické metody, recyklace elektroodpadu*. [online] [cit. 2008-04-17]. Ústav chemických procesů AV ČR, Praha. Dostupné z: <http://www.icpf.cas.cz>

KRIŠTOFOVÁ D.: *Recyklace ušlechtilých kovů*. VŠB-Technická univerzita Ostrava, Ediční středisko VŠB-TUO, Ostrava, 2001, ISBN 80-7078-939-5

MINAŘIKOVÁ, Eva.: *Technologie získávání drahých kovů (DK) z odpadních elektrických a elektronických zařízení (OEEZ)*.

ZÁVADA, Jaroslav a Tomáš BOUCHAL. *Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010, 99 s. ISBN 978-80-248-2356-0.

9 Závěrem

Kovonosných odpadů vznikajících během výroby je celá řada. Důležité je najít ty správné technologie zpracování, aby nedocházelo ke ztrátám kovů, jakožto cenných surovin. Důležitými faktory, ovlivňujícími směr vývoje zpracovatelských technologií jsou ekonomika procesu a dopad na životní prostředí. Díky celosvětové politické situaci, nerovnoměrnému uspořádání nerostného bohatství na Zemi a stále obtížnějšímu dobývání nerostných surovin lze očekávat, že se budou neustále vyvíjet moderní výrobní technologie s důrazem na minimalizaci vzniku odpadů a také technologie, které dokážou s vysokou účinností využívat odpady jako zdroje druhotných surovin.

Autor Ing. Jaroslav Závada, Ph.D.

Název Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů

Vydavatel VŠB-TU Ostrava

Rozsah 113 stran

Rok 2018

Copyright © Jaroslav Závada, 2018