

ELEMENTÁRNÍ KOVY

Kovové prvky mají velký technický význam např. ve stavebnictví, elektrotechnice, strojírenství a spotřebním průmyslu.

Rozšíření kovů v přírodě: mezi nejrozšířenější kovy v přírodě patří: Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti.

Obecné metody výroby kovů:

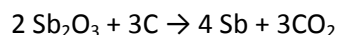
Průmyslová výroba všech kovů spočívá v uskutečňování řady operací, které lze roztřídit:

1. těžba rudy
2. nechemické separační postupy
3. chemické separační postupy a postupy, kterými se upravuje kvalita surovin
4. chemický děj, který vede ke vzniku surového elementárního kovu
5. rafinační postupy, které zlepšují čistotu kovu

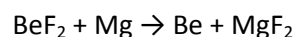
- Výroba kovů redukčními pochody:

Pochody spočívají v redukci sloučeniny kovu na elementární kov za pomoci vhodného redukovačla. Uskutečňují se při vyšších teplotách. Jako redukovačla se používají:

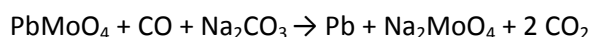
1. *elementární nekovy* (H₂, C, aj): $2 \text{AgCl} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Ag} + 2 \text{HCl}$



2. *elementární kovy a polokovy* (Al, Mg, Ba, Ca, Zr, Fe, Si, aj): $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow 2 \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$



3. *sloučeniny* (CO, SO₂, KCN, CaC₂, aj): $\text{MgO} + \text{CaC}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{CaO} + 2 \text{C}$



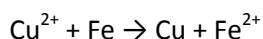
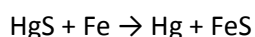
Redukce vodíkem poskytují relativně čisté kovy. Jsou ale drahé a náročné z hlediska bezpečnosti. Redukce spočívá v žihání kovu v proudu vodíku. Nejsnáze se redukují vodíkem oxidy a halogenidy kovů. Sulfidy kovů se přímo vodíkem neredukují, žiháním na vzduchu se převádí nejdříve na oxid. Pro přípravu neušlechtilých kovů nelze redukci vodíkem použít.

Redukce oxidů kovů uhlíkem se používají běžně. Směs oxidu a koksů se vyhřívá v elektrické peci nebo se potřebná teplota dosahuje spalováním uhlíku. Výroby založené na tomto principu nejsou nákladné, ale čistota kovů není příliš vysoká. Další nedostatek tohoto postupu je v tom, že silně elektropozitivní kovy tvoří s uhlíkem karbidy, takže se takto nemohou vyrábět.

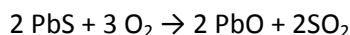
Redukce oxidů kovů elementárními kovy nebo polokovy (=metalotermie) jsou reakce velmi exotermické. Slouží k přípravě málo ušlechtilých kovů (u těch, jejichž výroba redukcí uhlíkem nebo vodíkem je obtížná). Jako redukující kov se používá Al, Si, Mg, aj.

K redukci halogenidů kovů roztavenými neušlechtilými elementárními kovy (Krollova metoda) slouží roztavený hořčík, vápník, sodík, aj.

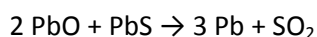
Při technologii založené na *substitučních reakcích* je v tavenině nebo v roztoku ušlechtilý kov vyredukován kovem méně ušlechtilým.



Méně užívané jsou technologie, při nichž se kov získává *redukčním působením nějaké sloučeniny*. Patří sem žihání v proudu CO, redukční tavení s kyanidy alkalických kovů, termická reakce s CaC₂, aj. Velké uplatnění má postup používaný při výrobě kovů z rud sulfidů, při němž se část rudy převádí pražením na oxid.



a po uzavření přívodu vzduchu se vzniklý oxid redukuje zbylým sulfidem

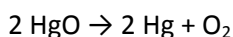


- Výroba kovů tepelným rozkladem sloučenin

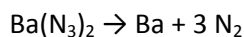
Tepelný rozklad tuhých látek se provádí ve válcích nebo trubicích, v nichž je látka uložena. Reakční prostor se zahřívá zvenčí destilací, odsáváním nebo se procházejícím ochranným plynem odvádějí těkavé produkty.

Plynné látky se rozkládají na vyhřátém kovovém vlákně nebo drátu.

Metalurgicky se nejčastěji využívají *rozklady oxidů a azidů kovů*. Oxidy většiny kovů jsou termicky stálé. Labilní jsou oxidy vysoce ušlechtilých kovů, které jsou pro tento postup vhodné.



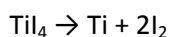
U azidů je termická labilita pravidlem. Přípravu kovu rozkladem azidu lze uskutečnit pouze tehdy, pokud azid nemá sklon k explozivnímu rozkladu. Neexplozivní jsou azidy vysoce elektro pozitivních, neušlechtilých kovů.



Z rozkladných reakcí plynných látek jsou významné tepelné dekompozice některých karbonylů, halogenidů a hydridů.



Řadu kovů (Zr, Ti, Si, Nb, W, aj) lze připravovat *van Arkelovou-de Boerovou metodou* (rozklad jodidů a bromidů na žhavém vlákně).

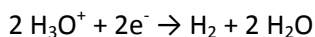


- Výroba kovů elektrolytickými postupy

Tyto postupy patří k nejpoužívanějším metalurgickým technologiím. U některých kovů je elektrolyza jedinou cestou jejich výroby. Rozlišují se postupy, při nichž jsou elektrolyzovány *vodné roztoky*, a technologie využívající elektrolyzu *tavenin* látek.

Elektrolyza vodných roztoků se uskutečňuje při normální teplotě. Do roztoku jsou ponořeny vodivé elektrody pod stejnosměrným napětím. Na katodě dochází k redukčním dějům. Anoda působí oxidačně na složky přítomné v roztoku.

Mnoho kovů se na katodě z vodného roztoku nevylučují. Jsou to kovy neušlechtilé a kovy, jejichž standardní elektronový potenciál je vysoce záporný (Li, K, Na, Ca, Al, Zr, Cs, La, Be, aj). Při pokusu vyloučit tyto kovy z vodného roztoku běžným způsobem dochází na katodě k redukci protonů na elementární vodík:



Plynný vodík uniká z prostoru katody a kov se nevylučuje, protože na povrchu katody probíhá pouze děj popsáný uvedenou rovnicí.

Existují i kovy (Gc, Mo, W, Ti), jejichž standardní elektronový potenciál má přijatelnou hodnotu, ale přesto se z vodných roztoků nevylučují. Příčiny jsou složité a nebyly doposud plně objasněny.

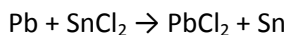
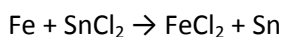
Elektolytické rozklady tavenin se uskutečňují při vyšších teplotách, než tomu bylo u vodných roztoků. Kov vyredukovaný na katodě je nejčastěji kapalný a buď se z elektrolyzáru odčerpává, nebo je v určitém místě chlazen pod teplotu tání a mechanicky se odstraňuje. Exhalace provázející tavné elektrolyzy jsou ekologickým problémem. Reakce na anodě jsou zdrojem znečištěného kyslíku nebo halogenů a plyny uvolňované z prostoru elektrolyzáru se v důsledku koroze elektrod špatně zachycují.

- Rafinace kovů

Čistota primárně vyráběného kovu je závislá na tom, o jaký kov se jedná, jaká metoda byla použita na jeho přípravu, na výchozí surovině, atd. Primárně vyrobený kov většinou nevyhovuje svou čistotou účelům, a proto se musí čistit. K tomu slouží chemické, fyzikálně chemické a fyzikální postupy, které nazýváme *rafinace*. Jsou založeny na dvou postupech.

Podstatou prvního je převedení kovu na vhodnou sloučeninu, která se poté fyzikálně chemickou metodou oddělí od reakčních zbytků. (např. čištění surového niklu, čištění titanu, rafinace zlata, aj.)

Druhou cestou je postup, kdy jsou chemicky napadeny nežádoucí příměsi v surovém kovu. Reakce jsou převedeny na snadno separovatelnou formu. (např. tavení surového cínu s bezvodým chloridem cínatým. Fe a Pb, přítomné jako nečistoty, se odstraní reakcemi)



Fyzikální metody rafinace kovů slouží převážně k získávání materiálů o vysoké čistotě. Patří sem pochody za sníženého tlaku, zonální rafinace a pěstování monokrystalů kovů.

Výroba a použití kovů:

LITHIUM (Li)

- obsažen v křemičitanech (lepidolit, spodumen), fosforečnanech a v některých ložiskách chloridů
- **výroba:** tavnou elektrolýzou směsi LiCl a KCl při 400°C, metalometricky působením Ca nebo Al z Li₂O nebo LiOH při 800-1000°C
- **využití:** teplotně odolné médium v jaderných reaktorech, redukční prostředek v organické syntéze, polymerační katalyzátor, zušlechťující a deoxidační přísada v metalurgii kovů

SODÍK (Na)

- součástí chloridů (NaCl), v mořské vodě
- **výroba:** tavnou elektrolýzou směsi NaCl při 600-650°C, rafinace destilací za sníženého tlaku
- **využití:** k výrobě kovů (Ti, Zr, U, Th) redukcí kapalným sodíkem, v organické syntéze, při výrobě tetraethylolova

DRASÍK (K)

- součástí chloridů (sylvín, karnalit)

- **výroba:** karbidotermicky při 600-800°C z KF nebo KCl, metalotermicky z KCl, tavnou elektrolýzou KOH, KNO₃, rafinace destilací za sníženého tlaku
- **využití:** teplotně stálé médium v jaderných reaktorech, slitina se sodíkem jako redukčivo v organické syntéze

RUBIDIUM (Rb) A SESIUM (Cs)

- jejich zdrojem jsou matečné louhy po zpracování karnalitu a některé draselné soli (karnalit, kainit)
- **výroba:** metalotermicky redukcí oxidů, chloridů, hydroxidů a chromanů nebo tavnou elektrolýzou chloridů a hydroxidů.
- **využití:** speciální těžkotavitelná skla (Rb), elektronika a osvětlovací technika (Rb, Cs)

BERYLLIUM (Be)

- vyskytuje se v hlinitokřemičitanech (beryl) a křemičitanech
- **výroba:** tavnou elektrolýzou směsi BeCl₂ a NaCl při 350 °C, metalotermicky redukcí BeF₂ nebo BeCl₂ nebo redukcí BeO uhlíkem
- **využití:** moderátor neutronů v jaderných reaktorech, výroba slitin

HOŘČÍK (Mg)

- součást chloridů (karnalit) a uhličitánů (dolomit, magnesit)
- **výroba:** tavnou elektrolýzou MgCl₂, rafinace destilací za sníženého tlaku, redukcí MgO uhlíkem, karbidem vápenatým nebo křemíkem (ferrosilicium)

$$2 \text{ MgO} + \text{Si} + 2 \text{ CaO} \rightarrow 2 \text{ Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$$
- **využití:** zušlechťování kovů, výroba kovů Krollovým způsobem, organická syntéza

VÁPŇÍK (Ca)

- součást uhličitánů (vápenec) a fluoritu
- **výroba:** tavnou elektrolýzou směsi CaCl₂ a CaF₂ při 700 až 800 °C, metalotermicky reakcí CaCl s elementárním hliníkem:

$$3 \text{ CaCl}_2 + 2 \text{ Al} \rightarrow 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ Ca}$$
- **využití:** výroba kovů kalcinotermií, slitina Pb - Ca jako ložiskový kov, deoxidant při výrobě oceli

BARYUM (Ba)

- složka barytu a witheritu
- **výroba:** elektrolýzou BaCl₂, redukcí BaO hliníkem nebo křemíkem:

$$3 \text{ BaO} + \text{Si} \rightarrow \text{BaSiO}_3 + 2 \text{ Ba}$$
- **využití:** slitina Pb-Ba jako ložiskový kov

HLINÍK (Al)

- vyskytuje se zejména jako součást bauxitu a některých hlinitokřemičtanů
- **výroba:** tavnou elektrolýzou Al₂O₃ v kryolitu nebo chiolitu, čistý hliník se připravuje z bauxitu Bayerovou metodou:

$$\text{AlO(OH)} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na[Al(OH)}_4\text{]}$$

$$2 \text{ Na[Al(OH)}_4\text{]} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{ Al(OH)}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$$
 Nebo chemickou subhalogenidovou metodou

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ C} + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3 \text{ AlCl} + 3 \text{ CO}$$

$$3 \text{ AlCl} \rightarrow 2 \text{ Al} + \text{AlCl}_3$$
- **využití:** ve slitinách jako konstrukční materiál, aluminotermie, organická syntéza

GALIUM (Ga)

- izomorfne se vyskytuje v bauxitu, sfaleritu a v některých druzích uhlí
- **výroba:** elektrolýzou vodných roztoků gallitanu sodného, tavnou elektrolýzou CaCl₃
- **využití:** polovodičová technika, sluneční články

THALIUM (Tl)

- provází olovo a zinek v některých jejich rudách
- **výroba:** redukcí TlCl kyanidem draselným, cementací zinkem z vodného roztoku síranu thallného, elektrolýzou vodného roztoku síranu thallného
- **využití:** slitiny s kovy

CÍN (Sn)

- součást kassiteriu a sulfidických rud
- **výroba:** redukcí SnO₂ uhlíkem
$$\text{SnO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Sn} + 2 \text{CO}$$
- **využití:** protikorozní ochrana kovových materiálů, výroba kovů a speciálních slitin

OLOVO (Pb)

- vyskytuje se zejména v sulfidických rudách (galenit) a jiných minerálech
- **výroba:** redukcí PbO uhlíkem (pražně - redukční pochod) nebo redukcí PbO výchozím PbS (pražně - reakční pochod)
$$2 \text{PbO} + \text{PbS} \rightarrow 3 \text{Pb} + 2 \text{SO}_2$$
- **využití:** výroba kovů, konstrukční materiál, výroba akumulátorů a tetraethylolova

ARSEN (As)

- nachází se zejména v sulfidických rudách
- **výroba:** tepelným rozkladem arsenopyritu, rozkladem Fe-As a redukcí oxidu arsenitého uhlíkem
- **využití:** polovodičová technika, příprava slitin

ANTIMON (Sb)

- součást sulfidických rud, popřípadě oxidů
- **výroba:** redukcí SbO₂ uhlíkem, redukcí Sb₂O₃ uhlíkem nebo redukcí Sb₂S₃ elementárním železem
- **využití:** výroba slitin, ochranné povlaky na některé kovy

BISMUT (Bi)

- nachází se hlavně v sulfidech, oxid-solích a v izomorfních příměsích sulfidických rud
- **výroba:** redukcí Bi₂S₃ elementárním železem, cementací vodných roztoků bismutitých solí železem nebo redukcí Bi₂O₃ uhlíkem:
$$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 2 \text{Bi} + 3 \text{CO}$$
- využití: speciální slitiny

TITAN (Ti)

- vyskytuje se v oxidických rudách
- **výroba:** redukcí plynného TiCl₄ hořčíkem, redukcí K₂[TiF₆] kapalným sodíkem, redukcí TiO₂ hydridem vápenatým, případně metalotermií ilmenitových koncentrátů
- **využití:** konstrukční materiál, výroba slitin

ZIRKONIUM (Zr) A HAFNIUM (Hf)

- nachází se v zirkonu a baddeleyitu a v izomorfních příměsích hafnia
- **výroba:** redukcí halogenidů obou kovů nebo K₂[ZrF₆] kapalnými kovy, případně redukcí koncentrátů s velkým obsahem ZrO₂ křemíkem nebo hliníkem
- **využití:** konstrukční materiál, slitiny (Zr), hafnium nevýznamné

THORIUM (Th)

- součást monazitů

- **výroba:** metaotermicky redukcí fluoridů, chloridů nebo oxidů sodíkem nebo vápníkem, tavnou elektrolýzou směsi $K [ThF_5]$ s KCl a $NaCl$
- **použití:** slitiny, jaderné procesy

VANAD (V)

- jeho zdrojem jsou rudy železa, olovnato-mědnato-nikelnaté a uranové rudy, příp. Ropa
- **výroba:** kalciotermií nebo silikotermií V_2O_5 , redukcí nebo elektrolýzou chloridů
- **využití:** legování oceli, magnetické slitiny

NIOB (Nb) A TANTAL (Ti)

- vyskytují se v tantalite, samarskitu a ciničito-wolframových rudách
- **výroba:** redukcí oxidů a redukcí nebo tavnou elektrolýzou komplexních fluoridů
- **využití:** konstrukční materiál, slitiny, přísady do nerezavějící oceli

CHROM (Cr)

- nachází se v chromitu
- **výroba:** redukcí chromitu v elektrické peci uhlíkem, aluminotermicky z čistého Cr_2O_3 s elektrolýzou vodných roztoků kyseliny chromové
- **využití:** přísada do ocelí (ferrochrom), slitiny, ochranné povlaky na kovy

MOLYBDEN (Mo)

- zejména se nachází v molybdenitu
- **výroba:** redukcí nebo tavnou elektrolýzou MoO_3
- **využití:** legování oceli a slitiny, vakuová technika a elektronika

WOLFRAM (W)

- obsahují je hlavně minerály wolframit a scheelit
- **výroba:** redukcí WO_3 vodíkem, uhlíkem, zinkem nebo aluminotermicky
- využití: legování oceli, výroba slinutých karbidů, slitiny

URAN (U)

- vyskytuje se v minerálech a v tzv. uranových slídkách
- **výroba:** redukcí UF_4 hořčíkem nebo vápníkem
- **využití:** palivové články pro jaderné reaktory

MANGAN (Mn)

- součást oxidických rud (zejm. burel), často doprovází železo v rudách
- **výroba:** redukcí oxidů manganu uhlíkem v elektrické peci, aluminotermicky z Mn_3O_4 a elektrolýzou roztoku síranu manganatého
- **využití:** deoxidační a zušlechťovací přísada k ocelím a ke slitinám niklu

ŽELEZO (Fe)

- vyskytuje se v rudách (magnetit, hematit, limonit, siderit, pyrit, aj.)
- **výroba:** čisté železo se získává redukcí oxidů železa vodíkem, elektrolýzou vodných roztoků železnatých solí a termickým rozkladem a získává se také redukcí železa uhlíkem
- **využití:** konstrukční a nástrojový materiál, speciální sloučeniny, katalyzátor

KOBALT (Co)

- nachází se v sulfidických rudách železa, mědi, niklu, zinku a olova nebo v arsenidech
- **výroba:** redukcí Co_3O_4 uhlíkem nebo vodíkem, příp. redukcí roztoku síranu kobaltnatého
- **využití:** žáruvzdorné slitiny, legování oceli na výrobu magnetů, výroba cermetů

NIKL (Ni)

- je součástí zejména sulfidických rud

- **výroba:** redukcí NiO uhlíkem nebo směsí CO a H₂, případně elektrolýzou vodného roztoku síranu nikelnatého
- **využití:** konstrukční materiál, legování oceli, výroba slitin

PLATINOVÉ KOVY

- vyskytují se jako součást ryzí platiny, případně s Ni, Fe, aj.
- **výroba:** termickým rozkladem nebo redukcí vodíkem
- **využití:** elektrotechnická zařízení, katalyzátory

MĚĎ (Cu)

- součást křemičitanových, sulfidických, oxidických a oxid-uhlíčitanových rud
- **výroba:** redukcí Cu₂O účinkem Cu₂S, redukcí plynného chloridu měďnatého vodíkem a elektrolýzou vodných roztoků síranu měďnatého
- **využití:** elektrotechnický průmysl, tepelná technika, potravinářský průmysl, slitiny

STŘÍBRO (Ag)

- zdrojem jsou sulfidické rudy olova, mědi, zinku a niklu, malá část z argentitu
- **výroba:** oddělením stříbra ze surového olova krystalizací z taveniny nebo separací pomocí zinku, amalgamací elementárního stříbra nebo kyanidovým loužením a následnou cementací zinkem
- **využití:** klenoty, mince, umělecké předměty, chemická zařízení, optika, elektrotechnika

ZLATO (Au)

- vyskytuje se jako elementární kov
- **výroba:** amalgamací nebo kyanidovým loužením s následnou cementací zinkem
- **využití:** klenoty a umělecké předměty, rubínové sklo, zubní lékařství, technická zařízení

ZINEK (Zn)

- nachází se především v sulfidických rudách (sfalerit)
 - **výroba:** elektrolýzou vodného roztoku síranu zinečnatého nebo redukcí ZnO uhlíkem při 1200 °C
- $$\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$$
- **využití:** pozinkování kovů, slitiny, organické sloučeniny

RTUŤ (Hg)

- vyskytuje se v přírodě v elementární formě nebo je obsažena v rumělce
 - **výroba:** rozkladem za nepřístupu vzduchu pálením s oxidem vápenatým nebo tzv. srážením železem nebo pražení rudy na vzduchu při 500 °C
- $$\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$$
- **využití:** amalgační výroba stříbra a zlata, amalgamové elektrody při elektrolýze, fyzikální, elektrochemické a elektrotechnické přístroje a zařízení