

VÝROBA A SPRACOVANIE KOVOV



**Príručka pre okresné úrady
v oblasti ochrany ovzdušia**

Názov: Výroba a spracovanie kovov

Príručka pre okresné úrady v oblasti ochrany ovzdušia

Autori: prof. Ing. Marián Schwarz, PhD., Ing. Vladimír Lalík, PhD.

Jazykové korektúry: Denisa Dovičovičová

Grafická úprava: Mgr. Richard Watzka

Vydavateľ: © Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, Slovenská agentúra životného prostredia
Tajovského 28, 975 90 Banská Bystrica

Rok vydania: 2023

Počet strán: 82

Elektronická verzia

ISBN: 978-80-8213-115-7

OBSAH

1. VÝROBA A SPRACOVANIE ŽELEZNÝCH KOVOV	4
1.1. Vlastnosti, použitie a produkcia železa a ocele	4
1.2. Technologický postup výroby železa	4
1.3. Environmentálne vplyvy výroby železa a ocele	10
1.4. Najlepšie dostupné techniky (BAT) na znižovanie emisií	14
2. VÝROBA A SPRACOVANIE NEŽELEZNÝCH KOVOV	17
2.1. Výroba hliníka (Al)	17
2.2. Výroba medi (Cu)	28
2.3. Výroba olova (Pb)	35
2.4. Výroba zinku (Zn)	42
3. VÝROBA ZLIATIN	48
3.1. Vlastnosti, použitie a produkcia	48
3.2. Technológia výroby	48
3.3. Environmentálne vplyvy	51
4. HUTNÍCKA DRUHOVÝROBA	54
4.1. Vlastnosti, použitie a produkcia	54
4.2. Technológia výroby	54
4.3. Environmentálne vplyvy	60
5. POVRCHOVÉ ÚPRAVY KOVOV	62
5.1. Procesy pri povrchovej úprave	62
5.2. Prípravné operácie (čistenie materiálu)	63
5.3. Hlavné operácie povrchovej úpravy materiálov	65
5.4. Hlavné environmentálne problémy	69
6. ZÍSKAVANIE KOVOV Z DRUHOTNÝCH SUROVÍN	73
6.1. Technológie získavania kovov z použitých batérií	73
6.2. Plazmový reaktor	74
7. MOŽNOSTI OBMEDZOVANIA EMISIÍ Z VÝROBY A SPRACOVANIA KOVOV	77
POUŽITÁ LITERATÚRA	79

1. VÝROBA A SPRACOVANIE ŽELEZNÝCH KOVOV

1.1. Vlastnosti, použitie a produkcia železa a ocele

Železo je pomerne mäkký kov, ktorý sa ľahko kuje a valcuje. Bod topenia je 1 535 °C, bod varu 2 750 °C, hustota 7,86 kg.dm⁻³.

Železo sa v súčasnosti vyrába vysokopecným procesom. Výhodou tohto procesu je jeho hospodárnosť, nevýhodou získanie surového železa, ktoré obsahuje okrem uhlíka aj rôzne prímеси, preto nie je vhodné na priame použitie. Jeho úpravou sa vyrábajú rôzne druhy liatin. Liatina je pomerne tvrdá, ale krehká, s malými možnosťami ďalšieho spracovania. Používa sa na výrobu výrobkov, ktoré je možné vyrobiť odlievaním (napr. poklopy, radiátory).

Odstraňovaním uhlíka zo surového železa sa získava oceľ, ktorá je neporovnateľne lepšie spracovateľná. Oceľ obsahuje uhlík v rozmedzí 0,2 – 2,14 %. Prísadami iných kovov (Mn, Cr, V, W, Co a i.) sa upravujú rôzne mechanické vlastnosti ocele (pevnosť, tvrdosť, chemická odolnosť a mnoho ďalších).

Železo a oceľ sa využívajú v širokej miere ako konštrukčný materiál v rôznych odvetviach (doprava, priemysel, strojárstvo, stavebníctvo). Veľmi vážnym technickým a ekonomickým problémom je však vytváranie tzv. hrdze (korózia), ktorá vzniká na vlhkom vzduchu.

1.2. Technologický postup výroby železa

Výroba železa a ocele prebieha v súčasnosti v integrovaných hutníckych podnikoch, ktorých súčasťou sú:

- výrobná jednotka na úpravu železnej rudy – aglomerácia alebo peletizácia,
- závod na výrobu paliva – koksovňa,
- vysoká pec na výrobu surového železa,
- konvertory na skujňovanie surového železa.

Stručný opis jednotlivých operácií:

Aglomeráciou vsádzky sa zlepšuje priestupnosť plynov a schopnosť redukcie. Pred aglomeráciou sa ruda mieša s ďalšími prísadami, ako sú napr. vápenec, olivín, okuje, TZL z čistenia plynov z vysokých pecí a recyklovaný aglomerát (častice menšie ako 5 mm) z preosievania aglomerátu. Ako palivo v aglomeračnom procese sa používa koksový prach (koks s veľkosťou častíc do 5 mm). Zmes rúd a koksový prach sa miešajú v miešacom bubne. Zmes sa následne zvlhčuje.

Pri aglomerácii dochádza na rozhraní drobných zŕn rudy k spečeniu. Aglomeračné zariadenie – spekač páš tvorí široký pohyblivý rošt z tepelne odolnej liatiny (obr. 1). Materiál, ktorý sa má spekať, je umiestnený na vrchu 30 – 50 mm hrubej vrstvy recyklovaného aglomerátu. Pri teplote 1 380 – 1 440 °C sa jemné častice spekajú dohromady do porézneho slinku nazývaného *aglomerát*. Po výstupe z pásu sa aglomerát chladí, drví a triedi (požadovaná veľkosť aglomerátu do vysokej pece 4 – 50 mm).

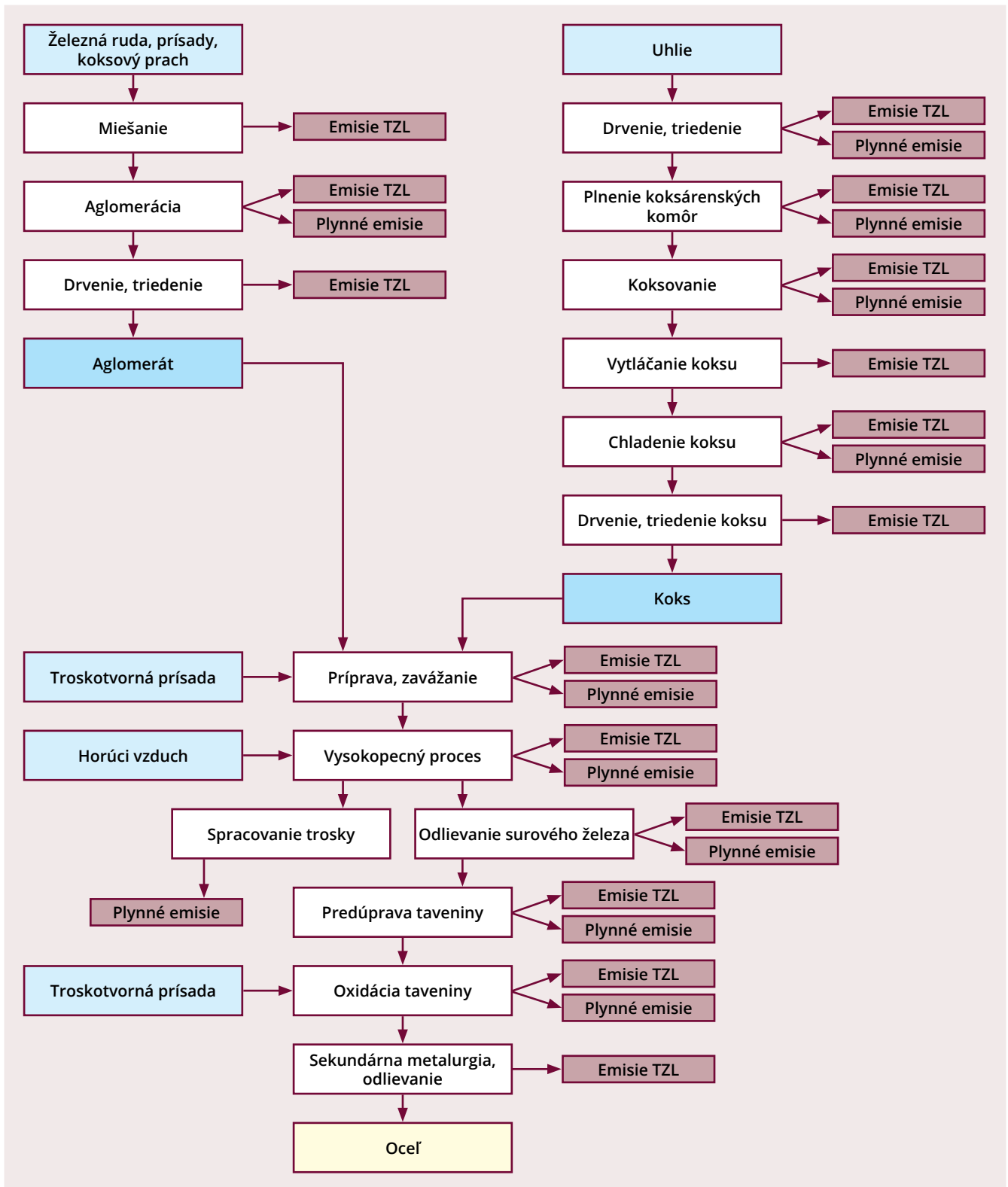


Schéma 1: Výroba železa a ocele



Obrázok 1: Dwight-Lloydov spekací pás (*Bref dokument I&S*)

Peletizácia rudy sa robí najmä v miestach ťažby a prekladiskách. Pelety sa vyrábajú z jemnej železnej rudy a aditív s veľkosťou častíc $< 0,05$ mm. Peletizačný proces pozostáva z mletia, zvlhčovania, miešania, samotného peletovania a vytvrdzovania. Finálnym produktom sú guľôčky s priemerom 9 – 16 mm, ktoré sa nazývajú *pelety*. Vyrobené pelety sa triedia, nevyhovujúce pelety sa recyklujú.

1.2.1. Výroba koksu

Palivo pre vysokopečný proces – **koks** sa vyrába pyrolýzou uhlia v koksovniach. Pri tomto procese sa uhlie zahrieva na teplotu 1 000 – 1 100°C. Koksovací proces trvá 14 – 28 hod. Koks je najdôležitejšie redukčné činidlo vo vysokých peciach.

Základné časti koksovne:

- *Uhoľné hospodárstvo* – príprava koksárenskej vsádzky. Zahŕňa príjem, homogenizáciu a úpravu uhlia na koksovanie. Uhlie sa drví tak, aby 80 – 90 % uhlia malo veľkosť častíc $< 3,2$ mm.
- *Koksárenské komory* – plnenie komôr, zahrievanie/zapaľovanie, koksovanie, vytlačanie koksu, chladenie koksu. Koksárenskú batériu tvorí 30 – 60 komôr.
- *Manipulácia s koksom* – drvenie, triedenie, skladovanie, preprava. Veľké frakcie (20 – 70 mm) sa používajú vo vysokých peciach. Malé frakcie (do 20 mm) sa používajú v aglomeračnom procese alebo v oceliarniach.
- *Úprava koksárenského plynu* – surový koksárenský plyn (KP) má relatívne vysokú výhrevnosť, keďže obsahuje vodík, metán, oxid uhoľnatý a uhlíkovodíky. Okrem toho obsahuje aj ďalšie zložky, ako je napr. decht, benzén, toluén, xylény (BTX), sírne zlúčeniny a amoniak. Existujú dva spôsoby využitia KP:
 1. KP sa po zachytení čistí a získavajú sa z neho vedľajšie produkty (decht, amoniak, BTX). Vyčistený plyn sa používa ako palivo v koksovniach, ohrievačoch vetra, vysokých peciach, aglomeračných zariadeniach a valcovniach.
 2. KP sa spaľuje v koksárenskom reaktore. Vyprodukované teplo sa využíva v procese koksovania alebo sa využíva na výrobu pary a/alebo elektrickej energie.

Zlúčeniny síry (H_2S , CS_2 , merkaptány atď.) spôsobujú koróziu potrubí a zariadení a sú príčinou emisií SO_2 . Pred použitím koksárenského plynu ako paliva sa tieto zlúčeniny musia odstrániť. Používajú sa dva spôsoby: a) oxidačné odsírenie mokrou cestou (oxidácia H_2S na elementárnu síru alebo síran), b) odsírenie pomocou absorpčných systémov (absorpcia a rozklad H_2S a následná konverzia na kyselinu sírovú H_2SO_4).

1.2.2. Vysokopecný proces

Najdôležitejšou prevádzkou hutníckeho podniku je *vysoká pec*.

Vysoká pec (obr. 2) má valcovitý tvar, je vysoká 20 – 30 m, vnútorný priemer v dolnej časti je 6 – 10 m. Vnútro pece je vymurované 0,5 – 1 m hrubou vrstvou žiaruvzdorných šamotových alebo magnezitových tehál. Samotný proces sa uskutočňuje tak, že pec sa plní v hornej časti – *sadzobni* striedavo rudou, koksom a troskotvornou prísadou a zospodu sa do pece cez *výfučne* vháňa vzduch vopred ohriaty na 600 – 800 °C. Spodná časť pece sa nazýva *nisej*, najširšia časť pece je *rozpor*.

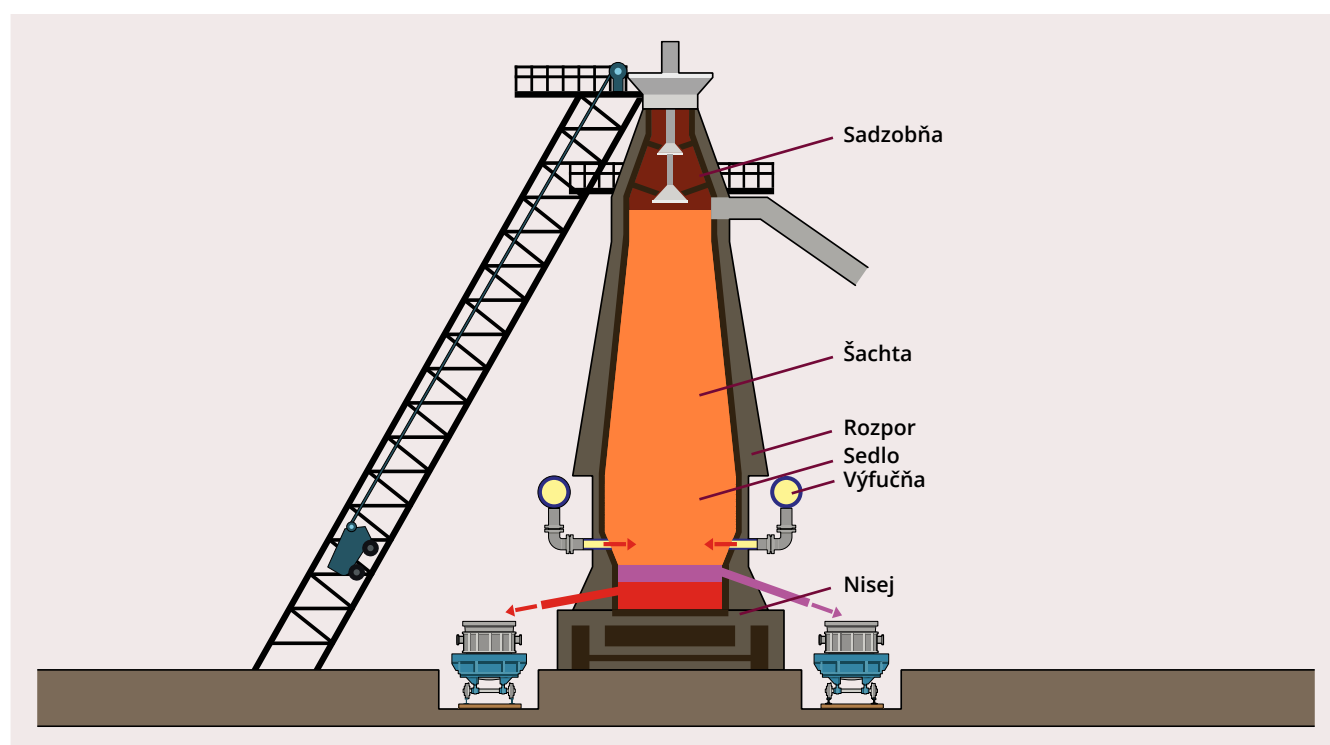
Vysokopecná vsádzka sa skladá zo železnej rudy, paliva a troskotvornej prísady.

Hlavnou surovinou na výrobu železa je železná ruda. Obsahuje železo v podobe jeho oxidov alebo iných zlúčenín, ktoré sa pri tavbe chemicky menia na elementárny kov. Ide o oxidické a karbonátové rudy: hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), limonit

($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a siderit (FeCO_3). Železo sa vyskytuje aj v podobe pyritu (FeS_2), ktorý sa vzhľadom na ťažké oddelovanie síry nepoužíva.

Pomocnými surovinami sú palivo – koks a troskotvorná prísada.

Koks dodáva do vysokej pece dostatočné množstvo tepla, redukčné látky a nahličuje železo až do jeho nasýtenia. Najpoužívanejšími troskotvornými prísadami sú vápenec a dolomit. Ich úlohou pri výrobe železa je odvádzať z vysokej pece nezredukované oxidy a síru v podobe trosky. Znižujú teplotu topenia nečistôt (oxidov kremíka a hliníka) a tým znižujú spotrebu koksu.



Obrázok 2: Vysoká pec na výrobu surového železa (www.sk.wikipedia.org)

Pec sa počas prevádzky chladí vodou a vzduchom.

Suroviny na výrobu 1 t surového železa:

1. železná ruda	2 – 3 t
2. palivo (koks)	0,4 – 1,0 t
3. troskotvorná prísada (vápenec)	0,4 t
4. horúci vzduch (600 – 800 °C)	3 – 6 t
5. chladiaca voda	60 – 70 m ³

Výrobný proces možno rozdeliť na nasledujúce časti:

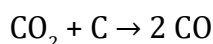
Príprava vsádzky – drvenie, mletie, preosievanie rudy.

Zaváženie surovín – vsádzka a koks sa do vysokej pece zavážajú vrchom pece buď skipovými dopravníkmi, alebo mechanickými pásovými dopravníkmi. Do pece vstupujú prostredníctvom utesneného zavážacieho systému.

Vysokopecný proces – suroviny sú zavážané vrchom pece. Vsádzka sa pohybuje zhora nadol proti prúdu horúceho redukčného plynu. Na vrchu pece v kychte sa zhromažďuje vysokopecný plyn a odvádza sa na ďalšiu úpravu.

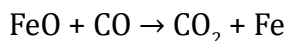
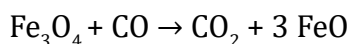
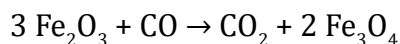
Po „zapálení“ pece v nej prebiehajú oxidačno-redukčné procesy. V dôsledku vysokej teploty sa koks zapáľuje (teplota pece na spodku je asi 1 500 °C a smerom nahor klesá, pri vrchu pece je asi 400 °C). Vo vysokej peci prebieha celý rad dejov:

Pri ústí prívodov vzduchu sa koks spaľuje na CO₂, ktorý sa pôsobením žeravého koksu ihneď redukuje na CO:



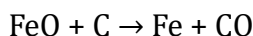
CO je hlavným redukčným činidlom, ktorým sa vo vyšších častiach pece postupne oxidické rudy redukujú za vzniku voľného/elementárneho železa.

Proces prebieha vo viacerých stupňoch:



Redukciou s CO, tzv. *nepriamou redukciou*, sa získajú asi dve tretiny všetkého železa z rúd.

Ďalšou redukciou, tzv. *priamou redukciou*, čiže samotným uhlíkom, sa získava zvyšná tretina železa:



Vysokopecný proces je nepretržitý. Po spustení pec pracuje nepretržite niekoľko rokov až do stavu, keď treba vymeniť výmurovku, vtedy sa nechá vychladnúť. Surové železo sa ďalej spracúva skujňovaním na *ocel*.

Okrem surového železa sa z vysokej pece získava *vysokopecná troska*, v podstate kremičitan, príp. hlinitan vápenatý, ktorý vzniká z hlušiny a pridanej troskotvornej prísady. Troska sa so surovým železom nemieša, takže ich možno navzájom ľahko oddeliť.

Druhým vedľajším produktom je tzv. *vysokopecný plyn*, ktorý sa zachytáva v kychte na vrchu pece. Obsahuje asi 20 – 28 % CO, 1 – 5 % H₂, inertné zložky (CO₂, N₂) a veľké množstvo TZL zo vsádzky. Po vyčistení sa ďalej využíva spolu s koksárenským plynom alebo so zemným plynom ako palivo.

Príprava horúceho vzduchu – horúci vzduch pre vysoké pece zabezpečujú ohrievače vetra – kaupre. Hlavnou funkciou horúceho vzduchu je poskytovať kyslík potrebný na splyňovanie koksu a vyrábať tak plyn, ktorý pri kontakte so vsádzkou redukuje oxidy železa. Kaupre sú vyhrievané spaľovaním plynu (zvyčajne obohateného vysokopecného plynu) až do dosiahnutia správnej teploty (1 100 – 1 500 °C). Potom sa prívod spaľovacieho plynu uzavrie a cez ohrievač začne prúdiť studený okolitý vzduch. Ten je ohrievaný horúcimi tehliami a vytvára sa tak horúci vzduch, ktorý je následne vedený do vysokej pece.

Odlievanie surového železa – vysoká pec sa pravidelne odpichuje, aby sa z nej vypustila tavenina surového železa a troska. Tavenina surového železa sa odlieva žlabmi do panví.

Chladenie a spracovanie trosky – odpichnutá tekutá troska sa ďalej spracúva nasledujúcimi spôsobmi:

- granuláciou trosky vodou,
- peletizáciou trosky,
- chladením trosky na vzduchu.

1.2.3. Skujňovanie surového železa – výroba ocele v kyslíkových konverteroch

Cieľom výroby je spaľovanie (oxidácia) nežiaducich nečistôt obsiahnutých v surovej tavenine železa. Na oxidy sú takto konvertované uhlík, kremík, fosfor a mangán. Obsah síry sa redukuje počas predúpravy taveniny.

Výroba ocele v kyslíkových konverteroch je diskontinuálny proces pozostávajúci z nasledujúcich krokov:

Preprava a skladovanie taveniny – tavenina sa z vysokej pece do oceliarne preváža pomocou prepravných vozov alebo torpédovej panvy. Torpédová panva slúži zároveň aj na skladovanie horúcej taveniny.

Predúprava taveniny – účelom je redukcia obsahu síry, fosforu a kremíka v tavenine.

V Európe sa zvyčajne používa iba odsírovanie. Ako odsírovacie činidlá sa používajú karbid vápenatý, hydroxid sodný, bezvodá sóda, vápno a horčík.

Oxidácia v kyslíkovom konvertore – nežiaduce nečistoty sa oxidujú a následne odstraňujú v odchádzajúcom plyne alebo v tekutej troske. Oxidačné reakcie sú exotermické, preto sa zvyšuje teplota roztaveného železa. Na ochladenie sa pridáva napr. šrot alebo železná ruda a teplota sa udržiava v rozmedzí 1 600 – 1 650 °C. Proces v kyslíkovom reaktore tvoria tieto fázy: zavážanie šrotu a roz-taveného železa, vhaňanie kyslíka, vzorkovanie a zaznamenávanie teploty, odpich.

Sekundárna metalurgia – prebieha v panvových peciach alebo v účelovo skonštruovaných peciach. Zahŕňa miešanie a homogenizáciu, úpravu chemického zloženia, úpravu teploty pre následný proces odlievania, odkysličenie, odstránenie nežiaducich plynov (H_2 , N_2), oddelenie nekovových prímiesí.

Odlievanie – po dosiahnutí konečnej akosti sa oceľ odlieva do ingotov alebo sa využíva metóda kontinuálneho liatia.

1.2.4. Skujňovanie surového železa – výroba ocele v elektrických oblúkových peciach (EOP)

Hlavnou surovinou je železný šrot tvorený šrotom zo samotnej oceliarne, odrezkami od výrobcov oceľových produktov a šrotom z opotrebovaných výrobkov. Z vápna sa tvorí troska, ktorou sa z ocele odstraňujú nežiaduce zložky.

Výroba ocele v EOP pozostáva z nasledujúcich krokov:

Manipulácia so surovinou a skladovanie – nakladanie šrotu do košov magnetmi alebo drapákmi.

Zavážanie pece – šrot sa do pece vsádzkuje v košoch spoločne s vápencom a dolomitom, ktoré sa používajú ako tavidlá na tvorbu trosky. V niektorých závodoch sa na úpravu obsahu uhlíka pridáva kusové uhlie. V posledných rokoch sa využíva aj predhrievanie šrotu odpadovým plynom z pece.

Tavenie šrotu v EOP – vsádzka sa ohrieva teplom z elektrického oblúka. Okrem toho sa môže do tekutej ocele vhaňat' špeciálnymi tryskami umiestnenými na dne alebo v stenách EOP kyslík. Kyslík sa používa na oduhličenie taveniny a odstránenie ďalších nežiaducich prvkov (P, Mn, Si a S). Okrem toho sa kyslík pridáva aj do hornej časti pece za účelom „dodatočného spaľovania“ s cieľom vytvoriť reakciu s CO a uhl'ovodíkmi. Tvoria sa CO a TZL – jemné častice oxidov železa.

Odpichovanie ocele a trosky – oceľ sa vypúšťa cez spodný alebo bočný odpichový žľab. Troska sa vylieva cez troskové dvere.

Úpravy v panvovej peci (sekundárna metalurgia) – úpravy roztavenej ocele po odpichu z primárnej pece až do odlievania, napr. pridávanie dezoxidačných činidiel, legovacích komponentov, úprava obsahu dusíka, vodíka a kyslíka atď.

Manipulácia s troskou – chladenie, drvenie a preosievanie trosky pred jej ďalším využitím v stavebnom priemysle.

Odlievanie – po dosiahnutí konečnej akosti sa oceľ odlieva do ingotov alebo sa využíva metóda kontinuálneho liatia.

1.3. Environmentálne vplyvy výroby železa a ocele

1.3.1. Aglomerácia

Odpadové plyny z manipulácie so surovinami, z drvenia a triedenia aglomerátu obsahujú TZL. Na ich zníženie sa používajú elektrostatické odľučovače alebo textilné filtre. Zachytené TZL sa vracajú späť do procesu aglomerácie.

Hlavným zdrojom emisií sú aglomeračné pásy. Odpadové plyny obsahujú tuhé znečisťujúce látky TZL (hlavne zlúčeniny železa a ťažkých kovov, napr. olova, zinku), oxidy síry, oxidy dusíka, HCl, HF, celkový organický uhlík (TOC), CO, polychlórované dibenzo-p-dioxíny a dibenzofurány (PCDD/F) a polychlórované bifenyly (PCB).

TZL sa odstraňujú suchými elektrostatickými odľučovačmi alebo textilnými filtrami. Odlúčené TZL sa vracajú späť do výroby. Vážny problém pri odstraňovaní TZL predstavujú alkalické chloridy a chloridy olova, ktoré vytvárajú na elektródach izolačné vrstvy, čím znižujú účinnosť odľučovačov. V takýchto prípadoch sa používajú textilné filtre. Odlúčené TZL sa recyklujú.

Emisie *ortuti* závisia od obsahu ortuti vo vstupných surovinách. Redukujú sa adsorpciou na aktívnom uhlí.

Oxidy síry v odpadovom plyne pochádzajú zo spaľovania sírnych zlúčenín obsiahnutých v aglomeračnej vsádzke. Hlavným zdrojom sírnych zlúčenín je koksový prach. Emisie SO₂ je možné znížiť napr. využívaním surovín s nízkym obsahom síry (obsah síry v koksovom prachu < 0,8 % a v železných rudách < 0,08 %), znižovaním spotreby koksového prachu, zvyšovaním presunu síry do aglomerátu a iné.

Na odsírenie SO_2 sa využívajú mokré spôsoby – absorpcia v roztokoch či suspenziách rôznych Ca a Mg alkalických činidiel, ako sú:

- hasené vápno $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- chlorid vápenatý CaCl_2 a hasené vápno $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- hasené vápno $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a krieda (CaCO_3),
- hydroxid horečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
- *oceliarska troska* (proces SSD – *Steel Slag Desulphurisation*, t. j. odsírovanie oceliarskou troskou). Troska s obsahom 30 – 40 % CaO sa rozdrví na prášok, zmieša sa s vodou a vznikne suspenzia s obsahom $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Absorpciou SO_2 v týchto činidlách sa vytvorí riedka kaša síranov Ca a Mg (energoadrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a MgSO_4). Energoadrovec slúži ako surovina na výrobu cementu, sadrokartónov alebo iných sadrových produktov v stavebníctve.

Emisie *TOC* vznikajú pri pyrolýze a pri nedokonalom spaľovaní surovín s obsahom uhlíka. Hlavným zdrojom uhlíkov je olej z okují. Obsah oleja vo vsádzke by mal byť nižší ako 0,1 %. Odolejovanie okují sa môže vykonať nasledujúcimi spôsobmi:

- a) zahrievaním okují na teplotu približne 800 °C, pri ktorej dochádza k odparovaniu olejových uhlíkov; odparené uhlíky sa spaľujú;
- b) odstraňovaním oleja z okují pomocou rozpúšťadla.

Na zníženie emisií *TOC* sa môže použiť aj technika založená na dávkovaní aktívneho uhlia alebo zeolitov do odpadového plynu a následnom odlúčení tuhých častíc v textilnom filtri.

Na odstránenie emisií NO_x z plynov sa používa metóda selektívnej katalytickej redukcie (SCR), ktorá je založená na katalytickej redukcii NO_x čpavkom alebo močovinou na dusík (N_2) a H_2O pri teplote 300 – 400 °C. Ako katalyzátory sa používajú V_2O_5 alebo WO_3 na nosiči TiO_2 .

Primárne opatrenia zahŕňajú napr. recirkuláciu odpadových plynov, používanie nízkoemisných horákov atď.

Emisie *HCl* a *HF* sa znižujú mokrým spôsobom – dávkovaním roztoku haseného vápna alebo hydrogénuhličitanu sodného do odpadového plynu. Iným spôsobom redukcie emisií je pranie plynu v práčke, v ktorej sa do práce vody pridáva NaOH.

Aglomeračné závody môžu byť významným zdrojom emisií *polychlórovaných dibenzo-o-dioxínov a dibenzofuránov PCDD/F*. Redukujú sa napr. pridávaním aktívneho uhlia do odpadového plynu s následným odlučovaním jemných prachových častíc, na ktoré sú PCDD/F hlavne viazané v elektrostatickom odlučovači. Jednou z možností redukcie emisií PCDD/F je aj pridávanie uhlíka vo forme koksového prachu do odpadového plynu pred vstupom do textilného filtra. Zachytené TZL sa zhromažďujú a vracajú späť na aglomeračný pás.

Tvorbu PCDD/F je možné znížiť pridávaním látok, ktoré majú inhibičný účinok pri tvorbe PCDD/F. Účinnou metódou redukcie je pridávanie dusíkatých zlúčenín, napr. močoviny, do aglomeračnej zmesi.

PCB sa môžu vyskytovať v železnej rude, v koksovom prachu alebo sa môžu tvoriť za približne rovnakých podmienok ako PCDD/F. Technika znižovania emisií: dávkovanie aktívneho uhlia a vápenca pred vstupom plynu do elektrostatického odlučovača.

1.3.2. Peletizácia

Na znižovanie emisií TZL z procesov mletia a triedenia sa používajú elektrostatické odľučovače.

Vytvrdzovanie peliet – TZL, NO_x, SO₂, HCl, HF, PCDD/F.

HCl a HF sa vytvárajú v prípade, ak je v rude prítomný minerál apatit. Na znižovanie emisií TZL, SO₂, HCl a HF sa používajú mokré práčky.

Ďalšie techniky čistenia plynov:

Proces GSA – vlhké vápenné mlieko sa rozstrekuje do odpadového plynu v reaktore s fluidnou vrstvou. Voda z vápenného mlieka sa odparuje a hasené vápno reaguje s SO₂, HCl a HF. Odpadový plyn z reaktora prechádza cez cyklóny a elektrostatický odľučovač.

Opatrenia na zníženie emisií NO_x sú zamerané na redukciu tvorby tepelných NO_x. Uvedené je možné dosiahnuť znížením maximálnej teploty (1 300 – 1 400 °C) v horákoch a znížením prívodu prebytočného kyslíka. Sekundárne opatrenie – SCR.

1.3.3. Výroba koksu

Uhoľné hospodárstvo (manipulácia s uhlím, mletie, doprava): TZL (uholný prach), VOC (z látok určených na recykláciu).

Koksárenský plyn obsahuje: TZL, TOC, H₂S, SO₂, NH₃, kyanovodík (HCN), CO, Hg, polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU), BTX.

Pri plnení koksárenských komôr vznikajú emisie TZL, emisie organických zlúčenín z rozkladu uhlia (benzén, benzo(a)pyrén) a dochádza k uvoľňovaniu SO₂, H₂S a NH₃.

Emisie vznikajú aj počas spaľovania vykurovacích plynov využívaných na ohrev koksárenských batérií. Ak nie je KP úplne odsírený, môžu vznikajú emisie SO₂. KP obsahuje aromatické zlúčeniny (najmä BTX), ktoré môžu tvoriť sadze s obsahom PAU.

Emisie TZL vznikajúce počas vytlačania koksu sú zachytávané a čistené napr. v textilných filtroch.

Chladienie, triedenie, skladovanie a expedícia koksu. Hlavnými zložkami emisií z procesu chladienia koksu sú TZL, CO, NH₃ a H₂S.

Technika znižovania emisií z chladienia koksu: výška veže pri mokrom chladiení musí byť najmenej 30 m. Veža musí byť vybavená odľučovaním, najmä žalúziovým, s účinným oplachovaním.

Pri manipulácii s koksom (drvenie, preosievanie) vznikajú emisie TZL. Odpadový plyn sa čistí v textilnom filtri.

1.3.4. Vysokopecný proces

Príprava vsádzky a zavážanie pecí: TZL. Znižovanie emisií použitím elektrostatických odľučovačov.

Príprava horúceho vzduchu: TZL, SO₂, NO_x, CO. Surový vysokopecný plyn obsahuje TZL (vrátane ťažkých kovov), CO, zlúčeniny síry, NH₃, zlúčeniny kyanidov, uhľovodíky a PAU. Vysokopecný plyn sa čistí a následne je používaný ako palivo napríklad v ohrievačoch vetra alebo na ohrev koksárenských pecí. Takto vznikajú emisie zo spaľovania vysokopecného plynu. Čistenie vysokopecného plynu pred jeho spálením pozostáva z predúpravy s cieľom odstrániť hrubé častice TZL (napr. v cyklónoch) a následne prebieha pranie s cieľom odstrániť jemné častice TZL vrátane kovov, SO₂ a zlúčenín kyanidu.

Ohrievače vetra sú hlavným zdrojom emisií NO_x vo vysokopecnom procese. NO_x sa tvoria následkom vysokých teplôt v ohrievačoch.

Odlievanie surového železa: TZL, uhľovodíky vrátane PAU z výmurovky odlievacieho žlabu. Počas odlievania je odpadový plyn odsávaný a následne čistený od TZL v textilných filtroch.

Zníženie emisií PAU – používanie výmurovky odlievacieho žlabu bez obsahu dechtu.

Spracovanie vysokopecnej trosky – pri reakcii vody s tekutou troskou, hlavne so zlúčeninami síry (CaS a MnS), vznikajú H_2S a SO_2 , ktoré môžu byť potenciálnym zdrojom zápachu. Zníženie emisií sa dosahuje kondenzáciou odpadového plynu.

Skujňovanie surového železa – výroba ocele v kyslíkových konvertoch

Pri *predúprave taveniny* sa tvoria emisie TZL: odpadový plyn sa čistí pomocou práčok plynu, textilných filtrov alebo elektrostatických odlučovačov.

Oxidácia v kyslíkovom konvertore. K vypúšťaniu TZL dochádza počas zavážania šrotu a taveniny, pri vháňaní kyslíka a počas odpichovania konvertora. Počas zavážania a odpichu je konvertor naklonený. Odpadový plyn je odťahovaný systémom sekundárnej ventilácie (zakrytovaný odťah umiestnený tesne nad konvertorom) a odvádzaný na čistenie do textilného filtra alebo elektrostatického odlučovača.

Počas vháňania kyslíka vychádza z konvertora *konvertorový plyn*, ktorý obsahuje CO, TZL (tvorené predovšetkým oxidmi kovov vrátane ťažkých kovov), SO_2 , NO_x , PCDD/F a PAU. Dodatočne sa spaľuje. Využíva sa proces otvoreného spaľovania alebo potlačeného spaľovania. Pri otvorenom spaľovaní sa do potrubia odpadového plynu z konvertora zavádza vzduch, a tak dochádza k spaľovaniu CO. Pri potlačenom spaľovaní počas vháňania kyslíka je cez ústie konvertora spustený kryt. Tým nemôže do potrubia odpadového plynu vstúpiť vzdušný kyslík a zabráni sa tak spaľovaniu CO. Odpadový plyn obsahujúci CO sa následne využije ako palivo. TZL z konvertorového plynu sa znižujú použitím Venturiho práčok alebo elektrostatického odlučovača.

Sekundárna metalurgia a odlievanie – TZL sa znižujú použitím textilného filtra alebo elektrostatického odlučovača.

Fugitívne emisie z procesov – účinné opatrenie na prevenciu alebo redukciu je zachytávanie emisií čo najbližšie pri zdroji emisií. Dodatočné odsávacie zariadenie na streche je považované za menej účinné ako odsávanie priamo pri zdroji emisií.

1.3.5. Skujňovanie surového železa – výroba ocele v elektrických oblúkových peciach

Emisie uvoľňované z pece obsahujú TZL (prach oxidu železitého a ťažké kovy) a organické zlúčeniny (VOC, chlórbenzény, PCB, PCDD/F).

Odpadové plyny je potrebné zachytávať primárne priamo z otvoru veka pece a sekundárne z priestoru haly a odvádzat' na čistenie.

Technika znižovania emisií TZL a ťažkých kovov – textilné filtre.

Zdrojom emisií organických zlúčenín môžu byť organické látky z povrchu surovín zavázaných do pece (napr. rozpúšťadlá, farby).

Zdrojom emisií PCB je kovový šrot. Technika zníženia emisií – kontrola a zamedzenie vstupov do výroby. Týka sa to napr. elektroodpadu s obsahom PCB (kondenzátory v práčkach, sušičkách, digestoroch, fluorescenčných žiarivkách atď.).

Emisie PCDD/F vznikajú pri tavení šrotu, ktorý obsahuje farby, oleje (napr. rezné oleje), PVC alebo iné organické látky.

Emisie TZL zo sekundárnej metalurgie, odlievania, drvenia a preosievania trosky sa znižujú použitím textilných filtrov. Ak sa spracovaná troska skladuje na haldách, tie sa majú skrápať vodou. Počas nakladania trosky je možné používať vodnú hmlu.

Pri predhrievaní šrotu môžu vznikáť emisie VOC a PCDD/F z dôvodu prítomnosti organických látok v šrote. Tie sú počas predhrievania spaľované za veľmi nepriaznivých podmienok. Odpadové plyny sa čistia spaľovaním.

1.4. Najlepšie dostupné techniky (BAT) na znižovanie emisií

Najlepšie dostupné techniky (BAT) sú ustanovené v kapitolách 1.2 – 1.7 Vykonávacieho rozhodnutia Komisie č. 2012/135/EU z 28. februára 2012, ktorým sa podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ o priemyselných emisiách ustanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pre výrobu železa a ocele. Tieto závery o BAT sa týkajú činností uvedených v prílohe č. 1 zákona č. 39/2013 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia v znení neskorších predpisov, konkrétne:

- činnosť 1.3: výroba koksu,
- činnosť 2.1: praženie a spekanie kovových rúd (vrátane sírnikovej rudy),
- činnosť 2.2: výroba surového železa alebo ocele (primárnym alebo sekundárnym tavením) vrátane kontinuálneho odlievania s kapacitou viac ako 2,5 t za hodinu.

Prehľad vybraných najlepších dostupných techník (BAT) na výrobu železa a ocele

Závery o BAT pre aglomeračné úpravy:

- znižovanie emisií TZL z odpadového plynu z aglomeračných pásov pomocou textilného filtra;
- znižovanie emisií TZL z odpadového plynu z aglomeračných pásov pomocou elektrostatických odlučovačov, ak textilné filtre nie sú použiteľné;
- znižovanie emisií ortuti výberom surovín s nízkym obsahom ortuti (týka sa to najmä šrotu) alebo spracovaním odpadových plynov v kombinácii s aktívnym uhlím, alebo vstrekaním aktívovaného liginitového koksu;
- znižovanie emisií oxidov síry pomocou jednej z týchto techník alebo ich kombinácie:
 1. zníženie vstupu síry použitím škvary s nízkym obsahom síry;
 2. zníženie vstupu síry minimalizáciou spotreby škvary;
 3. zníženie vstupu síry používaním železnej rudy s nízkym obsahom síry;
 4. vstrekovanie vhodných adsorpčných činidiel do vedenia odpadových plynov zo spekacieho pásu pred odstránením TZL pomocou textilného filtra;
 5. odsírenie mokrou cestou alebo proces s regeneráciou aktívneho uhlia (systém RAC); techniky odsírenia suchou cestou sú založené na adsorpcii SO₂ na aktívne uhlie – aktívne uhlie s naviazaným SO₂ sa buď regeneruje a ako vedľajší produkt sa získa kyselina sírová, alebo sa spaľuje;
- znižovanie emisií oxidov dusíka (NO_x) pomocou jednej z týchto techník alebo ich kombinácie:
 1. recirkulácia odpadových plynov (obmedzenie množstva vypúšťaných odpadových plynov a tým aj množstva vypúšťaných znečisťujúcich látok);
 2. proces s regeneráciou aktívneho uhlia RAC (vstrekovanie čpavku do odpadového plynu pred kontaktom plynu s aktívnym uhlím);
 3. selektívna katalytická redukcia (SCR);
- znižovanie emisií PCDD/F a PCB pomocou jednej z týchto techník alebo ich kombinácie:
 1. pokiaľ možno nepoužívať suroviny, ktoré obsahujú PCDD/F a PCB alebo ich prekurzory;

2. potláčanie tvorby PCDD/F prídavkom dusíkatých zlúčenín;
 3. recirkulácia odpadových plynov;
 4. vstrekovanie vhodných adsorpčných činidiel do vedenia odpadového plynu pred odstránením TZL pomocou textilného filtra alebo elektrostatického odlučovača;
- znižovanie emisií TZL z vyprázdňovania spekacích pásov, drvenia aglomerátu, chladenia, presievania pomocou elektrostatického odlučovača alebo textilného filtra.

Zníženie obsahu uhľovodíkov vo vsádzke do aglomerácie, najmä znížením vstupu oleja. Olej sa dostáva do vsádzky hlavne pridaním okují. Olej z okují možno odstrániť dvomi spôsobmi:

1. zahriatím okují na približne 800 °C sa uhľovodíky prítomné v oleji menia na prchavé a získajú sa čisté okuje, prchavé uhľovodíky sa môžu spáliť;
2. odlúčenie oleja z okují použitím rozpúšťadla.

Záver o BAT pre peletizačné zariadenia:

- zníženie emisií TZL pomocou jednej z týchto techník alebo ich kombinácie:
 1. elektrostatický odlučovač,
 2. textilný filter,
 3. mokrá práčka;
- zníženie emisií oxidov síry, chlorovodíka (HCl) a fluorovodíka (HF) z odpadových plynov z výstupu z tvrdnutia pomocou jednej z týchto techník:
 1. mokrá práčka,
 2. polosuchý spôsob;
- zníženie emisií NO_x zo sušenia a z tvrdnutia pomocou jednej z týchto techník:
 1. zníženie vrcholovej teploty v horákoch,
 2. obmedzenie nadbytočného kyslíka v spaľovacom vzduchu,
 3. selektívna katalytická redukcia SCR.

Záver o BAT pre koksárne:

- zníženie emisií TZL zo zariadení na mletie uhlia pomocou jednej z týchto techník alebo ich kombinácie:
 1. uzavretá budova a/alebo zariadenie,
 2. účinné odlučovanie,
- zníženie emisií TZL zo skladovania práškoveho uhlia pomocou jednej z týchto techník alebo ich kombinácie:
 1. skladovanie v zásobníkoch a skladoch,
 2. používanie uzavretých alebo ohradených dopravníkov,
 3. minimalizácia výsypanej výšky na minimum,
 4. používanie účinného odlučovania a následné odstraňovanie TZL,
- odlúčenie čo najväčšieho množstva koksárenského plynu počas koksovania,
- zníženie emisií dosiahnutím súvislej neprerušovanej výroby koksu pomocou týchto techník:
 1. častá údržba komôr pecí, dvier pecí a rámových tesnení, vzostupných potrubí, plniacich otvorov,
 2. predchádzanie veľkým výkyvom teplôt,
 3. čistenie dverí, rámových tesnení, plniacich otvorov a vzostupných potrubí po manipulácii s nimi,
 4. utesnenie viack plniacich otvorov ílovou suspenziou,
 5. zabezpečenie kompletného koksovania (zabránenie vytlačania zeleného koksu),
- minimalizácia prchavých plynných emisií používaním vhodných tesnení na príruby a ventily, používanie plynotesných čerpadiel,
- zníženie obsahu síry v koksárenskom plyne odsírením,

- zníženie emisií TZL z chladenia koksu pomocou jednej z týchto techník:
 1. použitie chladenia koksu suchou cestou so spätným získavaním tepla a s odstraňovaním TZL z plnenia, manipulácie a preosievania pomocou textilného filtra,
 2. použitie konvenčného chladenia mokrou cestou s minimalizáciou emisií,
- zníženie emisií TZL z triedenia a manipulácie s koksom pomocou jednej z týchto techník alebo ich kombinácie:
 1. využívať budovu alebo ohradené zariadenia,
 2. používanie účinného odlučovania a následné odstraňovanie TZL.

Záver o BAT pre vysokopecný proces:

- zníženie emisií TZL z prípravy a dopravy vsádzky pomocou elektrostatického odlučovača alebo textilného filtra,
- zníženie emisií TZL z vysokej pece systémom dvojstupňového čistenia odpadových plynov:
 1. stupeň – predbežné odstránenie TZL napr. pomocou cyklónu,
 2. stupeň – čistenie odpadových plynov použitím napr. práčky plynov, Venturiho práčky, mokrého elektrostatického odlučovača.

Záver o BAT pre výrobu a liatie ocele v kyslíkových konvertoroch:

- zníženie emisií TZL systémom dvojstupňového čistenia odpadových plynov:
 1. stupeň – predbežné odstránenie TZL napr. pomocou cyklónu,
 2. stupeň – čistenie odpadových plynov použitím napr. práčky plynov, mokrého elektrostatického odlučovača,
- zníženie emisií TZL zo spracovania trosky pomocou jednej z týchto techník alebo ich kombinácie:
 1. účinné odlúčenie drviča trosky,
 2. zmáčanie uskladnených hald trosky,
 3. použitie vodnej hmly pri nakladaní rozdrobenej trosky.

Záver o BAT pre výrobu a liatie ocele v elektrických oblúkových peciach:

- znižovanie emisií ortuti tým, že sa v najväčšej možnej miere zamedzí používanie surovín a pomocných materiálov, ktoré obsahujú ortuť,
- zamedzenie používania surovín, ktoré obsahujú PCDD/F a PCB a ich prekurzory,
- znižovanie emisií PCDD/F a PCB pomocou jednej z uvedených techník alebo ich kombinácie v spojení s vhodným systémom na odstraňovanie TZL:
 1. následné spaľovanie odpadových plynov,
 2. rýchle ochladenie odpadových plynov,
 3. vstreknutie vhodných adsorpčných činidiel do odpadového plynu pred odstránením TZL,
- zníženie emisií TZL zo spracovania trosky pomocou jednej z týchto techník alebo ich kombinácie:
 1. účinné odlúčenie drviča trosky,
 2. zmáčanie uskladnených hald trosky,
 3. použitie vodnej hmly pri nakladaní rozdrobenej trosky.

2. VÝROBA A SPRACOVANIE NEŽELEZNÝCH KOVOV

2.1. Výroba hliníka (Al)

2.1.1. Vlastnosti, použitie a produkcia hliníka

Hliník (Al) je striebrolesklý ohybný kov, trikrát ľahší ako železo. Slovenský názov dostal podľa hliny, v ktorej sa nachádza. Latinský názov aluminium je podľa zlúčeniny kamenca, známej odpradáva pod názvom alumen. Je veľmi kujný a ťažný. Bod topenia je 660,37 °C, bod varu 2 467 °C, hustota je 2,702 g.cm⁻³. Na vzduchu je veľmi stály, pretože sa pokrýva súvislou vrstvičkou oxidu, ktorá ho takmer dokonale chráni. Pri styku s vodou sa pokrýva ochranným povlakom hydroxidu, takže je proti nej prakticky úplne odolný. V praxi sa na povrchu hliníka necháva často umelo vytvoriť podstatne silnejšia vrstva oxidu anodickou oxidáciou (tzv. eloxovanie), aby sa ešte zvýšila odolnosť voči korózii.

Hliník je v prírode tretí najrozšírenejší prvok, ktorého obsah v zemskej kôre je 8,3 %_{hm}. Najčastejšie sa vyskytuje vo forme hlinítokremičitanov, ktoré tvoria živce, sludy, zeolity a iné minerály. Produktom vetrania živcov sú íly alebo v osobitných podmienkach (zvýšená teplota, zvýšený tlak) kaolíny, ktorých hlavnou zložkou je kaolinit. Íly, ktoré obsahujú aj piesok, oxid železitý, prípadne aj iné prímesi, sú známe ako hlina. Z ostatných minerálov hliníka je významný predovšetkým bauxit, kryolit a korund.

Z priemyselného hľadiska je najdôležitejším minerálom bauxit, ktorý je koloidným hydrátom hliníťm s premenlivým obsahom železa, kyseliny kremičitej, titánu a iných prímesí.

Hliník má veľmi široké praktické použitie. Vyrábajú sa z neho rôzne priemyselné zariadenia, varné nádoby, cisterny, kanvy, kuchynské náradie a iné. Pre dobrú elektrickú vodivosť a malú hustotu nahradzuje často drahšiu meď pri stavbe elektrických vedení. Je podstatnou zložkou zliatin, ktoré sa používajú na výrobu leteckých a automobilových konštrukcií. V podobe tenkých fólií sa používa ako obalový prostriedok v potravinárstve. Hliník a jeho zliatiny možno liat, valcovať, tlačiť, kovať, ťahať. Ľahko sa tak vyrobí trúbky, rúry, prúty, tyče, drôty, dosky, plechy a fólie. Používa sa ako materiál na konštrukcie a plášte kozmických lodí, nádrží na palivo, oxidovadlo, ovládacie a registračné panely. Je vyhľadávaný materiál v stavebníctve na výrobu panelov, stien, dverí a pod. Práškový hliník zmiešaný s okujami vytvára termit, ktorý zapálením vyvinie teplotu až 3 500°C. Zvarujú sa ním koľajnice. V styku s haseným vápnom vyvíja hliníkový prášok vodík, ktorým sa nakypruje betón a pórobetón.

2.1.2. Technológia výroby hliníka

Suroviny

Hlavné suroviny:

- *primárne zdroje* (suroviny): bauxit,
- *sekundárne zdroje*: nový šrot, ktorý vzniká v priebehu výroby, spracovania a odlievania výrobkov, a starý šrot, ktorý vzniká z výrobkov po skončení doby ich životnosti.

Pomocné suroviny:

- NaOH – lúhovanie bauxitu pri Bayerovom spôsobe,
- CaCO₃, Na₂CO₃ – spekanie bauxitu,
- CO₂ – karbonizácia hlinitanového roztoku pri spekacom spôsobe,
- kryolit Na₃AlF₆ – elektrolýza Al₂O₃.

Výroba hliníka z primárnych surovín

Z primárnych zdrojov sa Al v súčasnosti vyrába elektrolytickým rozkladom Al₂O₃ rozpusteným v roztavenom kryolite Na₃AlF₆. Výrobný postup tvoria dve na seba naväzujúce operácie:

surovina (bauxit)	100 t
1. výroba čistého Al ₂ O ₃	40 – 50 t
2. výroba Al tavnou elektrolýzou	20 – 25 t

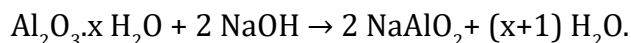
Výroba čistého oxidu hlinitého (Al₂O₃)

Al₂O₃ možno pripraviť z bauxitu dvomi metódami: Bayerovou metódou alebo spekacou metódou.

Bayerova metóda

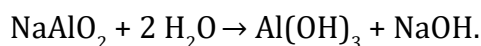
Táto metóda (schéma 2) je založená na rozpúšťaní v bauxite prítomného hydratovaného oxidu hlinitého (Al₂O₃·x H₂O) v alkalickom hydroxide (NaOH) a tvorbe hlinitanu (NaAlO₂).

1. Bauxit sa najprv **drví**. Rozdrvená ruda sa mieša s koncentrovaným roztokom NaOH a potom sa **melie** v guľových mlynch. Vznikne kal s obsahom veľmi jemných častíc rudy.
2. **Lúhovanie**. Kal sa prečerpáva do autoklávu, kde sa niekoľko hodín zahrieva pod tlakom (teplota 170 – 180°C, tlak 340 kPa), pričom vzniká roztok hlinitanu sodného podľa reakcie

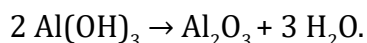


Oxidy železa do roztoku neprechádzajú a ostávajú v nerozpustnom zvyšku, v tzv. *červenej kale*. Oxid kremičitý sa v hydroxide rozpúšťa na kremičitan, ktorý reaguje čiastočne s hlinitanom na nerozpustný kremičitan hlinitosodný. Tým sa síce roztok zbavuje nežiaduceho SiO₂, ale súčasne sa stráca NaOH a Al₂O₃. Práve preto je obsah SiO₂ limitujúcim činiteľom pri výbere bauxitu na spracovanie Bayerovou metódou.

3. **Usadzovanie, filtrácia**. Kal sa z autoklávu prečerpáva do usadzovacej nádrže. Nečistoty nerozpustené v NaOH – červený kal – sa usadzujú na dne nádrže. Hlinitanový roztok zbavený červeného kalu sa prečerpáva cez sériu látkových filtrov, kde sa zbavuje jemných nečistôt.
4. **Kryštalizácia**. Číry roztok hlinitanu sa prečerpáva do dekompozérov, kde sa očkuje kryštálmi Al(OH)₃ a ochladzuje. Proces trvá niekoľko dní. Hliník z roztoku sa vylučuje vo forme kryštálov Al(OH)₃:



5. **Kalcinácia**. Vzniknutý Al(OH)₃ sa kalcínuje v rotačných peciach pri teplote 1 200 – 1 300 °C na Al₂O₃, pričom sa uvoľňuje vodná para



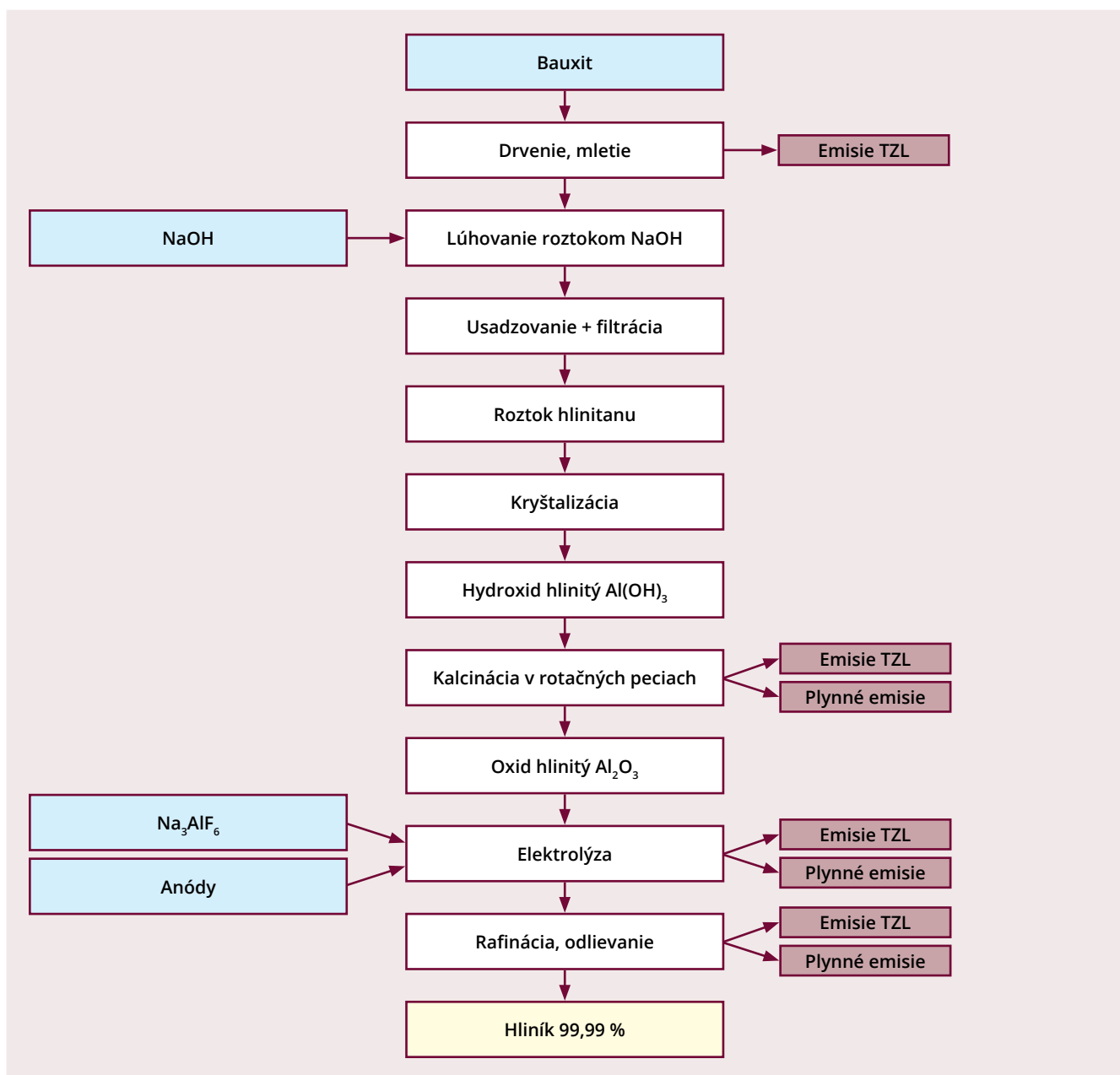
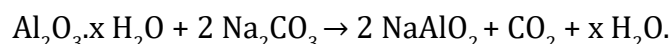


Schéma 2: Výroba hliníka Bayerovou metódou

Spekacia metóda

Táto metóda (schéma 3) umožňuje spracovanie bauxitu s vyšším obsahom SiO_2 .

Princíp tejto metódy je založený na tvorbe vo vode rozpustného NaAlO_2 (hlinitan sodný), podobne ako pri Bayerovej metóde, s tým rozdielom, že bauxit sa taví s Na_2CO_3 pri teplotách okolo $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ podľa reakcie



1. **Rozdrvený** bauxit a CaCO_3 sa **melú** v guľovom mlyne s roztokom Na_2CO_3 (vratný roztok z karbonizácie hlinitanového roztoku).
2. Vzniknutý bauxitový rmut sa prečerpáva do rotačnej pece, kde prebieha **spekanie**. Pri teplotách až $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ prebieha rad chemických reakcií. Prítomný SiO_2 pri týchto teplotách reaguje s prídávaným CaCO_3 na nerozpustný kremičitan vápenatý. Konečným produktom je spečenec obsahujúci najmä NaAlO_2 , CaSiO_3 a Fe_2O_3 .

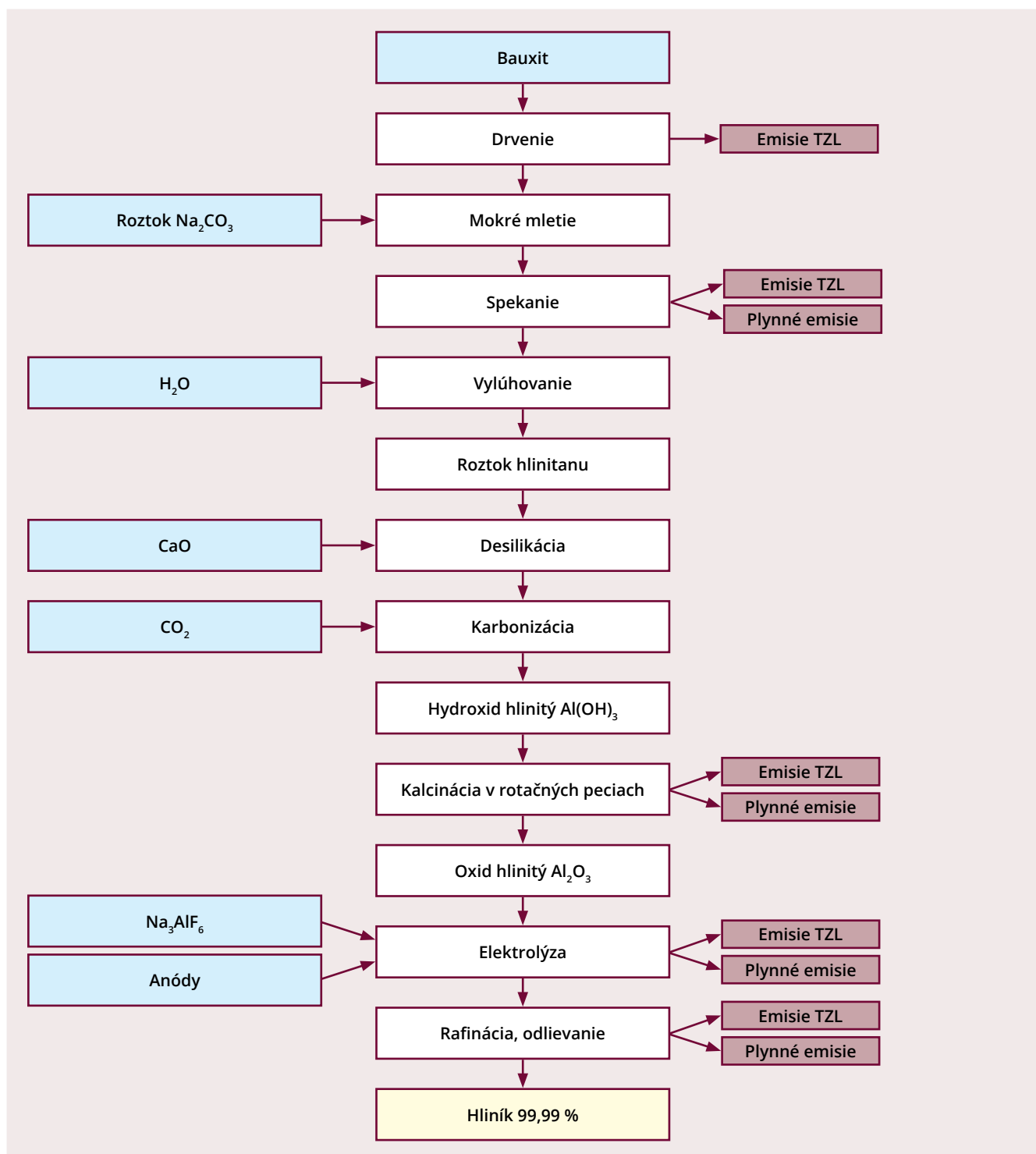
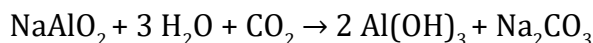


Schéma 3: Výroba hliníka spekacou metódou

- Spečenec sa po ochlazení drví a triedi na veľkosť max. 10 mm. Potom sa rozdrvený spečenec v difuzéroch **vylúhuje** v horúcej vode, pričom NaAlO_2 prejde do roztoku. Nerozpustný zvyšok z vylúhovania je tzv. *hnedý kal*.
- Hlinitanový roztok sa z difuzérov prečerpáva do autoklávov, kde prebieha **desilikácia** (oddelenie Si) dlhotrvajúcim ohrevom horúcou parou pri teplote $170\text{ }^\circ\text{C}$, keď sa SiO_2 prevedie na nerozpustný kremičitan sodno-hlinitý, tzv. *biely kal*. Pri inom spôsobe desilikácie sa roztok zahrieva s CaO , pričom vzniká nerozpustný kremičitan vápenato-hlinitý.

5. Čistý hlinitanový roztok sa účinkom CO_2 zo spekacej pece (**karbonizácia**) rozkladá za vzniku málo rozpustného $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ v roztoku Na_2CO_3 .

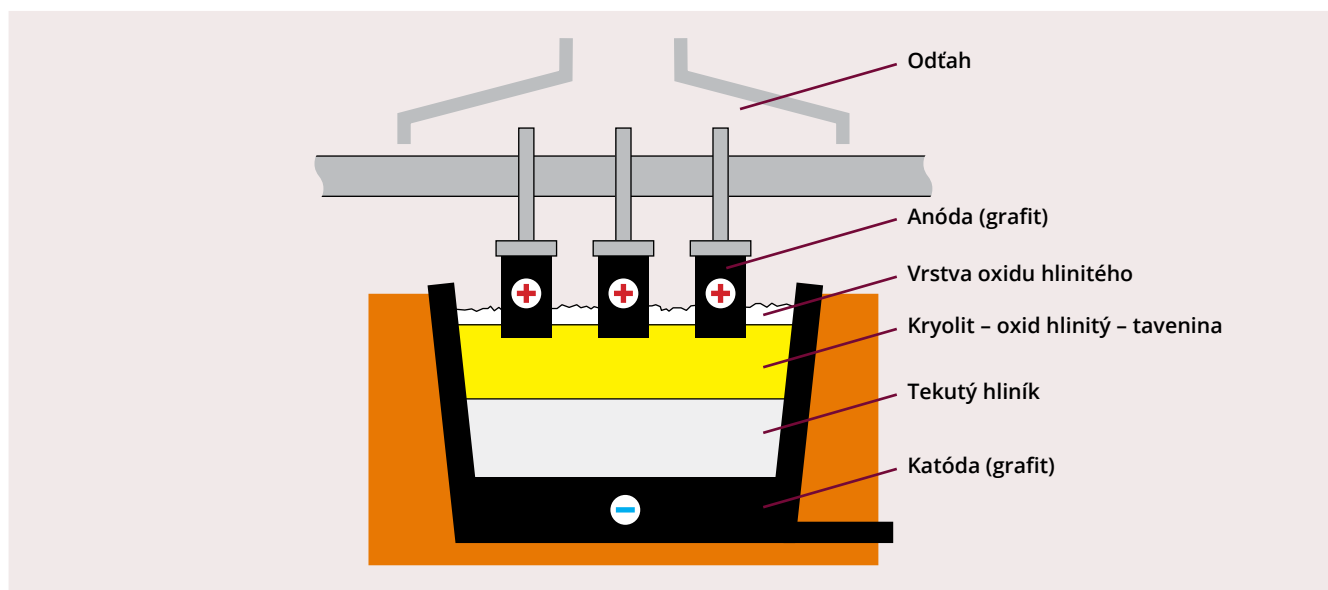


Vylúčený Al^{3+} – hydrát sa odfiltruje, premyje vodou. Roztok Na_2CO_3 sa po zahustení odparením vracia späť do prípravy vsádzky.

6. Hlinitý hydrát sa **kalcinuje** v rotačnej peci pri $1\,200 - 1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ na Al_2O_3 .

Elektrolýza oxidu hlinitého – výroba hliníka z oxidu hlinitého

Elektrolýza Al_2O_3 prebieha v elektrolyzéroch. Schéma elektrolyzéra je znázornená na obr. 3.

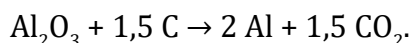


Obrázok 3: Rez elektrolyzérom na výrobu primárneho hliníka (zdroj: http://www.predmetove.chytrak.cz/subory/devat/Tomas_Pete_projekt/stranka3.html)

Elektrolyzér je pravouhlá ocelová vaňa s uhlíkovou katódou izolovanou žiaruvzdorným materiálom. Uhlíkové anódy sú zavesené na elektricky vodivých anódových nosníkoch. Na **elektrolýzu** sa používajú vopred vypálené anódy. Vzďialenosť medzi anódou a katódou je v rozmedzí 3 – 6 cm. Elektrický prúd sa do elektrolyzéra na katódu privádza pomocou ocelových tyčí zasunutých do uhlíkovej výmurovky.

Vopred vypálené anódy sa vyrábajú zo zmesi petrolejového koksu a smoly z uhoľného dechtu. Tvarujú sa do blokov a vypaľujú v samostatnom zariadení, ktoré je súčasťou závodu na výrobu hliníka.

Elektrolytom pri elektrolytickom rozklade je tavenina Al_2O_3 (18,5 %) a kryolitu Na_3AlF_6 (81,5 %). Rozklad prebieha podľa chemickej reakcie:



Vo vnútornom priestore je roztavený fluoridový elektrolyt a tekutý hliník. Hliník sa vylučuje z rozpusteného oxidu hlinitého do roztavenej hliníkovej katódy, hromadí sa na dne vane a po čase sa od-pichuje. Kyslík, ktorý sa vylučuje na anóde, reaguje s uhlíkovými anódami elektrolyzéra za tvorby CO_2 , ktorý je hlavnou súčasťou anódových plynov. Anódové uhlíky sa oxidáciou rýchlo opotrebovávajú a musia sa ponárať nižšie do elektrolytu. Anódy sa vymieňajú za nové v pravidelných intervaloch skôr, ako anódové nosníky dosiahnu hladinu elektrolytu.

Anódové plyny obsahujú aj fluoridové zlúčeniny uvoľňované z elektrolytu. Normálne zloženie anódového plynu je približne nasledovné: 80 – 90 % CO₂, 10 – 20 % CO.

Ak koncentrácia Al v elektrolyte klesne pod 2 % (na konci elektrolyzy), dochádza k javu nazývanému „anódový efekt“. Sprievodným javom je tvorba bublín v tavenine, tvorba fluóruhlíkových zlúčenín (CF₄) a vznik elektrického oblúka medzi elektródami. Zloženie odpadového plynu pri anódovom efekte je približne nasledovné: 2 – 10 % CO₂, 95 – 70 % CO, 3 – 30 % CF₄.

Roztavený hliník sa periodicky odčerpáva do paniev a transportuje sa do zlievarne do temperovaných udržiavacích pecí (740 – 750 °C). Ako palivo na ohrev pecí sa zvyčajne používa zemný plyn. V týchto peciach prebieha *legovanie* (pridanie legujúcich prísad, napr. Si, Cu, Mg, Pb, Sn, Zn, k hlavnému kovu za účelom zlepšenia jeho mechanických vlastností). Pena vytvorená oxidáciou na povrchu taveniny sa odstráni vo forme trosky.

Kov sa ďalej *rafinuje*, čím sa odstraňujú nečistoty, ako sodík, horčík, čiastočky oxidu vápenatého a vodík. Toto štádium rafinácie sa robí vháňaním tzv. rafinačného plynu do tekutého kovu. Zloženie rafinačného plynu závisí od toho, ktorá nečistota sa má odstrániť, napr. argón alebo dusík sa používajú na odstránenie vodíka, zmes chlóru a argónu na odstránenie nekovových nečistôt. Na odstránenie horčíka sa používa fluorid hlinitý. Pred odlieváním sa kov filtruje. Odpad – *sol'ná troska* – sa odstraňuje z povrchu kovu a recykluje sa.

Záverečnou výrobnou operáciou je *odlievanie* tekutého kovu do ingotov, čapov, dosiek atď. Podrobnejší opis procesu odlievania je uvedený v kapitole 2.3.2.

Výroba hliníka zo sekundárnych surovín

Sekundárny hliník sa vyrába tavením šrotu (schéma 4). Charakteristickou črtou výroby sekundárneho hliníka je rôznorodosť používaných surovín a tomu zodpovedajúca variabilita používaných pecí. Typickými zdrojmi hliníkového odpadu sú výrobný odpad, plechovky z nápojov, fólie, výlisky, amortizačný odpad. Okrem toho sa hliník recykluje aj zo steroidov a sol'ných trosiek. Technologický postup:

1. **Predúprava.** Šrot sa triedi podľa typu zliatin. Šrot, ako napr. použité plechovky od nápojov a trosky, môže byť kontaminovaný. Pred tavením sa zbavuje organických povlakov tepelne alebo sa odmasťuje, čím sa zlepší rýchlosť tavenia a zníži sa tvorba emisií. Tepelné odstraňovanie prebieha v rotačnej peci. Využíva sa priamy alebo nepriamy procesný ohrev. Palivom je zvyčajne zemný plyn.
2. **Tavenie.** Suroviny sa spolu so sol'nými tavivami dávajú do taviacich pecí, kde sa tavia pri teplote 740 – 750 °C. Na tavenie sekundárnych hliníkových surovín sa používajú tri typy pecí: nistejová plameňová pec, rotačná pec a indukčná pec. Rotačné pece a plameňové pece sa používajú na tavenie širokého spektra druhotných surovín. Na tavenie hliníka vyššej čistoty sa používajú indukčné pece.

Tavivá (zmes chloridu sodného, draselného a niektorých fluoridov, napr. CaF₂) znižujú oxidáciu, absorbujú nečistoty a zvyšujú tepelnú účinnosť. Chloridy a chlorovodík v odpadových plynch vznikajú z týchto solí. Použité sol'né tavivo, ktoré sa odpichuje z pece, sa nazýva *sol'ná troska*. Obsahuje veľké množstvo oxidov hliníka a rôznych nečistôt, ktoré sa oddeľujú od roztaveného kovu. Sol'ná troska sa odpichuje oddelene od kovu. Kovový hliník tvorí 4 – 10 % z celkovej hmotnosti sol'nej trosky.

3. **Rafinácia taveniny.** Kov sa po roztavení rafinuje v ustáľovacej peci, aby sa z neho odstránili plyny a iné kovy. Na odstránenie horčíka sa roztavený hliník rafinuje zmesou plynného chlóru. Taktiež sa môže použiť fluorid hlinito-sodný a fluorid hlinito-draselný. V ustáľovacej peci je tekutý hliník dolegovaný na požadované chemické zloženie.

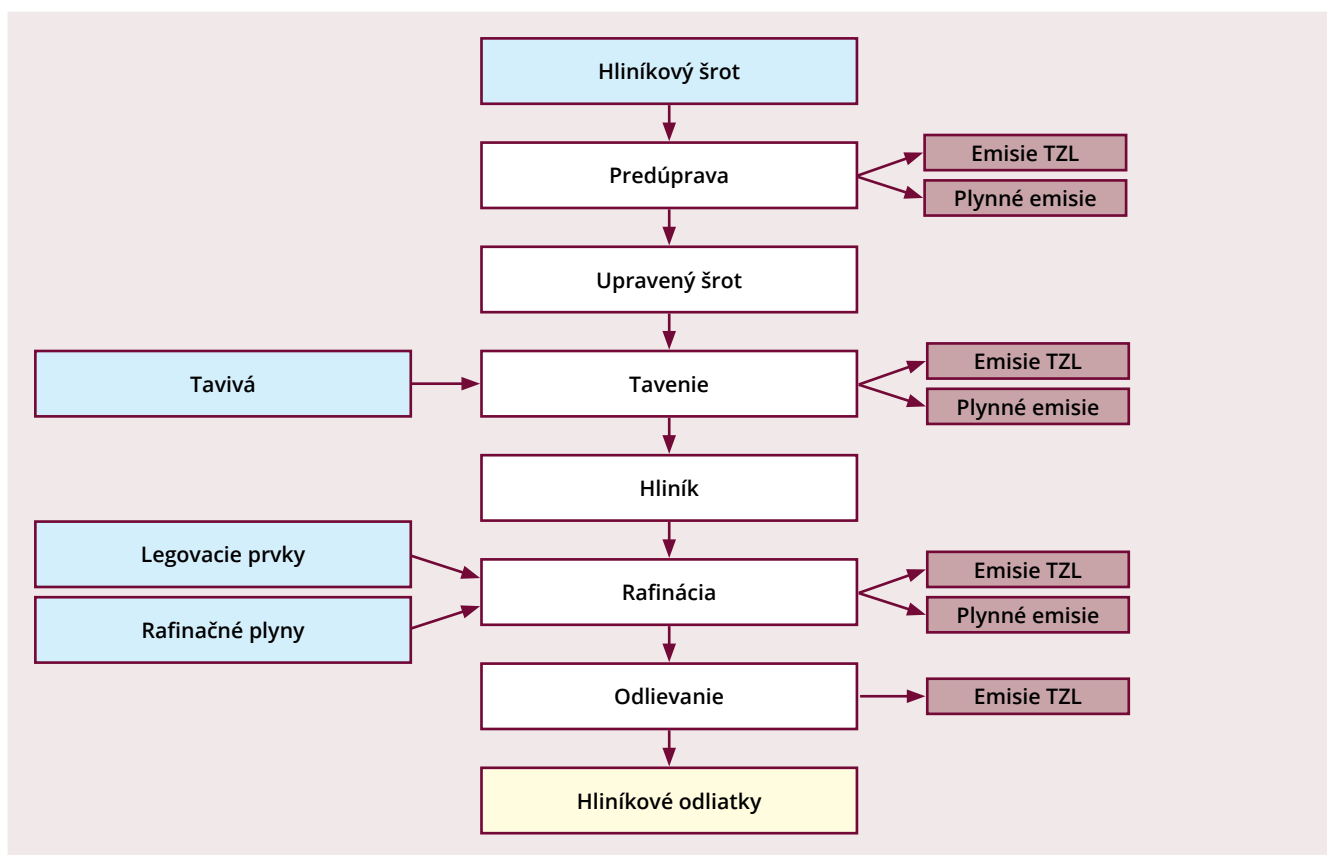


Schéma 4: Výroba hliníka zo sekundárnych surovín

4. **Odlievanie.** Ľahká oxidácia hliníka predstavuje významný faktor vo výrobných procesoch. Pri tavení hliníka vzniká vrstva oxidu, známa ako *stery*. Tie sa pred odlievaním z povrchu kovu odstraňujú. Odlievanie tekutého kovu je podobné ako vo výrobe primárneho hliníka. Podrobnejší opis procesu odlievania je uvedený v kapitole 3.2.

2.1.3. Environmentálne vplyvy výroby hliníka

Výroba Al z primárnych surovín

Drvenie a mletie surovín: TZL, kovy. Na zníženie emisií TZL a kovov sa používajú textilné filtre.

Spekanie bauxitu, kalcinácia hydroxidu hlinitého: TZL, NO_x , SO_2 , CO, TOC, kovy. Zdrojom emisií je surovina a palivo použité na ohrev pecí (zemný plyn, vykurovací olej). Na zníženie emisií TZL a kovov sa používajú elektrostatické odľučovače a textilné filtre.

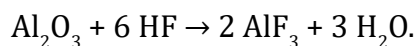
Vypalovanie anód: TZL, SO_2 , fluoridy, HF, NO_x , TOC, CO, PAU. Techniky znižovania emisií: adsorbcia plynov na Al_2O_3 s následným zachytením adsorbentu v textilnom filtri. Adsorbent sa používa ako vsádzka v procese elektrolýzy. Technika použiteľná pre TZL, PAU, HF a fluoridy:

- používanie surovín a palív s nízkym obsahom síry; technika použiteľná pre SO_2 ;
- mokrá práčka; technika použiteľná pre SO_2 , PAU, HF a fluoridy;
- regeneračné tepelné oxidačné zariadenie v kombinácii so systémom znižovania TZL; technika použiteľná pre TZL, TOC, CO, PAU.

Elektrolýza oxidu hlinitého Al_2O_3

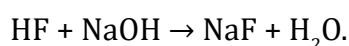
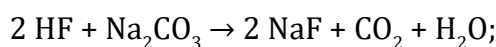
Hlavnými znečisťujúcimi látkami (ZL) sú: SO_2 , TZL, kovy, NO_x , CO, fluoridy, perfluórované uhľovodíky (PFCs), dechty a polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU).

Fluoridy: hlavným zdrojom je elektrolýza. Hlavnou zložkou je plyný HF (50 – 80 %), zvyšok tvoria pevné fluoridy (fluorid hlinitý a kryolit). Plyny odchádzajúce z elektrolýzera sa adsorbujú na Al_2O_3 v suchej práčke za vzniku AlF_3 :

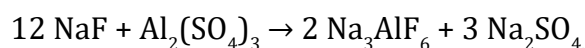


Za reaktorom sú textilné filtre, na ktorých sa zachytí adsorbent, ktorý sa vracia do elektrolýzera. Vyčistený plyn odchádza do ovzdušia.

Mokrý spôsob je účinný na odstránenie plyných emisií ako HF a SO_2 a tiež na zachytenie TZL. Do vody sa pridáva hydroxid vápenatý, ktorý neutralizuje plynú zložku za vzniku CaF_2 a $CaSO_4$. Vápenatá zložka je v súčasnosti často nahradená sodným roztokom:



Roztok fluoridu sodného potom reakciou so síranom hlinitým tvorí kryolit:



Účinnosť mokrých odlučovačov sa pohybuje medzi 90 až 95 %.

Perfluórované uhľovodíky (PFCs) ako tetrafluórmetán (CF_4) a hexafluóretán (C_2F_6) sa tvoria počas anódového efektu. Emisie PFCs možno znížiť riadením procesu elektrolýzy.

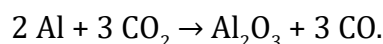
Dechtov a *PAU* vzniká v elektrolýzéroch pomerne malé množstvo. Zníženie týchto emisií sa dosahuje hermetizáciou elektrolýzera a používaním vopred vypálených anód.

Emisie SO_2 vznikajú reakciou síry v anódach s kyslíkom. Odlučované sú mokrým spôsobom.

Al_2O_3 a kryolit sú hlavnými zložkami TZL emitovaných počas elektrolýzy. Na čistenie odpadových plynov sa používajú textilné filtre.

Kovy sa v plyných emisiách vyskytujú v stopových koncentráciách.

Oxid uhoľnatý vzniká spätnou reakciou kovového hliníka rozpusteného v elektrolyte s oxidom uhličitým produkovaným anódou:



Množstvo CO sa zvyšuje aj počas anódového efektu.

Rafinácia a odlievanie: TZL, kovy, CO, SO_2 , NO_x , chloridy, fluoridy. Technika znižovania emisií TZL a kovov: textilné filtre.

Výroba hliníka zo sekundárnych surovín

Na množstvo emisií majú výrazný vplyv typ a kvalita šrotu, keďže významná časť emisií pochádza zo znečistenia vsádzky a z použitého paliva. Vo výrobnom procese môžu vznikáť emisie TZL, TOC, kovy, Cl_2 , HCl, HF, CO, NO_x , SO_2 . V spaľovacej zóne taviacich a udržiavacích pecí a v systéme čistenia odpadových plynov môžu vznikáť PCDD/F.

Predúprava surovín: TZL, kovy, PCDD/F, HF, HCl, TOC, CO, NO_x , SO_2 .

Tavenie: TZL, TOC, CO, NO_x , SO_2 , HCl, HF, fluoridy, kovy, PCDD/F.

Rafinácia: TZL, kovy, NO_x, SO₂, fluoridy, HCl, HF.

Fugitívne emisie vznikajú pri skladovaní, manipulácii a nakladaní/vykladaní prašných materiálov (napr. trosky) a v dôsledku nedostatočného zachytávania odpadových plynov z pece, najmä keď je pec otvorená (pri zavážaní, úprave taveniny, odpichu trosky, sťahovaní sterov, odlievaní). Fugitívne emisie z pece sú následne emitované z budov napr. cez otvorené dvere alebo cez vetracie otvory na streche, ak nie sú k dispozícii odsávacie zariadenia s dostatočnou kapacitou. Odsávacie a odlučovacie systémy je potrebné konštruovať tak, aby zaistili úpravu aj týchto emisií. Na znižovanie emisií počas zavážania vsádzky možno použiť zavážacie vozíky, ktoré utesňujú vsádzkové dvere pece a predchádza sa tak emisiám počas zavážania.

TZL a kovy vznikajú pri manipulácii (skladovanie, nakladanie, zavážanie) vstupných materiálov, ako sú šrot, tavivá, stery a troska. TZL a kovy sa vyskytujú spoločne. Niektoré kovy prítomné ako nečistoty v šrote (Cu, Mg, Zn, Hg) sa počas tavenia viažu na tuhé častice v plyne a vytvárajú TZL. Prítomnosť organického uhlíka a chloridov pri tavení môže viesť k tvorbe PCDD/F, ktoré sa taktiež viažu na tuhé častice v plyne. Technika znižovania emisií: dávkovanie vápna, NaHCO₃ alebo uhlíka do prúdu plynu, čím sa znížia emisie kyslých plynov a PCDD/F a následná filtrácia v textilnom filtri.

TOC, CO a PCDD/F. Vznikajú v dôsledku nedokonalého spaľovania paliva alebo prítomnosťou organických látok vo vsádzkových surovinách.

Techniky znižovania emisií:

- Predúpravou šrotu je možné odstrániť väčšinu organických látok vo vsádzke.
- Použitie chloridov ako taviva poskytuje zdroj chlóru na tvorbu PCDD/F v spaľovacej zóne a v chladiacej časti systému na čistenie odpadových plynov (de-novo syntéza). Účinnou filtráciou TZL možno odstrániť TOC a PCDD/F, ktoré sú naviazané na tuhých časticiach. Na zvýšenie účinnosti procesu možno pridať aktívne uhlie.
- Emisie TOC vznikajúce v peci alebo pri predúprave sa môžu znižovať dodatočným spaľovaním.

SO₂ a NO_x vznikajú zo síry a dusíka v surovinách a palivách. Tavivá tiež môžu obsahovať sírany. Na minimalizáciu emisií možno použiť nízkoemisné horáky a palivá s nízkym obsahom síry.

HF, HCl a Cl₂. Chlór sa môže používať pri rafinácii roztaveného hliníka na odstránenie vodíka, horčíka. Ten môže reagovať so vzdušnou vlhkosťou za vzniku HCl. Používanie solných tavív môže viesť k tvorbe chloridov kovov. Používanie fluoridov ako taviva alebo na odstraňovanie horčíka môže viesť k uvoľňovaniu HF a fluoridov (zvyčajne v malých množstvách).

Techniky znižovania emisií:

- používanie suchej alebo polosuhej práčky (vstrekovanie vápna alebo NaHCO₃),
- používanie zmesi chlóru a inertných plynov namiesto čistého chlóru.

2.1.4. Najlepšie dostupné techniky (BAT) na znižovanie emisií z výroby neželezných kovov

Najlepšie dostupné techniky (BAT) sú ustanovené vo Vykonávacom rozhodnutí Komisie č. 2016/1032 z 13. júna 2016, ktorým sa podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ stanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pre odvetvie výroby neželezných kovov.

Tieto závery o BAT sa týkajú činností uvedených v prílohe č. 1 zákona č. 39/2013 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia v znení neskorších predpisov, konkrétne:

- činnosť 2.1: praženie a spekanie kovových rúd (vrátane sírnikovej rudy),
- činnosť 2.5: spracovanie neželezných kovov:
 - a) výroba surových neželezných kovov z rúd, koncentrátov alebo druhotných surovín metalurgickými, chemickými alebo elektrolytickými postupmi,

- b) tavenie vrátane zlievania zliatin, neželezných kovov vrátane pretavovaných produktov a prevádzky zlievarne neželezných kovov, s taviacou kapacitou presahujúcou 4 tony za deň pri olove a kadmiu alebo 20 ton za deň pri ostatných kovochoch,
- činnosť 6.8: výroba uhlíka (uhlie pálené pri vysokej teplote) alebo elektrografitu vypaľovaním alebo grafitizáciou.

Prehľad vybraných najlepších dostupných techník (BAT) pre výrobu neželezných kovov (kapitoly 1.1.4, 1.1.6, 1.1.7, 1.1.8):

Fugitívne emisie

- na zabránenie vzniku alebo v prípade, keď to nie je možné, na zníženie fugitívnych emisií do ovzdušia sa majú fugitívne emisie zbierať čo najbližšie k zdroju a majú sa čistiť,
- na zabránenie vzniku fugitívnych emisií zo skladovania surovín sa má používať kombinácia týchto techník:
 1. uzavreté stavby, silá alebo nádoby na skladovanie materiálov tvoriacich prach,
 2. kryté skladovanie materiálov, ktoré netvorí prach,
 3. kryté priestory na skladovanie peletizovaného alebo aglomerovaného materiálu,
 4. používanie vodných spŕch a rozprašovačov vodnej hmly na materiály tvoriace prach,
 5. odsávače prachu alebo plynov umiestnené v miestach prepravy alebo vyklápania materiálov tvoriacich prach,
 6. ochranná výsadba, vetrolamy alebo zariadenia proti vetru na zníženie rýchlosti vetra v prípade uskladnenia vonku,
- na zabránenie vzniku fugitívnych emisií z manipulácie so surovinami a z ich dopravy sa má používať kombinácia týchto techník:
 1. zakryté dopravníky alebo pneumatické systémy na presúvanie koncentrátov tvoriacich prach, tavív a jemnozrnných materiálov a na manipuláciu s nimi,
 2. odsávanie prachu z pneumatických prepravných systémov a dopravníkových prekladacích miest a pripojenie na filtračný systém,
 3. postrekovanie materiálov na miestach manipulácie s cieľom navlhčiť ich,
 4. zníženie výšky pádu z dopravných pásov, lopatových nakladačov alebo drapákov,
 5. prispôsobenie rýchlosti odkrytých pásových dopravníkov (< 3,5 m/s),
- na zabránenie vzniku alebo v prípade, keď to nie je možné, na zníženie fugitívnych emisií z výroby kovov sa má optimalizovať efektívnosť zberu a čistenia výstupného plynu pomocou kombinácie týchto techník:
 1. tepelná alebo mechanická predúprava druhotných surovín na minimalizáciu kontaminácie zavesky organickými látkami,
 2. použitie uzavretej pece s vhodne navrhnutým systémom na odsávanie prachu,
 3. použitie vedľajšieho odsávacieho krytu pre operácie, ako je zavážanie pece a odpichovanie,
 4. upravovanie zhromaždených emisií vo vhodnom systéme znižovania emisií,
- na zníženie emisií ortuti do ovzdušia z pyrometalurgického procesu sa má používať jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. používanie surovín s nízkym obsahom ortuti, a to aj prostredníctvom spolupráce s dodávateľmi s cieľom odstrániť ortuť z druhotných materiálov,
 2. použitie adsorbentov (napr. aktívneho uhlia, selénu) v kombinácii s filtráciou prachu,
- na zníženie emisií SO₂ z výstupných plynov s vysokým obsahom SO₂ a na zabránenie vzniku odpadu zo systému čistenia spalín sa má síra regenerovať prostredníctvom výroby kyseliny sírovej alebo kvapalného SO₂,
- na zabránenie vzniku emisií NO_x z pyrometalurgického procesu sa má použiť jedna z týchto techník:
 1. horáky s nízkymi emisiami NO_x,

2. kyslíkové horáky,
3. recirkulácia spalín (späť cez horák s cieľom znížiť teplotu plameňa) v prípade kyslíkových horákov.

2.1.4.1. Najlepšie dostupné techniky (BAT) na znižovanie emisií z výroby hliníka

Prehľad vybraných najlepších dostupných techník (BAT) na výrobu hliníka (kapitola 1.3):

- na zníženie emisií TZL a kovov z kalcinácie oxidu hlinitého sa má používať textilný filter alebo elektrostatický odlučovač.

Záver o BAT pre výrobu anód:

- na zníženie emisií TZL, SO₂, PAU a fluoridov zo zariadenia na vypalovanie anód spojeným s taviarňou primárneho hliníka sa má použiť jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. používanie surovín a palív s nízkym obsahom síry,
 2. suchá práčka používajúca oxid hlinitý ako adsorpčné činidlo s následným použitím textilného filtra,
 3. mokrá práčka,
 4. regeneračné tepelné oxidačné zariadenie v kombinácii so systémom znižovania TZL,
- na zníženie emisií TZL, PAU a fluoridov zo zariadenia na vypalovanie anód v samostatnom zariadení na výrobu anód sa má používať predfilteračné zariadenie (napr. cyklón) a regeneračné tepelné oxidačné zariadenie a po nich sa má použiť suchá práčka (napr. vápenná vrstva).

Záver o BAT pre výrobu primárneho hliníka:

- na zníženie emisií TZL zo skladovania surovín, manipulácie s nimi a ich prepravy sa má používať textilný filter,
- na zníženie emisií TZL, kovov a fluoridov pochádzajúcich z elektrolyzéroov sa má používať jedna z týchto techník:
 1. suchá práčka používajúca oxid hlinitý ako adsorpčné činidlo s následným použitím textilného filtra,
 2. suchá práčka používajúca oxid hlinitý ako adsorpčné činidlo s následným použitím textilného filtra a mokrej práčky,
- na zníženie emisií SO₂ z elektrolyzéroov sa má používať jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. používanie anód s nízkym obsahom síry,
 2. mokrá práčka,
- emisie CO a PAU z primárnej výroby hliníka sa majú spaľovať.

Záver o BAT pre výrobu sekundárneho hliníka:

- na zníženie emisií TZL a kovov sa má používať textilný filter,
- na zníženie emisií organických zlúčenín a PCDD/F z tepelného spracovania znečistených druhotných surovín a z taviacej pece sa má používať textilný filter v kombinácii s aspoň jednou z týchto techník:
 1. prídavný horák,
 2. vstrekovanie aktívneho uhlia.

Na zníženie emisií HCl, Cl₂ a HF z tepelného spracovania znečistených druhotných surovín, z pretavovania a spracovania roztaveného kovu sa môže použiť napr. technika vstrekovania Ca(OH)₂ alebo NaHCO₃ v kombinácii s textilným filtrom.

2.2. Výroba medi (Cu)

2.2.1. Vlastnosti, použitie a produkcia medi

Meď je červený, pomerne mäkký kov (teplota topenia 1 083,4 °C, teplota varu 2 567 °C, hustota 8,92 kg.dm⁻³, tvrdosť na Mohsovej stupnici 2,5 – 3). Mimoriadne veľký praktický význam má vysoká elektrická a tepelná vodivosť a veľmi dobrá ťažnosť a kujnosť medi.

Cu odoláva atmosférickej korózii, pretože vplyvom atmosférickej vlhkosti a CO₂ sa vytvorí na povrchu Cu patina, čo je zvyčajne medenka – bázický CuCO₃ [(Cu(OH)₂.CuCO₃)], ktorá ochraňuje povrch pred ďalšou koróziou. Cu najviac poškodzuje amoniak (tvorba komplexných amóniových solí).

Použitá meď sa môže recyklovať bez straty na kvalite. Tieto vlastnosti znamenajú, že sa môže používať v rozličných odvetviach, ako je elektrotechnika, automobilový priemysel, stavebný priemysel, strojárstvo, stavba lodí, letectvo. Používa sa pri výrobe drôtov, plechov, potrubia, varákov a potrubí na potravinárske účely, strešných krytín, v mincovníctve a inde. Meď je často legovaná zinkom, cínom, niklom, hliníkom a ostatnými kovmi pri výrobe bronzu (zliatina 60 % Cu + 40 % Sn), mosadzi (zliatina 60 % Cu + 40 % Zn).

V prírode sa vyskytuje ako minerály chalkozín Cu₂S, chalkopyrit CuFeS₂ a bornit Cu₅FeS₄. Medzi oxidické rudy patrí kuprit Cu₂O a tenorit CuO, z uhličitanov majú význam malachit a azurit.

2.2.2. Technológie výroby medi

Suroviny

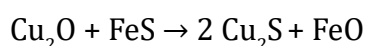
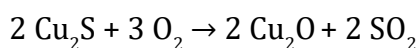
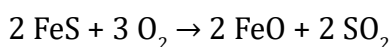
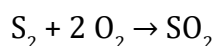
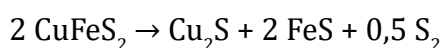
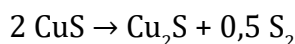
Primárne zdroje: koncentráty sulfidových rúd s obsahom Cu 10 – 20 %. Tieto sa získajú flotačnými úpravami rúd (obsah Cu 0,5 – 2,5 %) v lokalitách ťažby.

Sekundárne zdroje: kaly s obsahom Cu z elektrolytického pokovovania, počítačový šrot, mosadzné chladiče, medené žlaby, odkvapy, plechy, drôty a iné.

Výroba medi z primárnych surovín

Pyrometalurgicky sa spracúvajú väčšinou sulfidové Cu – koncentráty. Proces od koncentráту po surovú a rafinovanú Cu je niekoľkostupňový. Stručný opis jednotlivých technologických krokov:

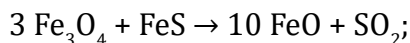
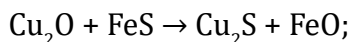
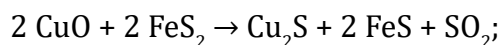
1. **Praženie.** Cieľom praženia je oxidácia sulfidov nečistôt a odstránenie určitého množstva síry pred koncentračným tavením. Koncentrát sa obohacuje a vznikne tzv. *pražný koncentrát*. Chemické premeny možno vyjadriť nasledujúcimi reakciami:



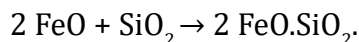
2. **Koncentračné tavenie koncentráту na kamienok.** Pri tavení sa oddelia sulfidy medi od ostatných zložiek koncentráту, ktoré prejdú do trosky. Ako taviace činidlá sa do taveniny pridávajú

troskotvorné prísady SiO_2 , CaCO_3 a vratná troska z konvertorov. Tavením sa vytvorí tavenina kamienka ($\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ s malým množstvom Fe_3O_4) a troska bohatá na zlúčeniny Si a Fe.

Najdôležitejšími reakciami, ktoré prebiehajú pri tavení na kamienok, sú reakcie medzi oxidmi a sulfidmi železa a medi:



a reakcia medzi FeO a SiO_2 , pri ktorej prechádza železo do trosky:

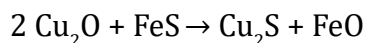
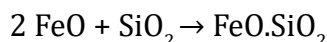
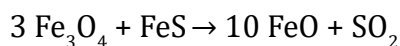
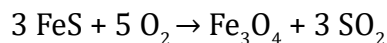
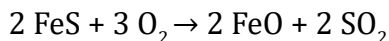


Tavenie prebieha pri vysokých teplotách (1 200 °C) v nistejovej plameňovej peci alebo vo vznose (flash smelting). Tavenie vo vznose je založené na pražení a tavení koncentráta nadnášaného vzduchom. Zreagované častice padajú do usadzovacej komory, kde sa oddeľuje kamienok a troska. Kamienok a troska sa následne odpichujú a ďalej spracovávajú. Tavenie vo vznose využívajú napr. spoločnosti Inco a Outokumpu.

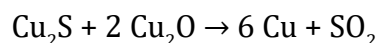
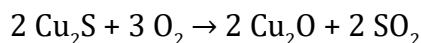
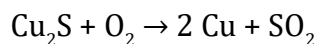
3. **Konvertorovanie medeného kamienka.** Pri konvertorovaní sa v konvertore do roztaveného kamienka vháňa vzduch alebo kyslíkom obohatený vzduch, prípadne kyslík. Tým sa dosiahne prednostná oxidácia reaktívnejších sulfidov nečistôt na oxidy, ktoré prechádzajú do trosky.

Konvertorovanie medeného kamienka $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$, ktorý obsahuje okrem nečistôt aj určité množstvo Fe_3O_4 , prebieha v dvoch stupňoch.

V prvom stupni je železo z kamienka prevedené do kremičitej trosky:



Produktom je sulfid meďný Cu_2S , tzv. *biely kamienok*, ktorý sa po stiahnutí trosky podrobuje druhému stupňu konvertorovania, pri ktorom sa odstraňuje síra:



Produktom je surová konvertorová meď, tzv. *blister*. Je veľmi znečistená (obsahuje napr. Sb, As, Ni, Zn, Pb, Ag, Au, Se, Te), nedá sa tvárniť, má zlé mechanické vlastnosti a nízku elektrickú vodivosť. Nečistoty sa odstraňujú rafináciou, spravidla v dvoch fázach, a to žiarovo a elektrolyticky.

Troska z prvého stupňa, nazývaná konvertorová, obsahuje 3 – 4 % Cu a vracia sa späť do procesu koncentračného tavenia. V druhom stupni vzniká málo trosky. Obsahuje asi 30 % medi a vracia sa späť do konvertora.

Konvertorovanie môže prebiehať dvomi spôsobmi:

- vsádzkovým spôsobom alebo
- kontinuálne.

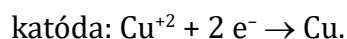
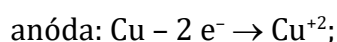
Vsádzkové konvertorovanie v konvertoroch typu Peirce-Smith a Hoboken. Sú to valcovité nistejové pece s bočne usporiadanými výfučňami na prívod vzduchu, resp. kyslíka. Hrdlo konvertora slúži na odvod odpadových plynov a súčasne na dávkovanie materiálu, sťahovanie trosky a odlievanie konvertorovej medi.

Na kontinuálne tavenie, t. j. spojenie koncentračného tavenia a konvertorovania kamienka do jednej technologickej operácie sa používajú rôzne zariadenia (WORCRA, Mitsubishi, NORANDA atď.). Taviace zariadenie NORANDA je vodorovný ocelový valec, do ktorého sa na jednej strane vsádzkuje do taveniny peletizovaný koncentrát, uhlie, troskotvorná prísada, vratný odpad a šrot. Na boku valca sú výfučne, ktorými sa do kamienka vháňa vzduch obohatený kyslíkom. Zdrojom energie je oxidácia sulfidov a uhlia. Med' sa odvádza z dna pece, troska sa periodicky odstraňuje na druhom konci pece, kde nie sú výfučne.

4. Rafinácia surovej medi

4a) Žiarová rafinácia medi. Z roztavenej medi sa odstraňujú prvky s väčšou afinitou ku kyslíku ako Cu. Do roztaveného kovu sa pri teplotách 1 150 – 1 200 °C vháňa vzduch, aby sa zoxidovali nečistoty. Vzniknuté oxidy sa viažu v troske alebo odchádzajú v plynnej fáze. Kyslík sa odstraňuje v ďalšom kroku redukčnou rafináciou (deoxidáciou). Pôsobením redukčných plynov (zmes CO a H₂) dochádza k redukcii Cu₂O za vzniku CO₂ a H₂O. Rafinovaný kov obsahuje 99 – 99,5 % Cu. Kov sa následne odlieva do anód. Troska z rafinačnej pece obsahuje 35 – 55 % Cu a vracia sa späť do procesu koncentračného tavenia. Pre pyrometalurgickú rafináciu sa používajú hlavne sklopné plameňové pece.

4b) Elektrolytická rafinácia medi. Prebieha v elektrolyzéri, kde anódu tvorí odliatok surovej Cu. Katódou je odliatok čistej medi alebo tvarovaný plech z nerezovej ocele. Elektrolytom je roztok H₂SO₄ a CuSO₄. Pri elektrolýze sa Cu-anóda rozpúšťa, Cu prechádza do roztoku ako Cu⁺². Vzápätí sa z roztoku redukuje a vylúči sa na katóde:



Počas elektrorafinácie sa oddelujú z anód ďalšie kovy. Rozpustné kovy ako Ni prechádzajú do elektrolytu a nerozpustné kovy (Se, Te, ušľachtilé) tvoria anódový kal (rmut), ktorý sa usadzuje vo vani elektrolyzéra. Rmut sa z elektrolyzéra periodicky odstraňuje a hodnotné kovy sa rekurujú. Elektrorafináciou sa získa katódová med' s čistotou 99,45 – 99,99 % Cu.

Výroba medi zo sekundárnych surovín

Sekundárna med' sa vyrába pyrometalurgickými procesmi. Používané postupy sú závislé od obsahu medi v druhotnej surovine a obsahu ďalších zložiek. Medený odpad sa z hľadiska jeho zloženia rozdeľujú nasledovne:

1. medený šrot – výrobný alebo spotrebiteľský odpad; spracúva sa tavením a rafináciou;
2. špeciálny medený šrot – káble, spoje, med' z automobilov; pred tavením je potrebná separácia plastových a železných častí;
3. zvyšky s obsahom medi, ako sú napr. kaly z povrchovej úpravy kovových výrobkov.

Technologický postup:

1. **Predúprava.** Druhotný materiál môže obsahovať organické látky vo forme povlakov alebo môže byť zaolejovaný. V prevádzkach sa používajú metódy na odstraňovanie olejov a povlakov pred tavením. Cieľom je rozložiť prchavé organické látky (VOC) a minimalizovať tvorbu PCDD/F.

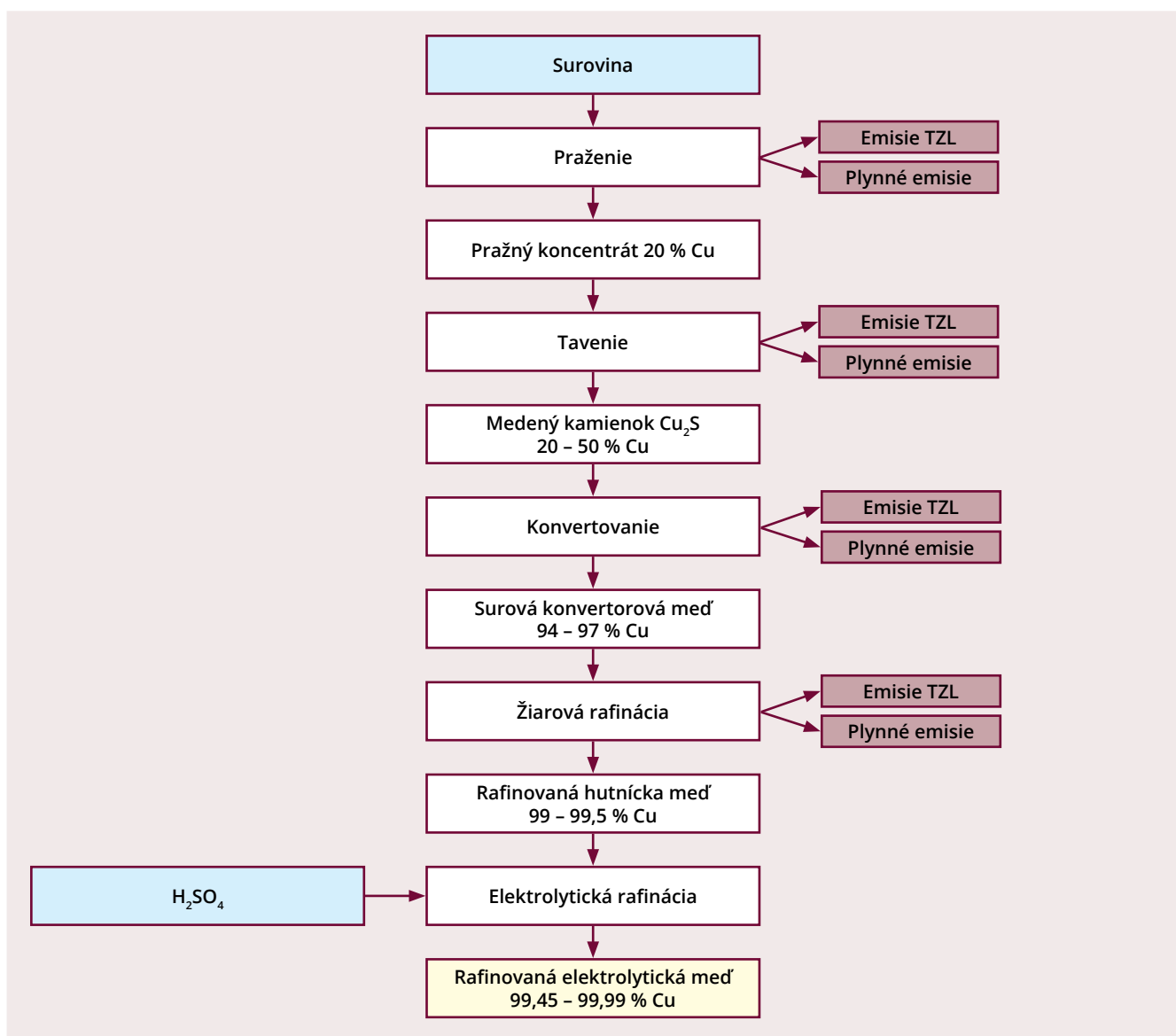


Schéma 5: Výroba primárnej medi

Používa sa proces pyrolýzy. Prebieha v rotačnej peci, materiál sa ohrieva priamo alebo nepriamo. Ako palivo sa používa zemný plyn. Druhou možnosťou je tavenie surovín bez predúpravy a odvádzanie odpadových plynov z taviacich pecí na čistenie.

2. **Tavenie.** Postupy využívané pri výrobe sekundárnej medi sú podobné tým, ktoré sa používajú pri výrobe primárnej medi, ale surovina je zvyčajne vo forme oxidu alebo kovu a podmienky procesu sú teda odlišné. Tavenie sekundárnej medi prebieha pri redukčných podmienkach.

Používané druhy pecí a postupy závisia od obsahu medi v druhej surovine, jej rozdelenia a ďalších zložiek. Pre materiál nízkej a strednej akosti sa používajú šachtové pece, malé taviace pece (mini smelter), rotačné pece, elektrické oblúkové pece. Pri medenom šrote vysokej kvality (> 99 % Cu) sa používajú systémy Contimelt.

K medenej surovine sa pridáva železo (vo forme medeneho pokovovaného železa, železného šrotu), uhlík (koks alebo zemný plyn) a taviace činidlá sa pridávajú kvôli redukcii oxidov kovov. Taviaci proces sa reguluje tak, aby vyhovoval vsádzkovanému materiálu.

V sekundárnej výrobe medi sa na tavenie šrotu s obsahom železa a cínu využíva malá taviaca pec (mini smelter). Pri tomto procese železo pôsobí v prvej etape ako redukčné činidlo a následne sa

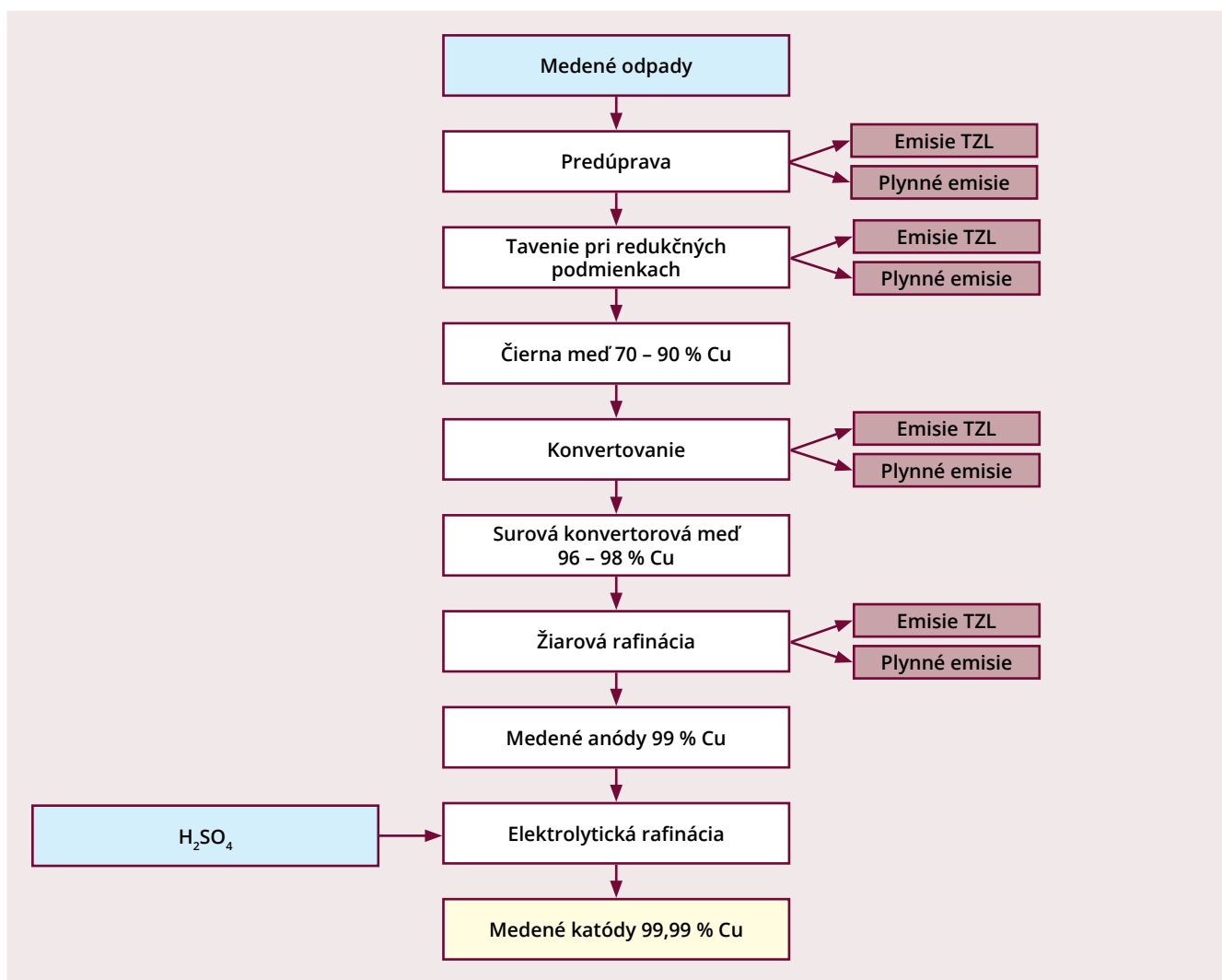


Schéma 6: Výroba medi zo sekundárnych surovín

do taveniny vháňa kyslík, aby sa zoxidovalo železo a ostatné prítomné kovy (olovo a cín), ktoré sa znovu získajú z trosky. Oxidácia železa poskytuje teplo potrebné na priebeh procesu.

3. **Konvertorovanie, žiarová rafinácia, elektrolytická rafinácia.** Pece na konvertorovanie a žiarovú rafináciu sú podobné peciam používaným pri výrobe primárnej medi a rovnaké sú aj postupy spracovania trosky a proces elektrolytickej rafinácie. Hlavný rozdiel spočíva v tom, že konvertory vo výrobe sekundárnej medi spracúvajú kov a nie kamienok. Pri konvertovaní sa v týchto peciach ako palivo používa zemný plyn a koks slúži ako redukčné činidlo. Sekundárne konvertory oxidujú železo a premieňajú ho na trosku a prcháním sa separujú aj iné kovy, ako sú zinok alebo cín.

Žiarová rafinácia a elektrolytická rafinácia prebiehajú rovnakým spôsobom ako pri výrobe primárnej medi.

2.2.3. Environmentálne vplyvy výroby medi

Výroba medi z primárnych surovín

Hlavnými znečisťujúcimi látkami sú: TZL, kovy, SO₂ a PCDD/F.

Z väčšiny výrobných etáp sú emitované TZL a kovové zlúčeniny odstránené z medi (Zn, Pb, As, Cd). Odľučovanie z odpadových plynov sa uskutočňuje v dvoch stupňoch. V prvom stupni sa nečistoty odstraňujú v cyklónoch, v druhom stupni v textilných filtroch alebo elektrostatických odľučovačoch.

Emisie TZL zo žiarovej rafinácie sa znižujú použitím textilných filtrov.

Najvýznamnejším zdrojom SO₂ sú praženie, tavenie a konvertovanie. Používa sa na výrobu kyseliny sírovej alebo kvapalného SO₂.

Obsah SO₂ v odpadovom plyne zo žiarovej rafinácie je zvyčajne veľmi nízky. Ak je to potrebné, používa sa mokrá práčka.

V spalovacej zóne a v chladiacej časti systému na čistenie odpadového plynu môžu syntézou de-novo vznikáť PCDD/F. Odpadové plyny sa zachytávajú a odvádzajú na čistenie (napr. adsorpciou na aktívnom uhlí s následným odlúčením TZL a mokrá práčka). Medzi ďalšie techniky znižovania emisií PCDD/F patrí dodatočné spaľovanie s následným rýchlym ochladením plynov a efektívne odstraňovanie TZL.

Výroba medi zo sekundárnych surovín

Predúprava šrotu: TZL, CO, NO_x, TOC, PCDD/F.

Pri likvidácii organických látok vznikajúcich v rotačnej peci sa používajú dospaľovacie horáky s vysokou teplotou (nad 850 °C) a plyny sa následne čistia použitím textilného filtra.

Redukčné tavenie spôsobuje prchanie zinku, cínu a olova, ktoré odchádzajú v odpadovom plyne a zachytávajú sa v odľučovacom systéme TZL. Koncentrácia TZL, SO₂, TOC a PCDD/F závisí od použitých surovín. Po odlúčení tuhých častíc a po následnom mokrom čistení sa odpadový plyn odvádzajú do zariadenia na výrobu kyseliny sírovej. Zachytené tuhé častice sa ďalej spracúvajú za účelom získania kovov.

V závislosti od druhu vsádzkovaného materiálu môžu vznikáť pri tavení TZL s vysokým obsahom Zn a Pb. Tieto tuhé častice obsahujú až 65 % Zn a Pb. Používajú sa ako vsádzka pri výrobe olova a zinku.

Na znižovanie emisií TZL sa používajú elektrostatické odľučovače alebo textilné filtre.

PCDD/F vznikajú pri nedokonalom spaľovaní olejov a plastov, ktoré sa môžu vyskytovať vo vsádzke. V praxi sa znižuje ich množstvo používaním dospaľovacích horákov s následným rýchlym ochladením plynov.

Konvertovanie: TZL, kovy, SO₂, TOC a PCDD/F.

Ak sa do konvertora pridáva šrot kontaminovaný organickými látkami a neprebíha dokonalé spaľovanie alebo sa vo vsádzke použije zaolejovaný materiál, môžu sa tvoriť emisie TOC.

Žiarová rafinácia: TZL, kovy, SO₂, TOC a PCDD/F.

Emisie TZL sa znižujú použitím textilných filtrov.

Emisie PCDD/F môžu vznikáť pri spracovaní šrotu kontaminovaného chlórrom s použitých rezných kvapalín.

Fugitívne emisie

Vznikajú pri predúprave, zavážaní surovín, pri odpichu a premiestňovaní taveniny z jednej prevádzky do druhej. Teplota spracúvaných materiálov je nad teplotou prchania kovov s nízkym bodom varu (Zn, Pb, Sn) a ich oxidov, takže sa tieto kovy hromadia v odpadových plynov z pecí. Ak je to možné, fugitívne emisie by sa mali zachytávať pomocou sekundárnych odsávacích zariadení a odvádzať na čistenie.

2.2.4. Najlepšie dostupné techniky (BAT) na znižovanie emisií

Najlepšie dostupné techniky (BAT) sú ustanovené vo Vykonávacom rozhodnutí Komisie č. 2016/1032 z 13. júna 2016, ktorým sa podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ stanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pre odvetvie výroby neželezných kovov. Prehľad vybraných najlepších dostupných techník (BAT) na výrobu medi (kapitola 1.2):

- na zníženie emisií do ovzdušia z pecí a pomocných zariadení v primárnej výrobe medi sa emisie majú zbierať, miešať a čistiť v centrálnom systéme na čistenie výstupného plynu,
- na zabránenie vzniku alebo zníženie fugitívnych emisií zo zavážania, tavenia a odpichovania v primárnych a sekundárnych medených hutách sa má použiť kombinácia týchto techník:
 1. lisovanie brikiet a peletizácia surovín,
 2. zakrytý systém zavážania pece, zakryté dopravníky v kombinácii so systémom znižovania TZL a systémom znižovania emisií plynov,
 3. udržiavanie tesnenia pece,
 4. uzavreté stavby v kombinácii s inými technikami na zber difúzných emisií,
 5. dvojité uzáver vsádzky v prípade šachtových alebo vysokých pecí,
- na zníženie emisií TZL a kovov z príjmu, skladovania, manipulácie, prepravy, miešania, drvenia, sušenia, rezania a z pyrolytického spracovania v primárnej a sekundárnej výrobe medi sa má používať textilný filter,
- na zníženie emisií TZL a kovov z primárnej medenej huty a konvertora sa má používať textilný filter a/alebo mokrá práčka,
- na zníženie emisií TZL a kovov zo sekundárnej medenej huty a konvertora a zo spracovania medziproduktov sekundárnej medi sa má používať textilný filter,
- na zníženie emisií organických zlúčenín z pyrolytického spracovania a tavenia druhotných surovín sa má používať jedna z týchto techník:
 1. prídavný horák alebo komora na dodatočné spaľovanie,
 2. vstrekovanie adsorbentu v kombinácii s textilným filtrom,
 3. tepelná likvidácia v peci pri vysokých teplotách (> 1 000 °C),
- na zníženie emisií PCDD/F z tavenia, žiarovej rafinácie a konvertorovania v sekundárnej výrobe medi sa má používať jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. tepelná likvidácia PCDD/F v peci pri vysokých teplotách (> 850 °C),
 2. prídavný horák alebo komora na dodatočné spaľovanie,
 3. vstrekovanie adsorpčného činidla v kombinácii s efektívnym systémom na zachytávanie TZL,
- na zníženie emisií SO₂ (iných, ako sú emisie smerujúce do zariadenia na výrobu H₂SO₄ alebo kvapalného SO₂) z primárnej a sekundárnej výroby medi sa má používať jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. suchá alebo polosuchá práčka,
 2. mokrá práčka.

2.3. Výroba olova (Pb)

2.3.1. Vlastnosti, použitie a produkcia olova

Olovo je modrastosivý kujný a ľahko tavitelný kov, ktorý sa dá ľahko valcovať na plech alebo lisovať na rúry, tyče a drôty, pomerne malej pevnosti. Je najmäkší a najťažší spomedzi bežných kovov. Je pomerne zlým vodičom tepla a elektriny, ľahko tvorí rozmanité zliatiny. Bod topenia je 327 °C, bod varu 1 740 °C, hustota 11,344 kg.dm⁻³, tvrdosť na Mohsovej stupnici 1,5.

Na vzduchu sa rýchlo potahuje tenkou vrstvičkou bázičného uhličitanu, ktorá ho chráni pred ďalšou oxidáciou. Odoláva účinku až 80 % H₂SO₄ do teploty 80 °C – vytvorí sa ochranná vrstvička PbSO₄. Tá sa však pri vyššej koncentrácii kyseliny a vyššej teplote rozrušuje. Dobre odoláva aj účinku roztokov síranov, H₃PO₄, HF. V kyseline dusičnej sa rozpúšťa na dusičnan olovnatý.

Olovo má široké praktické použitie. Používa sa na výrobu káblov, rúr, reakčných nádob, akumulátorov, zliatin atď. Tvorí podstatnú zložku ložiskových kovov, spájky, ľahkotavitelných zliatin. Veľký význam má Pb₃O₄ – mínium; zásaditý uhličitan olovnatý je známe farbivo bieloba olovnatá. Používa sa na ochranu pred rádioaktívnym žiarením, do olovených akumulátorov (napr. v automobiloch) a ako ochranný plášť podmorských a podzemných káblov.

V prírode sa najbežnejšie vyskytuje ako minerál galenit (sulfid olovnatý – PbS). Ďalšími, menej bežnými minerálmi sú ceruzit PbCO₃ a anglesit PbSO₄.

2.3.2. Technológie výroby olova

Suroviny

Primárne zdroje: sulfidové rudy – galenit (PbS), polymetalické rudy.

Sekundárne zdroje: odpady Pb z iných výrob a olovený šrot, napr. Pb akumulátory.

Pb sa vyrába z primárnych aj sekundárnych surovín výhradne pyrometalurgicky. Existujú dva základné pyrometalurgické spôsoby výroby primárneho Pb:

- pražno-redukčný spôsob, pri ktorom sa ruda oddelene praží a následne redukuje v šachtových peciach,
- priame tavenie – oxidácia PbS a redukcia PbO prebieha v jednom zariadení.

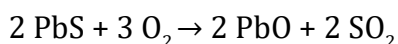
Olovené rudy obsahujú okolo 3 – 8 % Pb a pred samotnou výrobou sa musia koncentrovať flotáciou. Získané koncentráty obsahujú 50 – 60 % Pb.

Ak proces tavenia vyžaduje suchú vsádzku alebo zníženie vlhkosti vsádzky, tá sa znižuje v rotačnej sušiarňi alebo v teplovzdušnej sušiarňi s pásovým dopravníkom. Na sušenie sa využíva teplo z pyrometalurgických procesov (napr. z rafinácie) a tiež plyny s obsahom CO, ktoré možno spaľovať a tak sušiť surovinu.

Pražno-redukčný spôsob výroby olova z primárnych surovín

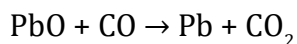
Proces je niekoľkostupňový, zložený z krokov, v ktorých sa získajú aj sprievodné kovy (schéma 6):

1. **Praženie olovnatých koncentrátov.** Praženie sa spája s aglomeráciou na kusovú vsádzku pre nasledujúcu redukciu v šachtovej peci. Praženie prebieha v Dwight-Lloydových aglomeračných pásoch. Pri pražení sa vsádzka zoxiduje (vznikne PbO) a aglomeruje.



2. **Redukčné tavenie aglomerátu.** Aglomerát sa redukčne taví v šachtových peciach s redukčným činidlom – koksom a prídavkom vápenca. Výfučňami je do pece vháňaný vzduch obohatený kyslíkom alebo obyčajný vzduch, ktorý reaguje s koksom a vytvára CO. Táto reakcia vytvára dostatok tepla na roztavenie vsádzky. CO redukuje oxidy kovu vo vsádzke.

Pri dostatočnom množstve CO prebieha základná redukcia PbO a vznik kovového Pb.



Vsádzka postupuje v peci smerom dole cez zónu predohrevu (do cca 200 °C), redukčnú zónu (do cca 900 °C), zónu tavenia (do cca 1 150 °C) až k zóne výfuční. Tekutý kov a troska sa zhromažďujú na dne pece v priestore pod výfučňami a sú odvádzané priebežne alebo periodicky. Hlavným produktom tohto procesu je surové olovo (obsahuje 90 – 96 % Pb), ktoré obsahuje ušľachtilé kovy a iné kovové aj nekovové nečistoty. Vedľajšími sprievodnými produktmi tavenia sú troska a pecné plyny.

Na tavenie olovených a zinkových koncentrátov spolu s druhotnými surovinami sa používa špeciálna šachtová pec Imperial Smelting (IS pec). Je hermeticky uzavretá a vsádzka skladajúca sa z aglomerátu a koksu predhriateho na asi 800 °C sa vsádzkuje do pece systémom dvojitéch zvonových uzáverov. Vzduch fúkaný do pece sa predhrieva na 600 – 800 °C. Pri redukcii oxidov kovov nevzniká iba olovo a troska, ale aj zinok, ktorý sa odparuje a odchádza spolu s ostatnými plynmi z pece. Plyny a zinkové pary odchádzajú z pece do kondenzátora, kde sa zinkové pary kondenzujú pomocou olova rozstrekovaného v kondenzačnom priestore. Vzniknutá tavenina je ochladená, zinok tvorí samostatnú vrstvu a nepretržite sa odčerpáva na rafináciu. Olovo sa vracia späť do kondenzátora.

3. **Rafinácia surového olova.** Rafináciou sa postupne zo surového Pb oddelia sprievodné kovy Cu, Sn, Sb, As. Výsledkom rafinačných postupov je rafinované Pb (čistota 99,95 %). Rafinačné kroky sú nasledovné:

3a) *Odstraňovanie medi (odmedňovanie).* Pri odmedňovaní sa využíva obmedzená rozpustnosť medi v olove pri nižších teplotách a väčšia afinita Cu k síre ako k Pb. Proces prebieha v dvoch fázach. Hrubé odmedňovanie, založené na znižujúcej sa rozpustnosti medi v olove s klesajúcou teplotou, prebieha v nistejovej peci vycedovaním. Pri jemnom odmedňovaní sa do roztaveného olova pri teplote 350 °C vmieša elementárna síra. Čím nižšia je pracovná teplota, tým rýchlejšie a dokonalejšie je odmedenie.

3b) *Odstraňovanie cínu, arzénu a antimónu.* Na odstraňovanie týchto prvkov sa využíva ich väčšia afinita ku kyslíku, ako je pri Pb. Pri teplotách okolo 500 °C (odstráni sa Sn) a potom pri 700 – 800 °C (odstráni sa As a Sb) sa do taveniny Pb vháňa čistý kyslík. Oddelené oxidy kovov, tzv. *gliedy*, obsahujú veľký podiel Pb a spracúvajú sa ďalej redukčným tavením na zliatiny Pb.

3c) *Získavanie ušľachtilých kovov.* Získanie Au a Ag zo surového Pb Parkesovým spôsobom založenom na pridávaní Zn do roztaveného Pb a následnom pomalom ochladzovaní taveniny. Zinok sa k olovu pridáva pri teplote okolo 470 °C a táto zmes sa potom nechá vychladnúť na 325 °C. Vznikajú intermetalické zlúčeniny ušľachtilých kovov so Zn, ktoré majú vyššiu teplotu tavenia a nižšiu hustotu, ako má Pb. Pri ochladzovaní vystupuje na povrch kúpeľa pena, ktorá obsahuje väčšinu zinku, striebra, zlata a malú časť olova. Pena sa zbiera a ďalej spracúva.

3d) *Odstraňovanie bizmutu (Bi).* Pri obsahu do 1 % sa bizmut z olova odstraňuje prísadou vápnika a horčíka. Tie vytvárajú s Bi intermetalickú zlúčeninu CaMg_2Bi_2 , ktorá vystupuje v podobe ľahko odstrániteľných sterov na povrchu olova.

3e) *Elektrolytická rafinácia.* Používa sa pri vyššom obsahu bizmutu. Najdôležitejším elektrolytom je roztok $PbSiF_6$ a H_2SiF_6 . Katóda je vyrobená z elektrolyticky čistého Pb, anódu tvorí surové Pb. Čistota rafinovaného olova dosahuje viac ako 99,95 %.

4. **Pretavovanie, legovanie a odlievanie surového olova.** Rafinované olovo sa pretavuje a leguje v kelímkovej peci nepriamo vyhrievanej elektrinou, vykurovacím olejom alebo zemným plynom. Pomocou foriem a dopravníkových odlievacích strojov sa odlieva do ingotov, dosiek alebo blokov.

Podrobnejší opis procesu odlievania je uvedený v kapitole 2.3.2.

Výroba olova z primárnych surovín priamym redukčným tavením

Oxidácia PbS a redukcia PbO prebieha v jednom zariadení. Suroviny sa vsádzkujú priamo do pece, kde sa tavia a oxidujú. Do roztavenej vsádzky sa pridáva uhlík (koks) a troskotvorné prísady a tým sa PbO redukuje na Pb a vzniká troska. Troska je bohatá na Pb (25 – 40 % Pb vo forme PbO) a ďalej sa spracúva redukčnými procesmi s cieľom získať Pb. Zinok a kadmium odchádzajú v plynoch. Zachytávajú sa a ďalej spracúvajú.

Surové Pb sa rafinuje rovnakým spôsobom ako pri pražno-redukčnom spôsobe.

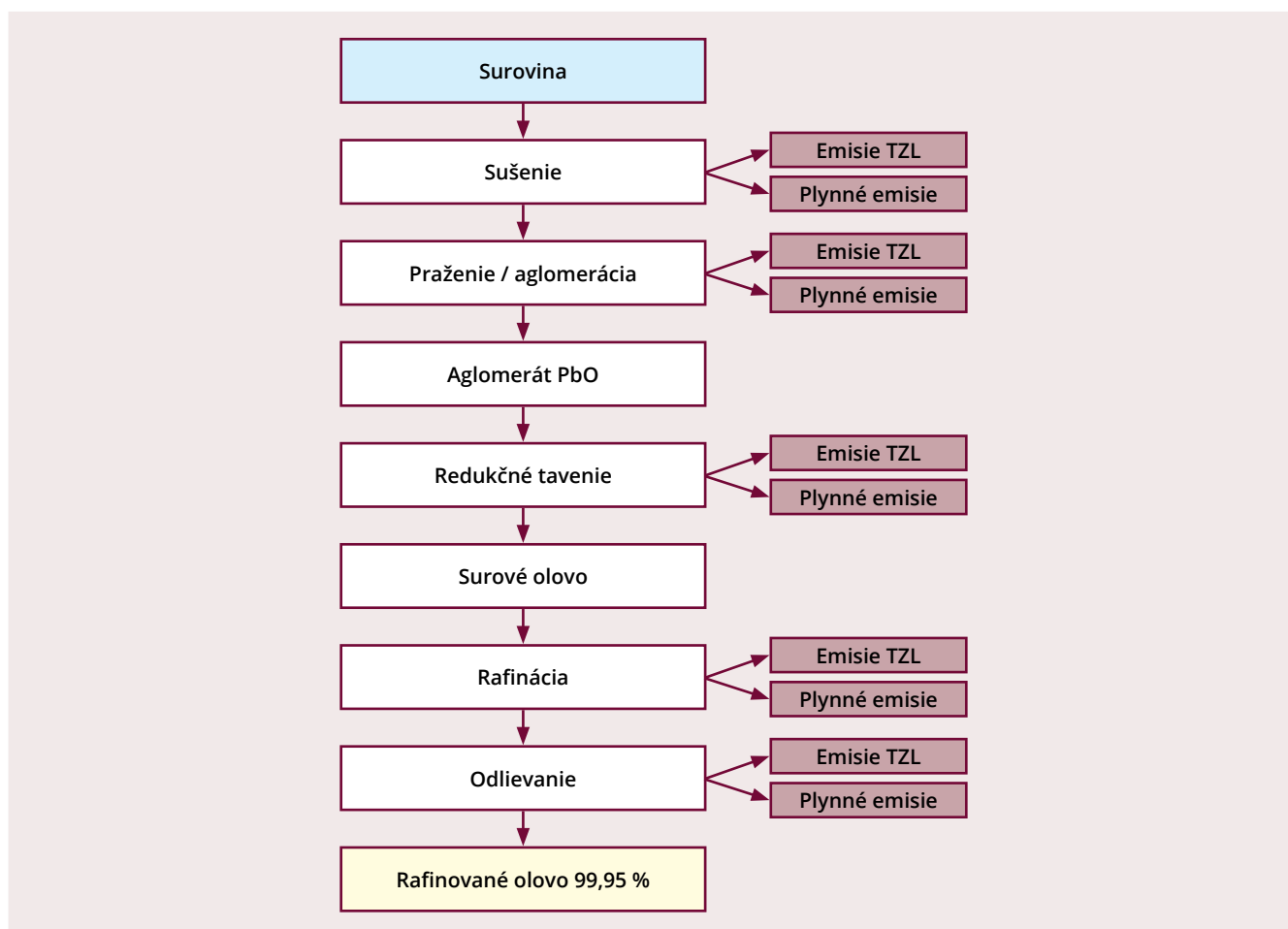


Schéma 7: Výroba olova z primárnych surovín pražno-redukčným spôsobom

Pyrometalurgický spôsob výroby olova zo sekundárnych surovín

Hlavným zdrojom sekundárneho olova sú vyradené automobilové a priemyselné akumulátory. Typické zloženie olovených akumulátorov je uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Zloženie olovených akumulátorov v hm. %

Zložka Pb akumulátorov	Hmotnostné %
Olovo (zliatiny) komponenty (mriežky, póly, mostíky)	25 – 30
Elektródová pasta (jemné častice oxidu a síranu olovnateho)	35 – 45
Kyselina sírová (10 – 20 % H ₂ SO ₄)	10 – 25
Polypropylén	5 – 8
Iné plasty (PE a pod.)	2 – 5
Iné materiály (sklo a pod.)	< 1

Na získanie olova z akumulátorov sa používajú dva procesy:

- výroba sekundárneho olova v šachtovej peci (proces Varta),
- výroba sekundárneho olova procesmi mechanickej separácie akumulátorov s následným tavením.

Výroba sekundárneho olova v šachtovej peci (proces Varta)

Proces je založený na spracovaní celého nerozobratého akumulátora (bez kyseliny sírovej) tavením s následnou rafináciou.

Z akumulátorov sa najskôr odstraňuje H₂SO₄. Akumulátory sa rozbijú pádom z výšky a kyselina z nich sa zachytí v zbernej jame: pri filtrácii sa zachytí síran olovnatý, ktorý ide spolu so vsádzkou do pece. Akumulátory zbavené H₂SO₄ sa následne miešajú s koksom, vápencom, vratnou troskou, železom, oxidmi železa a dávajú sa do šachtovej pece. Po nadávkovaní vsádzky do pece zhora sa vsádzka taví. Do pece sa vháňa vzduch obohatený kyslíkom. Horenie koksu vo vsádzke spôsobuje tavenie kovového olova a redukciu zlúčenín olova. Proces je kontinuálny a prebieha pri teplote približne 1 400 °C. V roztavenom stave sa surové olovo vďaka vyššej mernej hmotnosti oddeľuje od trosky a klesá do spodnej časti pece, z ktorej vyteká a odlieva sa do foriem, ktoré sa po naplnení chladia. Takéto olovo obsahuje veľké množstvo nečistôt, a preto sa ďalej spracúva rafináciou. Postup rafinácie a odlievania je rovnaký ako pri výrobe olova z primárnych surovín. Podrobnejší opis procesu odlievania je uvedený v kapitole 2.3.2.

Výroba sekundárneho olova procesmi mechanickej separácie akumulátorov s následným tavením

Technológia spočíva v úplnom rozdrobení akumulátorov a v následnom oddelení jednotlivých materiálov. Batérie sa zbavia kyseliny sírovej, drvia sa na kúsky v kladivovom drviči a rozdelia sa na jednotlivé zložky v špeciálnom automatickom zariadení. Rozbitý materiál prechádza cez sitá, mokré triediče a filtre, aby sa získali oddelené frakcie obsahujúce kovové komponenty, olovenú oxido-síranovú pastu, polypropylén, nerecyklovateľné plasty, sklo atď. Síranová pasta sa pred tavením odsírjuje hydroxidom sodným alebo uhličitanom sodným. Odsírením olovenej oxido-síranovej pasty pred tavením sa znižuje množstvo trosky a množstvo SO₂ v odpadových plynch.

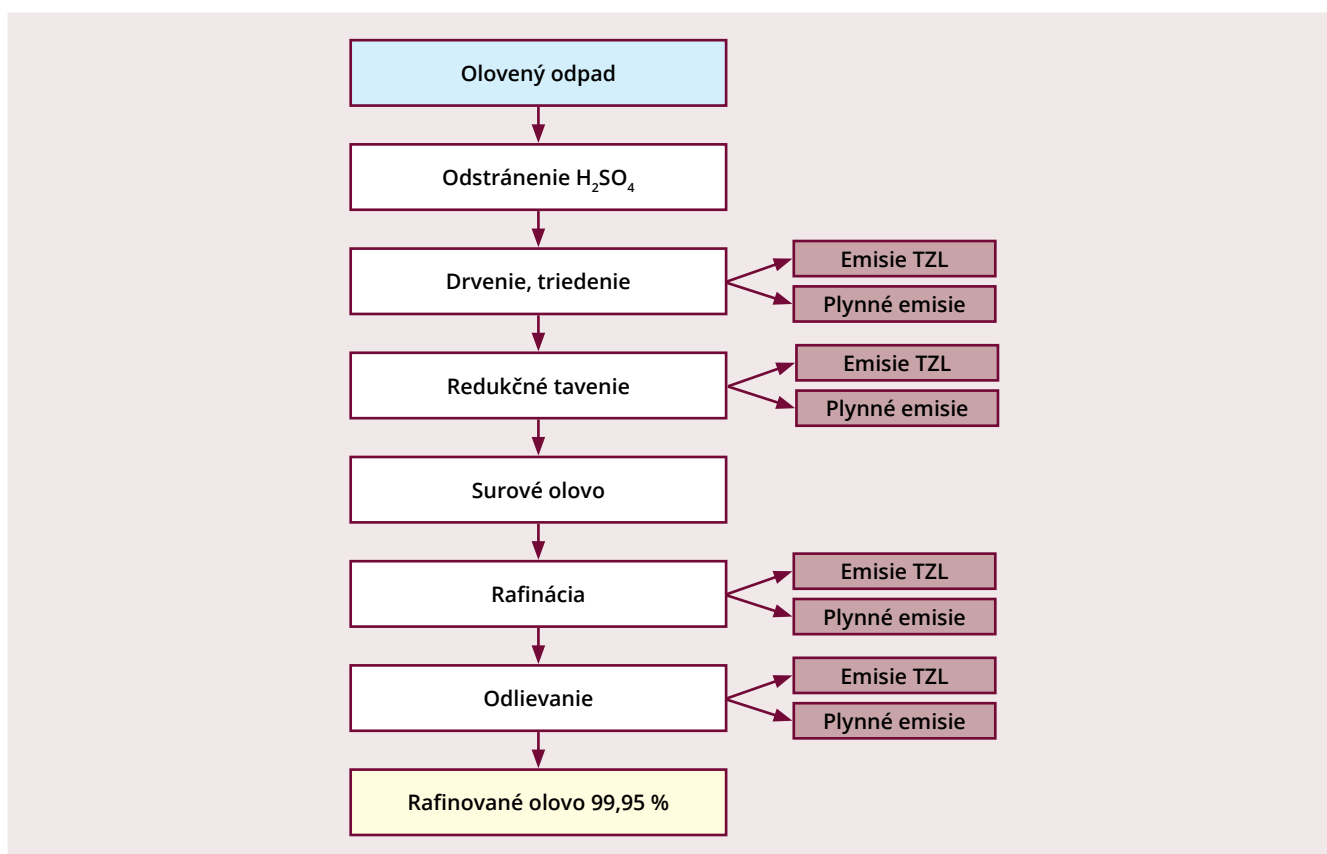


Schéma 8: Výroba olova z sekundárnych surovín procesmi mechanickej separácie s následným tavením

Tavenie môže prebiehať vo vysokej peci, v rotačnej peci alebo plameňovej peci.

Pri procese využívajúcom vysoké pece sa vsádzka plní do hornej časti pece. Do spodnej časti pece sa vháňa vzduch obohatený kyslíkom, aby sa zapálil koks a roztavili sa materiály vo vsádzke. Vzduch v peci reaguje a vzniknutý plyn prechádza cez materiál do hornej časti pece. Síra z pasty (cca 90 %) sa zachytáva v kamienku (sulfid železa). Zvyšná síra v peci odchádza z pece vo forme plynného SO_2 . Nezreagované uhľovodíky a zvyškový CO v odpadovom plyne sa spracúvajú v dodatočnom spaľovacom zariadení, za ktorým nasleduje vypieranie SO_2 pomocou suchého vápna.

Rotačné, sklopné rotačné a plameňové pece sú vyhrievané zemným plynom alebo vykurovacím olejom. Tavenie v rotačných peciach prebieha vsádzkovo, v plameňových peciach prebieha tavenie kontinuálne.

Získané olovo sa ďalej spracúva rafináciou. Postup rafinácie je rovnaký ako pri výrobe olova z primárnych surovín.

Postup ďalšieho spracovania (pretavovanie, legovanie, odlievanie) je rovnaký ako pri výrobe olova z primárnych surovín. Podrobnejší opis procesu odlievania je uvedený v kapitole 2.3.2.

2.3.3. Environmentálne vplyvy výroby olova

Medzi hlavné zdroje emisií patria tieto procesy:

- *sušenie surovín:* TZL, kovy, TOC, CO, NO_x ,
- *praženie, aglomerácia, tavenie:* TZL, TOC, NO_x , SO_2 , kovy, PCDD/F,
- *rafinácia:* TZL, kovy, SO_2 ,
- *pretavovanie, legovanie, odlievanie:* TZL, NO_x , CO, SO_2 , kovy,
- *drvenie a triedenie akumulátorov:* TZL, kovy, SO_2 .

Hlavnými zdrojmi fugitívnych emisií sú:

- TZL zo skladovania a manipulácie s koncentrátmi,
- úniky z praženia a z taviacich pecí,
- TZL z odlievania,
- SO₂ z procesov praženia a aglomerácie.

Techniky znižovania fugitívnych emisií:

- uzatvorené zariadenia s odsávaním plynov,
- udržiavanie teplôt v peci na najnižšej možnej úrovni,
- prevádzkovanie pri podtlaku s dostatočným odsávaním plynov,
- používanie textilných filtrov,
- vhodným opatrením na zníženie fugitívnych emisií SO₂ je funkčné odsávanie a utesnenie pecí, pričom zachytené plyny sa čistia a následne prechádzajú do zariadenia na výrobu H₂SO₄.

Oxid siričitý SO₂ z procesov spekania, praženia a tavenia sa konvertuje na oxid sírový SO₃ a využíva sa na výrobu kyseliny sírovej. V procese výroby sekundárneho olova je možné znižovať emisie SO₂ aj nasledujúcimi technikami:

- odsírenie vstupných surovín,
- viazanie síry v procese tavenia do trosky použitím železa alebo uhličitanu sodného,
- úprava odpadového plynu vstrekaním vápna alebo hydrogénuhličitanu sodného,
- alkalická práčka s pracím roztokom (napr. vápnom, NaOH alebo H₂O₂).

Drvenie olovených akumulátorov môže zapríčiniť emisie TZL a H₂SO₄. Na znižovanie emisií sa používa mokrá práčka.

Potenciálnym zdrojom NO_x je praženie, tavenie a odlievanie. NO_x môžu vznikať z dusíkatých zložiek prítomných v rude alebo ako termické NO_x. Významnú redukciu možno dosiahnuť použitím kyslíkovo-palivových horákov.

Odpadové plyny vznikajúce pri tavení obsahujú rôzne koncentrácie TZL. Tie obsahujú 40 – 80 % olova. Na ich zníženie sa používajú textilné filtre. Zachytený úlet sa spracúva v šachtovej peci.

Zlúčeniny TOC a CO môžu vznikať počas sušenia v závislosti od suroviny a paliva použitého na sušenie. Najvýznamnejším zdrojom TOC a CO je redukčná etapa procesu tavenia, najmä ak sú vo vsádzke prítomné plasty. Najbežnejšou technikou na zníženie emisií týchto látok je dospalovací horák.

Organické zložky v odpadových plynch z taviacej pece z procesu Varta sa oxidujú v dospalovacom horáku, následne sa chladia a filtrujú v textilnom filtri. Prach z filtrov sa vracia späť do pece. V spoločnosti Kovohutě Příbram nástupníká, a. s., (Česká republika) odpadové plyny z tavenia prechádzajú cez tri dohorievacie komory, v ktorých sa udržiava teplota viac ako 850 °C. Plyny sa potom chladia zmiešaním s plynmi odčerpanými z odpichu trosky a výpustu olova, ktoré sú relatívne chladné. Ochladené plyny s teplotou okolo 170 °C prechádzajú cez tri textilné filtre. Zachytený obsah filtrov sa recykluje.

V niektorých procesoch môžu v spalovacích zónach vznikať PCDD/F, najmä vtedy, ak druhotný materiál obsahuje vo vsádzke plastové časti s organicky viazaným chlóróm. Na znižovanie emisií TOC, CO a PCDD/F je možné použiť techniku dospalovania. Odpadové plyny sa v spalovacej komore miešajú s kyslíkom pri vysokých teplotách (nad 850 °C) a pri dostatočne dlhej dobe zdržania. Plyny sa následne prudko ochladia (na teplotu nižšiu ako 250 °C), aby sa zabránilo opätovnej tvorbe PCDD/F. Nakoniec sa plyny čistia v textilnom filtri. Odpadové plyny môžu byť pred vstupom predhriate v regeneračnom tepelnom oxidačnom zariadení (RTO). Plyny sa pred vstupom do spalovacej

komory zahrievajú prechodom cez keramické lôžko, ktoré bolo predhriate prúdom plynu opúšťajúcim spaľovaciu komoru. Znižuje sa tak spotreba paliva v horákoch.

2.3.4. Najlepšie dostupné techniky (BAT) na znižovanie emisií z výroby olova

Najlepšie dostupné techniky (BAT) sú ustanovené vo Vykonávacom rozhodnutí Komisie č. 2016/1032 z 13. júna 2016, ktorým sa podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ stanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pre odvetvie výroby neželezných kovov. Prehľad vybraných najlepších dostupných techník (BAT) na výrobu olova (kapitola 1.4):

- na zníženie emisií TZL a kovov do ovzdušia z prípravy surovín (napr. z príjmu, manipulácie, skladovania, miešania, sušenia, drvenia) v primárnej a sekundárnej výrobe olova sa má používať textilný filter,
- na zníženie emisií TZL a kovov do ovzdušia zo zavážania pece, tavenia a odpichovania v primárnej a sekundárnej výrobe olova sa má používať textilný filter,
- na zníženie emisií TZL a kovov do ovzdušia z pretavovania, rafinácie a odlievania v primárnej a sekundárnej výrobe olova sa má teplota kúpeľa taveniny udržiavať na najnižšej úrovni podľa fázy procesu v kombinácii s textilným filtrom,
- na zníženie emisií organických zlúčenín do ovzdušia zo sušenia a tavenia surovín v sekundárnej výrobe olova sa má používať jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. výber a zavážka surovín podľa použitej pece a techník znižovania emisií,
 2. optimalizácia podmienok spaľovania,
 3. prídavný horák alebo regeneračné tepelné oxidačné zariadenie,
- na zníženie emisií PCDD/F do ovzdušia z tavenia druhotných surovín olova sa má používať jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. výber a zavážka surovín podľa použitej pece a techník znižovania emisií,
 2. používanie systémov zavážania pece v prípade polouzavretej pece s cieľom pridávať malé množstvá surovín,
 3. prídavný horák alebo regeneračné tepelné oxidačné zariadenie,
 4. používanie efektívneho systému na zachytávanie TZL,
 5. vháňanie kyslíka v hornej časti pece,
 6. optimalizácia podmienok spaľovania na zníženie emisií organických zlúčenín,
- na zabránenie vzniku alebo na zníženie emisií SO_2 do ovzdušia (iných, ako sú emisie smerujúce do zariadenia na kyselinu sírovú alebo do zariadenia na kvapalný SO_2) zo zavážania pece, tavenia a odpichovania v primárnej a sekundárnej výrobe olova sa má používať jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. lúhovanie surovín obsahujúcich síru vo forme sulfátu v alkalickom roztoku (NaOH , Na_2CO_3),
 2. suchá alebo polosuchá práčka,
 3. mokrá práčka,
 4. fixácia síry vo fáze tavenia (dosiahne sa pridaním železa a uhličitanu sodného do taviarní, ktoré reagujú so sírou nachádzajúcou sa v surovinách za vzniku trosky $\text{Na}_2\text{S-FeS}$).

2.4. Výroba zinku (Zn)

2.4.1. Vlastnosti, použitie a produkcia zinku

Zinok je striebrobiely, pomerne mäkký kov. Bod topenia je 419 °C, bod varu 907 °C, hustota 7,14 kg·dm⁻³, tvrdosť na Mohsovej stupnici 2,5. Na povrchu sa pokrýva jemnou vrstvičkou oxidačných produktov. Pri bežnej teplote je pomerne krehký, pri vyšších teplotách (100 – 150 °C) sa stáva kujným a ťažným. Zinok sa rozpúšťa v zriedenej kyseline chlorovodíkovej a sírovej aj vo vodných roztokoch silných hydroxidov.

Používa sa na pozinkovanie železných plechov, rúr, drôtov, na výrobu mosadzí a zinkovej bieloby, uplatňuje sa v zinkografii, elektrotechnike, hutníctve a inde. Používa sa tiež vo farmaceutickom, v stavebnom priemysle a vo výrobe batérií.

2.4.2. Technológie výroby zinku

Suroviny

Primárne zdroje: koncentráty sulfidových rúd, sfaleritu ZnS a polymetalického Zn-Pb koncentrátu s obsahom Zn 40 – 60 %. V koncentrátoch sa vyskytujú aj iné sprievodné sulfidy, ako sú sulfidy Pb, Cu, Cd, Fe, Ag, ale aj stopové prvky germánia (Ge) a india (In). Rudy oxidické (zinkit ZnO, franklinit (Zn,Mn)Fe₃O₄ a karbonátové (kalamín ZnCO₃)) majú druhotný význam.

Technológie výroby zinku z primárnych surovín

Na výrobu Zn z rúd a koncentrátov rúd sa využívajú procesy :

- *pyrometalurgické,*
- *hydrometalurgické.*

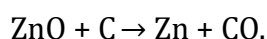
Pri oboch spôsoboch sa Zn v rude (ZnS) najprv transformuje na oxid (ZnO) pražením rudných koncentrátov. Pri pyrometalurgickom procese sa Zn zo ZnO získa redukciami. Pri hydrometalurgickom procese sa ZnO vylúhuje roztokom H₂SO₄ a z roztoku sa zinok vylučuje elektrolyticky.

Spôsob praženia a zariadenia sa líšia podľa typu následného spracovania praženca. Pyrometalurgická výroba Zn prebieha v šachtových peciach vyžaduje praženec v kusovej forme. Praženie sa preto prevádza na Dwight-Lloydových aglomeračných pásoch. Okrem rudy sa pridávajú aj sekundárne materiály s obsahom Zn. Teplota praženia sa pohybuje nad 1 000 °C. Praženie pre hydrometalurgické spracovanie sa prevádza vo fluidných reaktoroch. Dôvodom je potreba získať čo najjemnejší produkt, ktorý sa potom ľahko lúhuje. Dôležité je tiež čo najviac potlačiť vznik feritov, preto používané teploty dosahujú maximálne 950 °C.

Pyrometalurgický spôsob výroby zinku

Pri pyrometalurgickej ceste sa praženec ZnO spracuje tavením s redukovačom na kovový Zn, z ktorého sa rafináciou získa čistý Zn. Stručný opis jednotlivých krokov je nasledovný:

1. **Tavenie oxidu zinočnatého ZnO s redukovačom – uhlíkom.** Redukčné tavenie prebieha pri teplotách 1 100 – 1 300 °C. Pretože teplota varu zinku je 906 °C, redukciami sa získavajú pary Zn, ktoré sa v kondenzátoroch menia na tekutý zinok (skondenzujú). Redukcia prebieha podľa reakcie



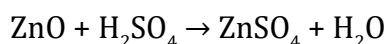
Táto operácia sa robí v hermeticky uzavretej šachtovej peci typu Imperial smelting furnace (IS pec). Pri klasickej šachtovej peci majú plyny opúšťajúce pec teplotu cca 200 °C. IS pec však vyžaduje, aby táto teplota bola 1 000 °C. Vsádzka, tvorená aglomerátom (ruda + tavivo) a koksom predhriatym na asi 800 °C, sa do pece dávkuje cez dvojité zvonové uzávery, čím sa zabezpečí hermetické uzavretie sadzobne. Predhriaty (600 – 800 °C) je aj vzduch fúkaný do pece. Pary Zn odchádzajú vrchom pece. Zo spodnej časti pece vyteká olovo zo vsádzky spolu s ďalšími kovmi (As, Cu, Sb, Fe) a troska.

- Kondenzácia zinkových pár.** Plyny a pary Zn sa kondenzujú pomocou olova, ktoré sa miešadlami rozstrekuje do kondenzačného priestoru. V kondenzátore sa udržiava teplota 550 °C. Z kondenzátora sa olovo, v ktorom je rozpustený skondenzovaný zinok, dopravuje čerpadlom cez žlab chladený vodou do rozdeľovacej vane. Ochladením na 440 °C klesne rozpustnosť Zn v Pb, a tak sa v rozdeľovacej vani vytvoria dve vrstvy. Vrstva Zn sa odčerpáva na rafináciu a vrstva Pb sa vracia späť do kondenzátora.
- Rafinácia zinku.** Vyrobený Zn obsahuje prímеси (2 % Pb, 0,2 % Fe a 0,2 % Cd) a v tejto kvalite je na mnohé účely nevyhovujúci. Preto sa ďalej rafinuje. Využívajú sa pritom rozdielne teploty varu jednotlivých kovov (Cd 767 °C, Zn 906 °C, Pb 1 755 °C, Cu 2 360 °C, Fe 3 255 °C). Rafinuje sa vo vysokoteplotnej destilačnej kolóne. Rafináciou sa získa Zn s čistotou 99,99 %.
- Pretavovanie a legovanie zinku.** Pretavovanie a legovanie prebieha v nepriamo vyhrievaných kelímkových alebo indukčných peciach, pričom sa stále kontroluje teplota, aby sa zaistilo, či nedochádza k vyparovaniu zinku. Teplota nesmie prekročiť 450 °C. Ako palivo sa používa zemný plyn alebo vykurovací olej. Ak sa zliatiny vyrábajú zo znečistených surovín, pridáva sa troskotvorná prísada, aby absorbovala prítomné nečistoty. Troskotvorná prísada obsahuje chlorid zinočnatý, chlorid horečnatý a fluórokremičitan sodný.
- Odlievanie zinku.** Zinok sa odlieva do blokov, ingotov alebo tyčí, z ktorých sa potom vyrábajú drôty. Podrobnejší opis procesu odlievania je uvedený v kapitole 2.4.2.

Hydrometalurgická výroba zinku

Hydrometalurgicky sa získava 80 % svetovej produkcie zinku. Takto sa spracovávajú rudy alebo praženec, ktoré obsahujú ZnO. Podstatou je rozpúšťanie suroviny v roztoku H_2SO_4 a izolácia Zn z roztoku elektrolyticky. Výhodou mokrého spôsobu je získanie veľmi čistého zinku (99,99 %), ktorý sa nemusí ďalej rafinovať. Stručný opis jednotlivých krokov:

- Vylúhovanie praženca.** ZnO sa rozpúšťa v zriedenej H_2SO_4 za vzniku roztoku $ZnSO_4$.



Praženec obsahuje aj sprievodné oxidy a sulfidy iných kovov (Fe, Cu, Cd, As, Sb, Co). Tieto sa čiastočne rozpúšťajú v zriedenej H_2SO_4 . Potom vzniknutý roztok obsahuje okrem hlavnej zložky $ZnSO_4$ aj soli kovov (Fe, Cu, Cd, As, Sb, Co), ktoré je potrebné z roztoku odstrániť, aby neinterferovali pri elektrolyze. Železo sa odstraňuje z roztoku zrážaním jarozitovým alebo goethitovým procesom s následnou filtráciou vzniknutej zrazeniny. Po odstránení železa zostávajú vo výluhu ďalšie nečistoty, ktoré majú nepriaznivý vplyv na elektrolytické vylučovanie Zn. Výluh sa preto ďalej čistí cementáciou s použitím zinkového prachu. Cementácia je dvojestupňová. V prvom stupni sa odstraňujú Cd a Cu, v druhom stupni sa odstraňujú Ni a Co použitím zrážacieho činidla organickej zlučiny Sb.

- Elektrolytické zrážanie zinku.** Z vyčisteného roztoku $ZnSO_4$ sa Zn získa elektrolyzou. Elektrolyzér je tvorený inertnými olovenými anódami (Pb + 1 % Ag) a hliníkovými katódami. Na katódach sa ukladá zinok, na anódach sa tvorí kyslík. Katódy sa vyberajú z kúpeľa po 24 – 48 h, zinok

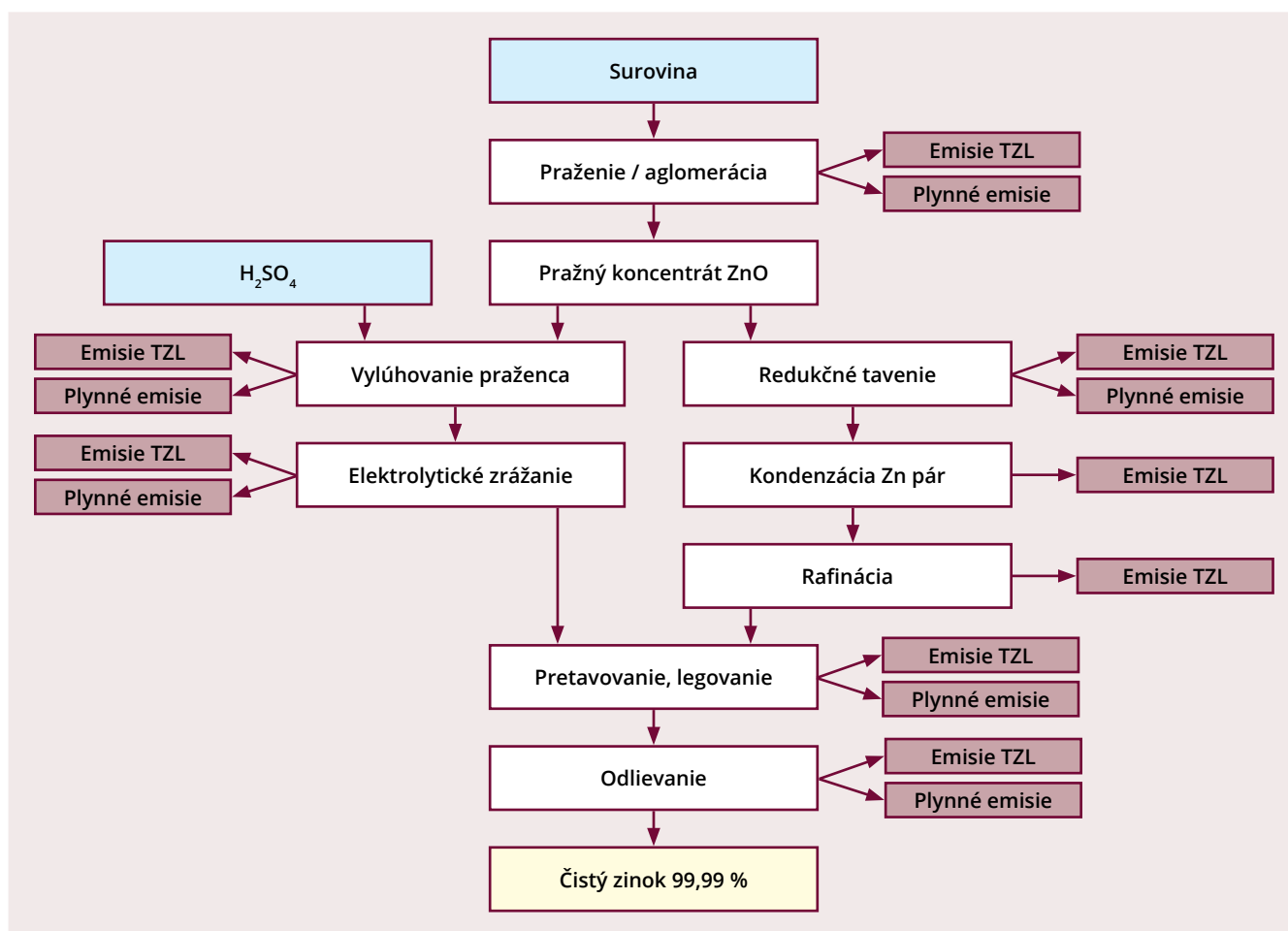


Schéma 9: Výroba zinku z primárnych surovín

sa oddelí v podobe tenkého povlaku. Katódy sa očistia a vložia späť do vane. Zinkové povlaky sa najčastejšie pretavujú v indukčných elektrických peciach. Pretavený zinok sa odlieva do platní alebo blokov. Čistota elektrolytického zinku po pretavení je 99,97 – 99,99 %.

Technológie výroby zinku zo sekundárnych surovín

Približne 30 % ročnej produkcie Zn v Európe pochádza z druhotných surovín. Zdrojmi druhotných surovín sú:

- prach z výroby medených zliatin,
- zvyšky z tlakového odlievania,
- popol a škvara z galvanizačného priemyslu,
- staré strešné krytiny,
- neželezné frakcie zo starých automobilov,
- úlety z procesu výroby ocele,
- zvyšky po chemickom použití zinku.

Technológia získania zinku závisí od formy, koncentrácie zinku a od stupňa kontaminácie. Používajú sa fyzikálne separácie, tavenie a ďalšie vysokoteplotné spracovateľské technológie. Podrobnosti o postupe sú väčšinou výrobným tajomstvom spracovateľskej spoločnosti. Jedným zo spôsobov spracovania zinkových odpadov je tzv. Waelz proces, ktorý bol pôvodne vyvinutý na spracovanie zinkových rúd s nízkym obsahom kovov.

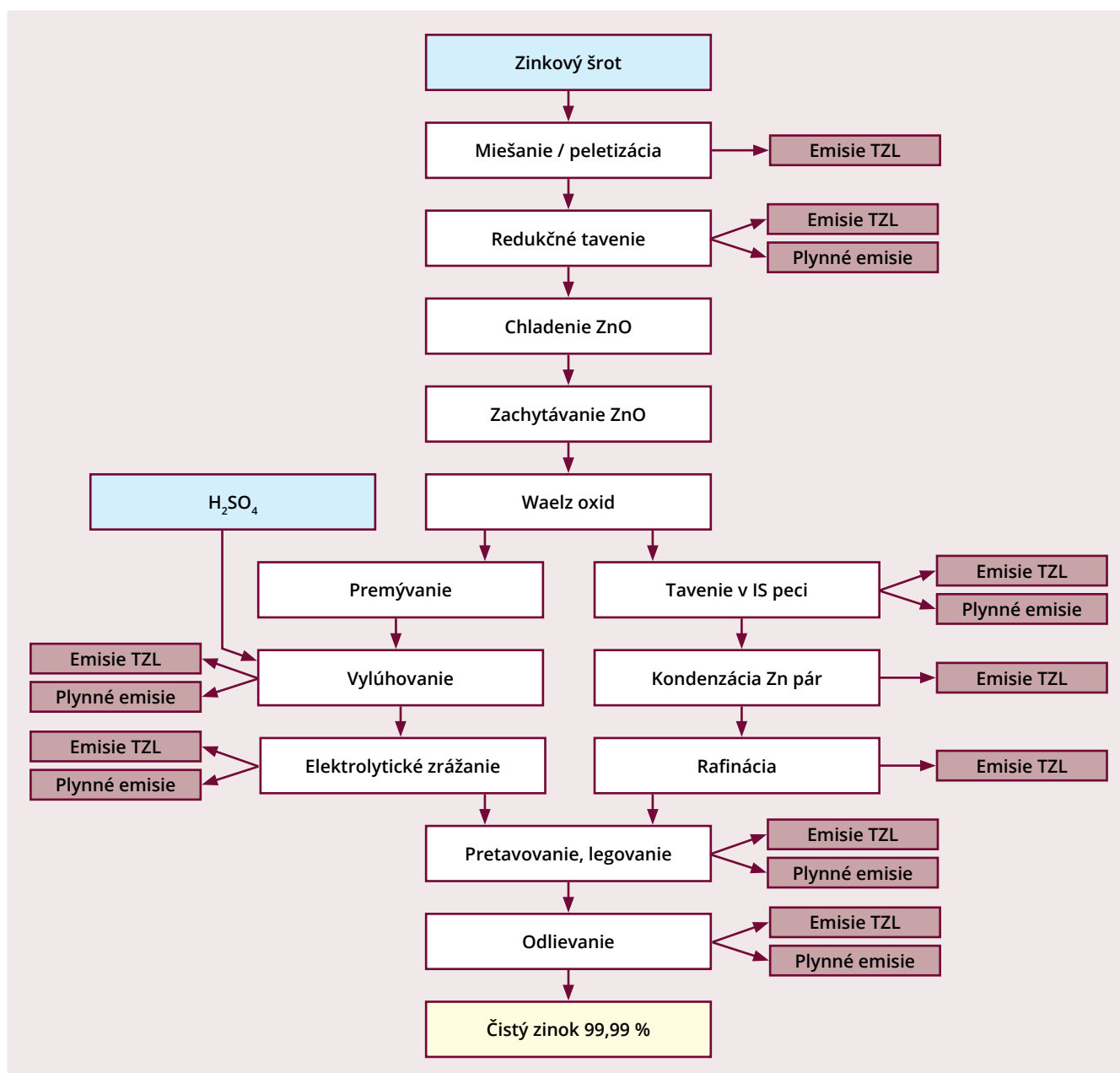


Schéma 10: Výroba zinku zo sekundárnych surovín Waelzovým spôsobom

Vstupný materiál sa mieša s koksom a troskotvornými prísadami a vo forme peliet sa dávkuje do rotačnej pece. Pec môže byť vykurovaná zemným plynom alebo vykurovacím olejom. Pracovná teplota v peci je okolo 1 200 °C. Vsádzka v peci je najskôr vysušená a potom ďalej zohrievaná protismerným prúdom horúceho vzduchu a kontaktom so žiaruvzdornou výmurovkou pece. V závislosti od sklonu, dĺžky a rýchlosti otáčania pece zotrúva materiál v peci priemerne okolo 4 – 6 hodín. Reakčná zóna je uprostred pece. V silne redukčnej atmosfére dochádza k redukcii kovov z ich zlúčenín vo vsádzke. Pri teplotách 1 100 – 1 200 °C sa Zn, Pb, chloridy a alkalické kovy odparujú a odchádzajú s pecnými plynmi. V plynenej fáze sa Zn v dôsledku reakcie s vháňaným vzduchom oxiduje na ZnO. Zmes plynných oxidov kovov je odsávaná do systému spracovania plynov.

ZnO je spolu s ďalšími vzniknutými oxidmi schladený vzduchom a zachytáva sa v textilných filtroch. Výsledným produktom procesu je tzv. *Waelz oxid*, ktorý obsahuje 44 – 65 % Zn a 2 – 15 % Pb.

Waelz oxid je spracovaný pyrometalurgicky v IS peciach alebo sa spracúva hydrometalurgicky. Dvojfázovým premývaním s použitím uhličitanu sodného v prvej fáze a vody v druhej fáze sa odstráni

chloridy, fluoridy, sodík, draslík a síra. Vyčistený produkt je použitý ako vsádzka v procese elektrolyzy.

2.4.3. Environmentálne vplyvy výroby zinku

Medzi hlavné zdroje emisií patria tieto procesy:

Praženie, aglomerácia, tavenie: TZL, TOC, NO_x, SO₂, kovy, PCDD/F.

Kondenzácia: TZL, kovy.

Rafinácia: TZL, kovy.

Vylúhovanie: TZL, kovy, SO₂.

Elektrolýza: TZL, kovy, SO₂ (kyselinová hmla).

Pretavovanie, legovanie, odlievanie: TZL, NO_x, CO, SO₂, HCl, HF, fluoridy, kovy, PCDD/F.

Hlavnými zdrojmi fugitívnych emisií sú:

- skladovanie a manipulácia s koncentrátmi,
- emisie z praženia a tavenia,
- emisie z vylúhovania praženca,
- emisie z elektrolyzy,
- emisie z pretavovania a odlievania.

Oxid siričitý SO₂ z procesov spekania, praženia a tavenia sa konvertuje na oxid sírový SO₃ a využíva sa na výrobu kyseliny sírovej.

Počas elektrolyzy dochádza k úniku fugitívnych emisií zriedenej H₂SO₄ a ZnSO₄ do priestoru haly. Emisie sa vyskytujú vo forme aerosólu, preto môže byť na ich zníženie použitá technika ako pri TZL (textilný filter), alebo sa v elektrolyzéroch použijú plastové tesnenia a peniace prostriedky.

Zdrojom emisií NO_x sú praženie, tavenie a odlievanie. NO_x môžu vznikať z dusíkatých zložiek prítomných v rude alebo ako termické NO_x. Významnú redukciu možno dosiahnuť použitím kyslíkovo-palivových horákov.

Kovy sú viazané na TZL. Približne 50 % z nich tvorí zinok. Na zníženie emisií TZL a kovov z jednotlivých procesov sa používa textilný filter.

PCDD/F môžu vznikať najmä vtedy, ak druhotný materiál obsahuje plastové časti.

Na zníženie emisií PCDD/F do ovzdušia sa používa dodatočné spaľovanie.

Použitie troskotvornej prísady pri pretavovaní môže spôsobiť emisie HCl, HF a fluoridov. Použitá technika: suchá alebo mokrá práčka.

2.4.4. Najlepšie dostupné techniky (BAT) na znížovanie emisií

Najlepšie dostupné techniky (BAT) sú ustanovené vo Vykonávacom rozhodnutí Komisie č. 2016/1032 z 13. júna 2016, ktorým sa podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ stanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pre odvetvie výroby neželezných kovov. Prehľad vybraných najlepších dostupných techník (BAT) na výrobu zinku (kapitola 1.5):

Hydrometalurgická výroba zinku

- na zníženie fugitívnych emisií TZL z prípravy vsádzky do pražiackej pece a zo samotného zavážania pece sa má používať jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. vlhká vsádzka,
 2. zariadenie pre úplne zakrytý proces napojené na systém znižovania emisií,
- na zníženie fugitívnych emisií TZL zo spracovania praženca sa má používať jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. vykonávanie operácií s podtlakom,
 2. zariadenie pre úplne zakrytý proces napojené na systém znižovania emisií,
- na zníženie fugitívnych emisií z elektrolytickej výroby kovov sa majú v elektrolyzéroch používať prísady, najmä peniace prostriedky,
- na zníženie emisií TZL a kovov do ovzdušia z manipulácie a skladovania surovín, zavážania pražiackej pece a spracovania praženca sa má používať textilný filter.

Pyrometalurgická výroba zinku

- na zníženie emisií TZL a kovov do ovzdušia z pyrometalurgickej výroby zinku sa má používať textilný filter,
- na zníženie emisií SO₂ (iných, ako sú emisie smerujúce do zariadenia na kyselinu sírovú) z pyrometalurgickej výroby zinku sa má používať metóda mokrého odsírenia.

Sekundárna výroba zinku

- na zníženie emisií TZL a kovov do ovzdušia z tavenia sa má používať textilný filter,
- na zníženie emisií organických zlúčenín (TOC, PCDD/F) do ovzdušia z tavenia sa má používať jedna z týchto techník alebo ich kombinácia:
 1. vstrekovanie adsorbentu (aktívne uhlie alebo lignitový koks) s následným použitím textilného filtra alebo elektrostatického odľučovača,
 2. tepelné oxidačné zariadenie,
 3. regeneračné tepelné oxidačné zariadenie,
- na zníženie emisií HCl a HF do ovzdušia z pretavovania sa má používať jedna z týchto techník:
 1. vstrekovanie adsorbentu s následným použitím textilného filtra,
 2. mokrá práčka,
- na zníženie emisií TZL a kovov z pretavovania, legovania a odlievania zinkových ingotov sa má používať textilný filter,
- na zníženie fugitívnych emisií TZL z tavenia, legovania a odlievania zinkových ingotov sa má používať zariadenie s podtlakom.

3. VÝROBA ZLIATIN

Informácie uvedené v tejto kapitole sa týkajú činností uvedených v prílohe č. 1 zákona č. 39/2013 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia v znení neskorších predpisov, konkrétne:

2.4 Zlievarne železných kovov s výrobnou kapacitou väčšou ako 20 t za deň,

2.5 Spracovanie neželezných kovov:

b) tavenie vrátane zlievania neželezných vrátane zhodnotených produktov a prevádzkovanie zlievarne neželezných kovov, s kapacitou tavenia väčšou ako 4 t za deň pre olovo a kadmium alebo 20 t za deň pre ostatné kovy.

3.1. Vlastnosti, použitie a produkcia

V zlievarňach sa tavia železné kovy, neželezné kovy a zliatiny. Pretvárajú ich na výrobok s konečným tvarom, a to odlievaním roztaveného kovu a jeho stuhnutím vo forme. Odliatky sú väčšinou polotovary, ktoré vyžadujú ďalšiu úpravu alebo montáž, aby vznikol konečný výrobok. Odliatky sa využívajú najmä v automobilovom priemysle (50 % produkcie), všeobecnom strojárstve (30 % produkcie) a v stavebnom priemysle (10 % produkcie).

3.2. Technológia výroby

Zlievarenský postup možno rozdeliť do týchto hlavných činností:

- tavenie a spracovanie taveniny – taviareň,
- príprava foriem a jadier – formovňa,
- odlievanie tekutého kovu do foriem, chladenie a vytĺkanie odliatku,
- konečná úprava surového odliatku.

V závislosti od typu kovu, veľkosti série a typu výrobku sa používajú rôzne postupy. Hlavné rozdelenie je založené na type kovu (železný alebo neželezný) a na používanom type foriem (jednorazové alebo trvalé formy). Je možné použiť akúkoľvek kombináciu. Zlievarne železných kovov používajú vo veľkej miere jednorazové formy (formovanie do piesku) a zlievarne neželezných kovov (Al, Mg, Cu, Zn, Pb) používajú trvalé formy. V rámci každej z týchto základných možností postupov existujú rôzne technológie podľa typu pece, systému výroby foriem a jadier, podľa používaného systému odlievania a konečnej úpravy.

Hlavnými surovinami sú kovové ingoty, železný šrot a piesok. Zlievarne neželezných kovov tavia iba interný vratný materiál a ingoty. Zlievarne železných kovov používajú ako vsádzkový materiál surové železo, triedený železný a ocelový šrot a interný vratný materiál. Stručný opis jednotlivých krokov:

3.2.1. Príprava vsádzky

Kovová vsádzka do taviacej pece je starostlivo vybraná a odvážená, aby bolo zabezpečené správne zloženie roztaveného kovu.

Do vsádzky sa môžu pridávať legujúce prvky, ako sú ferozliatiny (FeSi, FeMn, FeCr) alebo čisté kovy (Cu, Cr, Ni). Väčšina prvkov sa pridáva až do roztaveného kovu, aby sa zabránilo stratám kovov oxidáciou. Operácie prípravy vsádzkových surovín sú:

- delenie rezaním, strihaním, lámaním,
- briketácia drobných materiálov,
- zbavovanie odpadov zvyškov olejov a vlhkosti,
- predhrievanie vsádzky.

3.2.2. Tavenie a úprava kovu

Je jednou z rozhodujúcich operácií, pretože od správneho uskutočnenia tavenia závisí akosť konečných výrobkov. Taviace zariadenia, typy a veľkosti agregátov sa volia podľa týchto hľadísk: druh tavených kovov a zliatin, charakter používaných surovín, potrebné množstvá taveniny za jednotku času, požiadavky na akosť taveniny, spôsob práce (kontinuálna alebo prerušovaná prevádzka), druh použitých palív, požiadavky na spôsob a rozsah rafinácie tavenín atď.

V zlievarňach železných kovov sa vsádzka zvyčajne taví v kuplových peciach alebo v elektrických indukčných peciach.

Oceľ sa taví v elektrických oblúčkových a indukčných peciach.

Taviaca pec, ktorá sa používa na tavenie neželezných kovov, je závislá od veľkosti zlievarne. Tavenie sa vykonáva v maloobjemových peciach, z ktorých je najvhodnejšia tégliková pec.

Prakticky každá tavenina obsahuje okrem základných kovových zložiek aj ďalšie prvky (kovové aj nekovové), nekovové zlúčeniny (oxidy, sulfidy, karbidy) a plyny (vodík, kyslík dusík) ako nečistoty. Aby bola garantovaná dobrá akosť odliatku, potrebné sú ďalšie úpravy na odstránenie nečistôt.

Úprava ocele zahŕňa dezoxidáciu, ktorá sa vykonáva pomocou prvkov, ktoré majú väčšiu afinitu ku kyslíku ako rafinovaný kov. Ako možné dezoxidanty prichádzajú do úvahy kremík, vápnik, titán, zirkón. Najúčinnější a najpoužívanejší je však hliník. Pridáva sa vo forme tyčiek alebo drôtov. Vzniknutý oxid hliníka je v tavenine nerozpustný a mieša sa s troskou.

Úprava liatiny zahŕňa nasledujúce operácie:

Legovanie – pridávanie legujúcich prísad, aby sa dosiahlo predpísané chemické zloženie. Legovanie sa vykonáva pri týchto prvkoch: C, Si, Mn, S a P. Ak má mať liatina špeciálne vlastnosti, pridávajú sa špecifické prvky od hliníka až po zirkón.

Homogenizácia – pridávanie legujúcich prvkov môže byť príčinou nečistôt, ako sú oxidy, sulfidy alebo karbidy. Kov sa pri homogenizácii zahrieva na teplotu 1 480 – 1 500 °C.

Odsírenie liatiny z kuplovej pece – aplikuje sa plynný dusík alebo argón s práškovým CaC_2 . Pri kontakte s tekutým kovom sa tvorí CaS, ktorý prechádza do trosky.

Nodularizácia liatiny – pridaním Mg do roztaveného kovu sa získa tvárna liatina.

Očkovanie taveniny – aby sa dosiahla požadovaná kryštalická štruktúra, pred odlietím sa vykonáva očkovanie taveniny. Na očkovanie sa používa zliatina FeSi. Očkovadlo často obsahuje Ca, Al a vzácne prvky.

Úprava neželezných kovov zahŕňa napr. odplynenie taveniny, modifikáciu zrna, pridávanie tavidiel, dezoxidáciu atď.

3.2.3. Výroba foriem a jadier

Výroba pozostáva z výroby formy, do ktorej sa bude nalievať roztavený kov. Formy možno rozdeliť do dvoch skupín:

Formy na jedno použitie (jednorazové) sa vyrábajú zo zrnitého materiálu, väčšinou z ostriva spojeného chemicky alebo ílom. Po odliatí sa forma zničí a formovací materiál sa deponuje alebo sa upraví a čiastočne sa znovu použije na výrobu ďalších foriem.

Trvalé formy (na viacnásobné použitie) sú vyrobené z kovu. Používajú sa pri tlakovom, kokilovom a odstredivom odlievaní.

Formy sa vyrábajú ručne alebo strojovo striasaním, lisovaním, vibráciami a pod. Keď má forma dostatočnú pevnosť, je uvoľnená z modelu, ktorý je opätovne použitý na výrobu novej formy.

Jadrá sa vyrábajú rovnakým postupom, ale malé jadrá a jadrá strednej veľkosti sa vyrábajú fúkaním alebo nastreľovaním do drevených, plastových alebo kovových jadrovníkov.

Modely kovových foriem a kokíl vyrábajú externí dodávatelia.

Surovinami na výrobu jednorazových foriem a jadier sú žiaruvzdorné ostrivá a spojivá. Najbežnejším typom ostriva je kremičitý piesok. Ako ostrivá sa ďalej používajú chromit, zirkónové ostrivo a olivínové ostrivo.

Spojivá môžu byť anorganického pôvodu (bentonit, vodné sklo, cement, oxid železa) alebo organického pôvodu (živice, škrob, dextrín). Živice sú niekoľkozložkové zmesi, ktoré sa miešajú s ostrivom, až pokiaľ nie je ostrivo pokryté tenkým filmom. Po zmiešaní sa začína vytvrdzovanie, viazanie zrn piesku a tvorba formy.

Výroba surových foriem s použitím bentonitu je najbežnejším spôsobom výroby foriem. Formovacia zmes je tvorená z cca 85 – 95 % kremenného ostriva, 5 – 10 % bentonitového ílu, 3 – 9 % uhlíkatých materiálov (práškové uhlie, kukuričný škrob) a 2 – 5 % vody. Íl a voda pôsobia ako spojivo, ktoré drží zrná ostriva pohromade. Keď sa roztavený kov odlieva do formy, uhlíkaté materiály horia, vytvárajú redukčnú atmosféru a zabraňujú oxidácii kovu počas jeho tuhnutia.

Formovanie prebieha vo formovacom stroji. Formovacia zmes sa zhutňuje a následne sa spevnená formovacia zmes oddelí od modelu.

Jadrá sa vyrábajú metódou chemicky vytvrdených zmesí. Vyrábajú sa z kremenného piesku a účinných chemických spojív. Ostrivo sa spolu so spojivom umiestni do jadrovníka, kde sa spevní do požadovaného tvaru. Vytvrdzovanie zmesi prebieha chemickou reakciou, katalytickou reakciou, prípadne teplom.

Najpoužívanejšou metódou výroby jadier je metóda Cold-box. Formovacia zmes s fenol-uretánovým spojivom je zhutnená v nevyhrievanom jadrovníku a následne je prefúknutá parami katalyzátora, čím nastáva okamžité vytvrdenie zmesi v jadrovníku. Ako katalyzátor sa používa terciálny amín, napr. trietylamin (TEA), dimetyletylamin (DMEA) a iné. Amín sa používa vo forme pary. Ako nosič plynu sa používa dusík alebo CO₂. Amín je katalyzátor a pri reakcii sa nespotrebuje. Po vytvrdení sa jadro preplachuje vzduchom, čím sa odstránia zvyšky katalyzátora.

3.2.4. Ďalšie operácie

Odlievanie je hlavnou činnosťou pri výrobe odliatkov. Na odlievanie sa používajú panvové pece. Dokončená forma je vyplnená tekutým kovom účinkom gravitačnej sily, odstredivej sily alebo tlaku. Po odliatí sa odliatok chladí, aby sa dosiahlo stuhnutie kovu. Následne je z formy odstránený vytĺkaním. Nasleduje riadené chladnutie odliatku a dokončovanie.

Dokončovanie zahŕňa rôzne kroky, napr.

- odstránenie vtokovej sústavy,
- čistenie povrchu (odstránenie zvyškov formovacej zmesi),
- odstránenie prebytočného kovu z povrchu odliatku,
- oprava chýb odliatku,
- príprava odliatku na dodatočné mechanické úpravy, montáž atď.

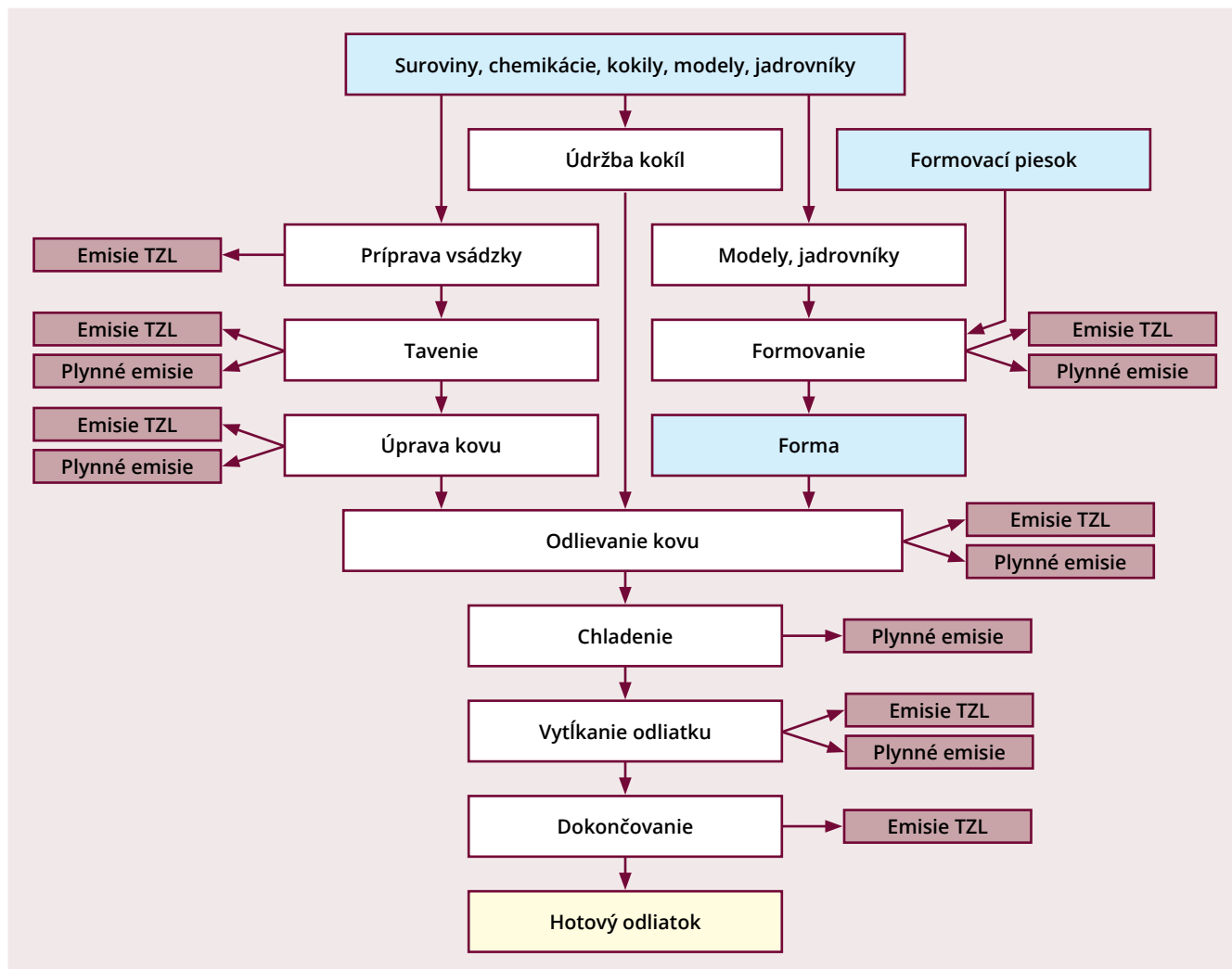


Schéma 11: Výroba odliatkov

3.3. Environmentálne vplyvy

Emisie znečisťujúcich látok sú v zlievarňach kľúčovým problémom životného prostredia. Hlavným problémom sú TZL, pretože sú emitované pri všetkých operáciách (tavenie, formovanie, odlievanie, dokončovanie). Vznikajú rôzne typy prachu s rôznym zložením. TZL môže obsahovať kov alebo oxidy kovov. Vyparovanie kovov pri vysokom tlaku pár môže prebiehať počas tavenia. Kovové častice sa tvoria taktiež počas brúsenia a pri dokončovacích operáciách.

Príprava vsádzky a tavenie

Emisie z *kuplových pecí*: TZL, TOC, CO, SO₂, NO_x, HF, kovy, PCDD/F.

TZL sa tvoria z drvenia surovín a lámania metalurgického koksu. TZL sa vytvárajú aj počas tavenia, a to abráziou vsádzky o výmurovku pece. Tretím zdrojom TZL je popol z koksu, ktorý sa nezachytil v troske. Nečistoty v šrote a jeho zloženie významne ovplyvňujú emisie z procesu. Odpadové plyny z pece obsahujú častice sadzí a oxidy ZnO, PbO atď. v prípade, keď sú tieto kovy obsiahnuté vo vsádzke alebo v železnom šrote, ak je tento galvanizovaný alebo natretý. Techniky znižovania emisií: textilný filter, mokrá práčka.

Spalovaním koksu vznikajú emisie TOC, NO_x, CO a SO₂. Techniky znižovania emisií: dodatočné spaľovanie (CO, TOC), mokrá práčka (SO₂, HF).

V kuplovej peci sa môže vyskytovať chlór z koksu. Koks je tiež zdrojom uhlíka. To môže viesť k tvorbe PCDD/F. Na znižovanie emisií PCDD/F sa používajú primárne a sekundárne techniky. Primárne techniky zahŕňajú napr. rýchle ochladzovanie plynov v rozmedzí teplôt 250 – 650 °C, tavenie čistého šrotu, sekundárne spaľovanie odpadových plynov atď.

Sekundárne techniky – čistenie spalín sa vykonáva pridávaním práškových materiálov (koks, aktívne uhlie alebo zeolit) do prúdu plynu a následným odlúčením TZL v textilnom filtri.

Emisie z *elektrických oblúkových pecí*: TZL, CO, NO_x, TOC, SO₂, HF, kovy, PCDD/F.

TZL vznikajú pri príprave vsádzky, tavení a úprave kovov. Počas dávkovania surovín z otvorenej pece unikajú TZL. Emisie TOC závisia od množstva nečistôt vo vsádzke. Pri zavážaní horúcej pece sa horľaviny (tuk, farba, olej) zapália a vznikajú TOC. Počas ohrevu vsádzky a tavenia sa vytvárajú oxidy kovov, ktorých množstvo sa výrazne zvyšuje počas oduhličovania. Pri tavení a rafinácii sa oxidáciou grafitu elektród a uhlíka v kove tvorí CO.

Ak sa do pece dávkuje znečistený šrot, ktorý obsahuje organické zlúčeniny alebo zlúčeniny chlóru, môžu sa tvoriť emisie PCDD/F.

Použité techniky: textilný filter (TZL, kovy), dodatočné spaľovanie (CO, TOC), mokrá práčka (SO₂, HF). Pri PCDD/F sa používajú rovnaké techniky ako pri kuplových peciach.

Fugitívne emisie TZL z pece je možné znížiť vhodným zakrytovaním pece a odsávaním plynov do textilného filtra.

Emisie z *elektrických indukčných pecí*: TZL, TOC, kovy, CO, NO_x, SO₂, PCDD/F.

Emisie závisia od čistoty a zloženia vsádzkového materiálu. Rozdeľujú sa do dvoch skupín:

- prvá skupina závisí od čistoty vsádzky, t. j. od prítomnosti hrdze, nečistôt, zlievarenského piesku, oleja, galvanizovaného alebo spájkovaného kovu;
- druhá skupina emisií vzniká chemickými reakciami pri vysokých teplotách pri úprave zloženia kovu alebo pri jeho udržiavaní.

Emisie TZL sú najvyššie pri vsádzaní a na začiatku taviaceho cyklu. Ak vsádzka obsahuje Zn, Pb alebo Cd, počas tavenia sa tvoria plyny s obsahom častíc uvedených kovov. Zavážanie zaolejovaného vratného materiálu do studenej pece spôsobuje na začiatku tavenia vznik TOC.

Použité techniky: textilný filter (TZL, kovy), dodatočné spaľovanie (CO, TOC).

Pri PCDD/F sa používajú rovnaké techniky ako pri kuplových peciach.

Výroba foriem a jadier

Pri výrobe foriem a jadier sa používa zmes ostriva, spojiva, rôzne prísady a v niektorých prípadoch nasleduje fáza ohrevu. Do ovzdušia sú emitované prchavé produkty reakcií a nadbytočné reagenty.

Pri výrobe foriem z bentonitovej zmesi unikajú TZL (čiasťčky kremeňa, spáleného ílu, nespálený uhoľný prach a popol).

Pri výrobe jadier metódou Cold-box môžu unikať do ovzdušia TZL, pary formaldehydu, fenolu, izokyanátu, organických rozpúšťadiel (benzén, toluén, xylén). Z dôvodu nízkeho tlaku pár sú emitované v malých množstvách. Najvýznamnejšie sú emisie amínov, ktoré majú nízky prah detekcie zápachu a môžu pôsobiť obťažujúco.

Na znižovanie emisií amínov z výroby jadier metódou Cold-box možno použiť nasledujúce techniky:

- adsorpcia na aktívnom uhlí,
- spaľovanie,
- chemické odlučovanie – odpadové plyny sú vháňané do kúpeľa. Amíny reagujú s kyselinou sírovou alebo kyselinou fosforečnou. Hodnota pH roztoku sa udržiava pod 3. Výhodnejšie je použiť chemickú práčku plynov s H_2SO_4 , ktorá umožňuje získať katalyzátor na opätovné použitie.

Na znižovanie emisií TZL z odpadových plynov sa používajú textilné filtre.

Odlievania, chladenie, vytĺkanie, dokončovanie

V procese odlievania kovov vznikajú emisie zo spaľovania zemného plynu (CO , NO_x) pri predhrievaní panvovej pece. Pri odlievaní kovu sú emitované zlúčeniny z tepelného rozkladu spojív, náterov foriem a jadier atď. (fenol, formaldehyd, monoizokyanáty, PAU, anilíny, naftalény, čpavok, CO , VOC). TZL sú tvorené sadzami z nedokonalého spaľovania uhlíka zo spojiva.

Tieto zlúčeniny sú emitované aj počas ochladzovania a vytĺkania, keďže ďalej prebieha proces tepelného rozkladu. Pri vytĺkaní foriem a jadier z odliatkov vzniká najviac TZL, pretože formy musia byť aspoň čiastočne rozdrvené.

Pri dokončovacích operáciách (mechanické čistenie, otryskávanie, brúsenie) vznikajú emisie TZL. Techniky znižovania emisií: textilný filter, mokrá práčka.

Emisie NO_x zo všetkých procesov je možné znížiť použitím kyslíkového horáka.

Emisie VOC/TOC zo všetkých procesov je možné znížiť adsorpciou na aktívnom uhlí, dodatočným spaľovaním alebo použitím biofiltra.

Fugitívne emisie

Potenciálne zdroje fugitívnych emisií:

- skladovacie plochy (dvory, skládky, haldy),
- premiestňovanie materiálov z jedného procesu do druhého,
- emisie z vytvrdzovania spojív pri príprave foriem a jadier, odlievania, vytĺkania,
- systémy dopravníkov na premiestňovanie materiálov,
- náhodné úniky.

Postupy na zníženie fugitívnych emisií:

- používanie uzavretých dopravníkov,
- utesnenie pecí,
- zakrytovanie procesov a odvádzanie odpadových plynov na čistenie,
- čistenie kolies dopravných prostriedkov a dopravných ciest,
- vysávanie formovní a jadrovní používajúcich pieskové formy,
- udržiavanie zatvorených vonkajších dverí.

4. HUTNÍCKA DRUHOVÝROBA

4.1. Vlastnosti, použitie a produkcia

Táto kapitola opisuje nasledujúce výrobné postupy používané v hutníckej druhovýrobe:

- valcovanie za tepla,
- valcovanie za studena,
- ťahanie drôtu.

Pri valcovaní za tepla sa menia veľkosť, tvar a metalurgické vlastnosti ocele opakovaným stláčaním taveniny horúceho kovu medzi elektricky poháňanými valcami pri teplotách od 1 050 do 1 300 °C. Získané produkty sa podľa svojho tvaru rozdeľujú na dva základné typy: ploché výrobky a dlhé výrobky.

Pri valcovaní za studena sa menia vlastnosti výrobkov valcovaných za tepla, napríklad hrúbka, mechanické a technologické vlastnosti stláčaním medzi valcami bez ohrievania na vstupe. Výrobnými sú hlavne pásy a plechy (s hrúbkou 0,16 – 3 mm) s konečnou vysokou povrchovou akosťou a presnými metalurgickými vlastnosťami pre použitie na výrobu vysoko špecifických výrobkov.

Ťahanie drôtu je technologický proces objemového tvárnenia, pri ktorom sa polotovar pretiahne otvorom menším, ako je rozmer polotovaru, čím sa zmenší plocha jeho prierezu pri súčasnom náraste jeho dĺžky. Otvor má kónický tvar a nazýva sa *prievlak*. Na vstupe je zvyčajne valcovaný drôt s priemerom 5,5 – 16 mm získaný vo zvitkoch v teplých valcovniach.

4.2. Technológia výroby

4.2.1. Valcovanie za tepla

Valcovne za tepla (schéma 12) sa zvyčajne skladajú z nasledujúcich stupňov: vstupná úprava, ohrev na valcovaciu teplotu, odstraňovanie okují, valcovanie (hrubé vrátane znižovania šírky, valcovanie na konečné rozmery a vlastnosti) a dokončovacie operácie. Vstupnými materiálmi sú ocelové polotovary vo forme bram, blokov alebo sochorov.

Vstupná úprava

Vstupy môžu mať povrchové defekty, ako napr. praskliny, prehyby alebo drážky. Aby sa pri valcovanom výrobku zaistil bezchybný povrch, je potrebná úprava povrchu valcovaného materiálu. Povrchové chyby sa odstraňujú nasledujúcimi spôsobmi:

Opalovaním – povrchové chyby sa odstraňujú pomocou kyslíkového plameňa. Na začiatku procesu sa plameň používa na rýchle roztavenie a oxidáciu povrchu ocele, v druhej fáze je privedený pod vysokým tlakom kyslík, ktorý vyfukuje usadeninu z povrchu.

Brúsením – využíva sa pri nehrdzavejúcej oceli a špeciálnych oceliach. Brúsenie sa vykonáva ručne alebo strojom v uzatvorených priestoroch, z ktorých sa prach odsáva a zachytáva.

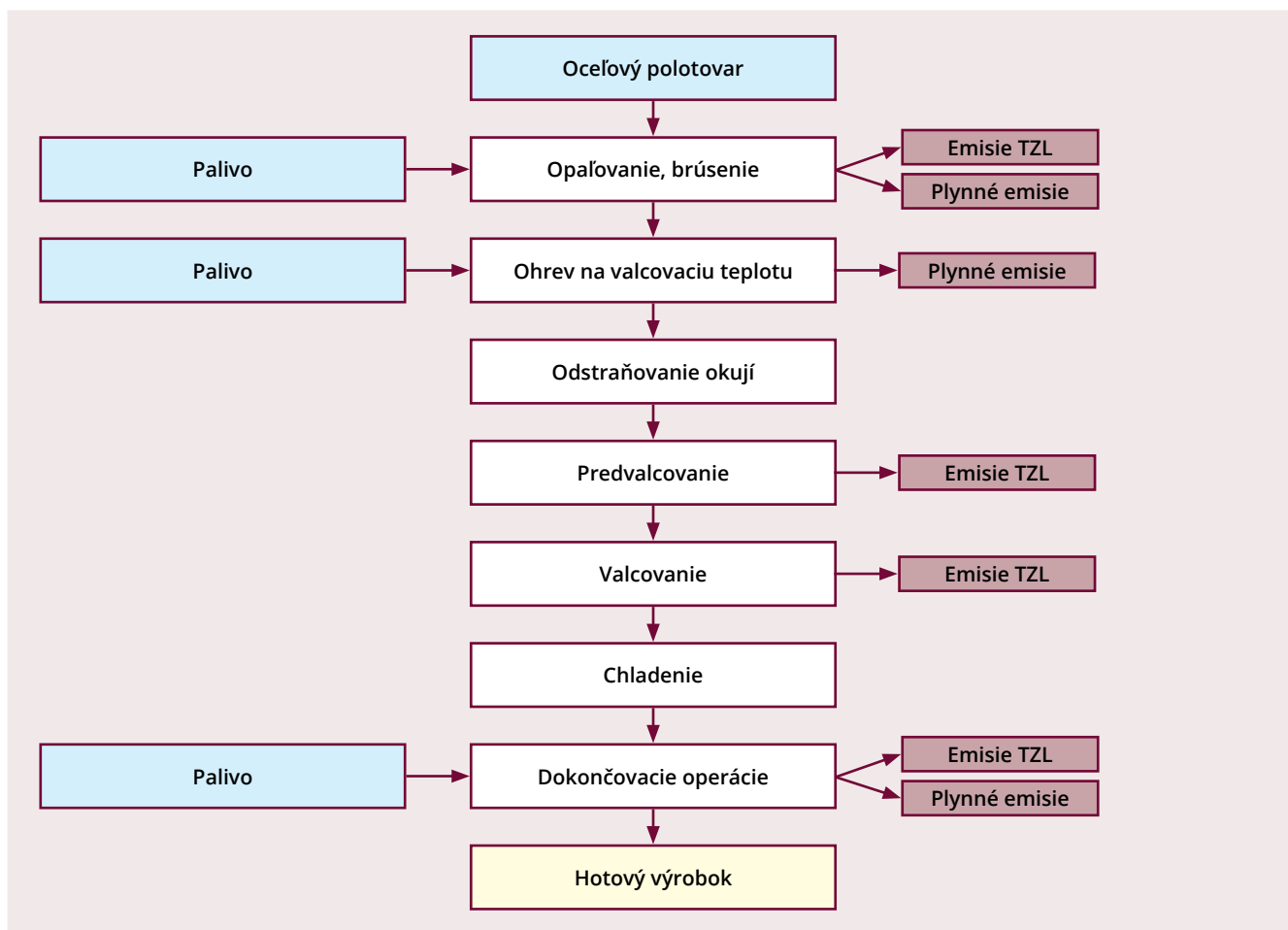


Schéma 12: Valcovanie za tepla

Ohrev materiálu

Vsádzka sa musí ohriať na vhodnú teplotu valcovania medzi 1 050 a 1 300 °C a musí sa zabezpečiť rovnomerné rozloženie teploty. V závislosti od vsádzky a procesu valcovania sa ohrev vykonáva v rôznych druhoch pecí (napr. komorových alebo nistejových peciach). Ako palivo sa používa vykurovací olej, zemný plyn, koksárenský alebo vysokopecný plyn.

Odstraňovanie okují

Vrstva okují je tvorená oxidmi železa, ktoré vznikajú počas ohrevu materiálu. Okuje sa musia odstrániť, aby neboli počas valcovania zatlačené do základného materiálu. Odstraňujú sa pôsobením vysokotlakovej vody. Voda s tlakom 120 – 250 bar sa aplikuje na povrch materiálu pomocou plochých trysiek.

Predvalcovanie

Používa sa zmenšenie šírky vsádzky, ktorá bude ďalej spracovaná na pás, drôt a profily.

Valcovanie

Valcovacia trať pri valcovaní pásov je tvorená rôznym počtom valcovacích stolíc. Počet stolíc závisí od akosti a hrúbky materiálu na vstupe, ako aj od požadovanej hrúbky dokončeného pásu. Vo valcovniach drôtov tvorí valcovací blok sústava horizontálnych a vertikálnych valcov.

Chladienie

Chladienie zaisťuje materiálu potrebné mechanicko-technologické parametre. Materiál sa rýchlo ochladí rozstrekom vody, vodnou stenou alebo laminárnym prúdom.

Dokončovanie

Zahrňa rezanie na požadovanú dĺžku, orezávanie plechov z obidvoch strán, žihanie, kalenie, popúšťanie ocele.

4.2.2. Valcovanie za studena

Pri valcovaní za studena sa stláčaním medzi valcami bez predchádzajúceho ohrevu menia vlastnosti za tepla valcovaných výrobkov, napr. hrúbka, mechanické a technologické vlastnosti. Spracúvajú sa zvitky z valcovania za tepla. Jednotlivé etapy spracovania závisia od akosti spracúvanej ocele. Pri nízkolegovanej a legovanej oceli sa používajú nasledujúce kroky: rozvíjanie zvitkov, morenie, valcovanie na zníženie hrúbky, žihanie alebo tepelná úprava na regeneráciu kryštalickej štruktúry, ľahké prevalcovanie vyžihaného pásu, aby sa dosiahli požadované mechanické vlastnosti, tvar, rovnosť povrchu a dokončovanie. Výrobkami sú hlavne pásy a plechy s hrúbkou 0,16 – 3 mm s vysokou akosťou konečného povrchu a presnými metalurgickými vlastnosťami pre využitie na vysoko špecializované výrobky. Typická valcovňa za studena pozostáva z nasledujúcich operácií:

Odstraňovanie okují

Pred chemickým morením sa môže hrubá vrstva okují odstrániť mechanicky otryskávaním.

Morenie

Morením kyselinou sírovou, chlorovodíkovou alebo zmesou kyseliny dusičnej a fluorovodíkovej sa odstraňuje vrstva oxidov vzniknutých počas valcovania za tepla. Moriaca linka sa môže skladať z niekoľkých kyselinových kúpeľov. Morený pás alebo plech sa následne musí dôkladne opláchnuť v demineralizovanej vode a vysušiť.

Valcovanie za studena

Valcovacia trať je tvorená sústavou 4 – 6 valcovacích stolíc. Na valcovaný pás a valce sa nanáša minerálny olej kvôli mazaniu a chladieniu valcov. Valcovaním za studena sa znižuje pôvodná hrúbka pásu o 50 – 80 %. Valcovne sú vybavené digestormi, ktoré kontinuálne odsávajú olejovú hmlu, ktorá sa tvorí v priebehu valcovania.

Odmasťovanie

Odmasťovaním sa odstraňujú zvyšky oleja z povrchu ocele. Proces je podobný moreniu až na chemikálie, ktoré sa používajú. Najpoužívanějšími činidlami sú fosforečnany, alkalické kremičitany, hydroxid sodný a sóda. Následne sa oceľ oplachuje vodou. Odmasťovací roztok sa môže regenerovať.

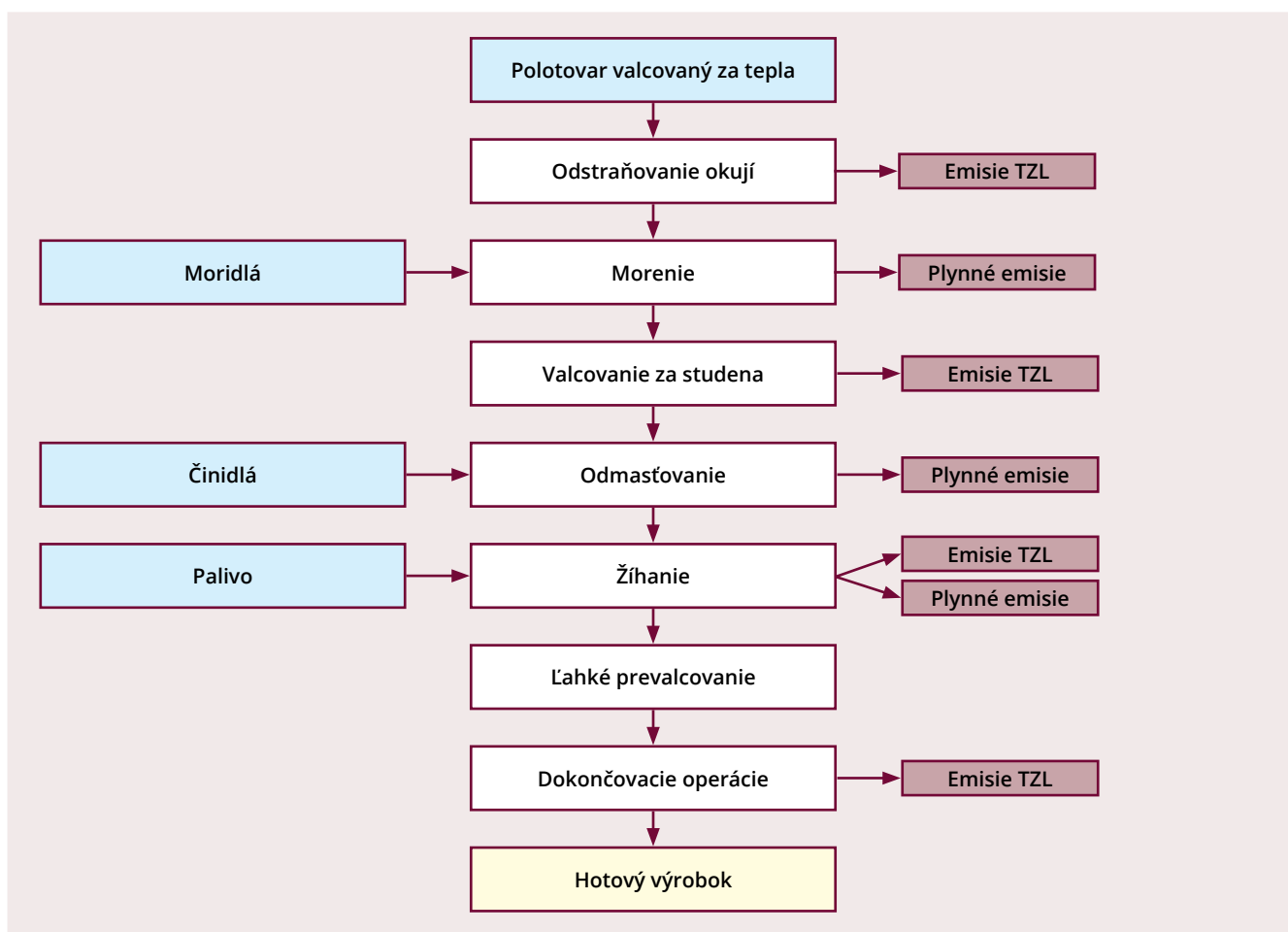


Schéma 13: Valcovanie za studena

V niektorých prípadoch sa môže na odstránenie jemných častíc železa z povrchu pásu použiť elektrolytické čistenie.

Oceľový plech prechádza cez čistiacu nádrž, v ktorej sa roztok môže miešať, aby sa zlepšil čistiaci účinok. Následne sa oceľ oplachuje vodou.

Žíhanie

Používa sa na obnovu tvárnosti ocelového pásu, ktorá sa stratila následkom vytvrdzovania počas valcovania za studena. Pri žíhaní nízkolegovanej a legovanej ocele základnými etapami procesu sú:

- ohrev na žihaciu teplotu (nad 650 °C),
- udržovanie žihacej teploty,
- chladenie.

Materiál sa ohreje na rekryštalizačnú teplotu a žíha sa asi pri 700 °C, čím dochádza k úplnej rekryštalizácii ocele valcovanej za studena.

Ľahké prevalcovanie

Vyžíhaný materiál získa prevalcovaním požadované mechanické vlastnosti. Hrúbka pásu sa zníži o 0,3 – 2 %. Teplota pásu musí byť nižšia ako 50 °C.

Dokončovanie

Zahrňa strihanie zvitkov na potrebnú šírku, priečne strihanie, brúsenie, olejovanie, balenie podľa určenia.

4.2.3. Ťahanie drôtu

Ťahanie drôtu je proces, pri ktorom valcované drôty znižujú svoj priemer pretáhováním cez kuželový otvor s menším prierezom, tzv. prievlakom. Na vstupe má drôt priemer zvyčajne okolo 5,5 – 16 mm, ktorý získal v podobe zvitku valcovaného za tepla.

Bežný závod na ťahanie drôtu tvoria nasledujúce výrobné linky:

- príprava valcovaného drôtu (mechanické odstraňovanie okují, morenie),
- ťahanie drôtu za sucha alebo za mokra,
- tepelná úprava drôtu (kontinuálne/diskontinuálne žíhanie, patentovanie, kalenie v oleji),
- dokončovanie.

Drôt sa vyrába z ocelí rôznych akostí: nízkouhlíkovej ocele s obsahom C až 0,25 %, vysokouhlíkovej ocele s obsahom C nad 0,25 %, nehrdzavejúcej ocele a ďalších legovaných ocelí. Nelegovaný drôt môže byť nepoťahovaný alebo sa poťahuje zinkom, meďou, mosadzou, niklom, chrómom, plastami, prípadne sa lakuje. Drôt sa v podobe zvitkov odosiela na ďalšie spracovanie na káble, pletivo, ostnatý drôt, rošty, pružiny, klince atď.

Príprava valcovaného drôtu

Po valcovaní vzniká na povrchu valcovaného drôtu vrstva oxidov železa (okují). Táto vrstva je veľmi tvrdá, krehká, nedá sa deformovať, a preto sa musí pred ďalším spracovaním odstrániť. Používajú sa dve techniky odstraňovania okují: mechanický spôsob a chemické morenie.

Pri mechanickom spôsobe odstraňovania okují sa používa metóda ohýbania drôtu, keď sa drôt ohýba tak, aby došlo k odlupovaniu krehkých okují. Ďalšími technikami sú pieskovanie, kefovanie alebo otryskávanie brokmi.

Pri odstraňovaní okují chemickou cestou sa okuje odstraňujú rozpúšťaním v kyseline. Používajú sa tieto kyseliny:

- sírová alebo chlorovodíková pri nízkouhlíkovom drôte,
- chlorovodíková pri vysokouhlíkovom drôte.

Morenie sa väčšinou vykonáva vsádzkovým spôsobom. Každý zvitok drôtu sa ponorí do kyslého kúpeľa. Kyselina pomaly rozpúšťa vrstvu oxidu, ktorá prechádza na chloridy a sírany železa. Po morení sa zvitky oplachujú vodou. V niektorých prípadoch sa používajú nosiče mydla, aby sa zvýšila príľnavosť maziva k drôtu. Bežnými mydlovými nosičmi sú vápno, borax a fosforečnan zinočnatý.

Ťahanie drôtu

Ťahanie za sucha sa používa pri ťahaní drôtu (> 5,5 mm) do vyrábaného priemeru 1 – 2 mm a niekedy aj menšieho. Priemer drôtu sa znižuje prechodom radom prievlakov so znižujúcim sa priemerom. Pred vstupom do prievlaku prechádza drôt cez suché mazivo. Vo väčšine prípadov sa používajú mazivá na báze mydiel, vo výnimočných prípadoch sa môžu použiť aj oleje alebo pasty. Pri ťahaní sa drôt a prievlak ohrievajú. Chladienie sa vykonáva nepriamo vodou.

Mokrú ťahanie sa bežne používa na ťahanie drôtu s výrobným priemerom 1 – 2 mm na konečný priemer. Drôt prechádza radom prievlakov so znižujúcim sa priemerom, pričom drôt, prievlaky

a navyiak sa ponárajú do mazacej kvapaliny, ktorá zabezpečuje premazanie a chladenie. Bežne sa používajú mydlové alebo olejové emulzie. Teplo, ktoré sa uvoľňuje v dôsledku ťahania, sa pohlcuje do mazadla, ktoré je chladené nepriamo vodou.

Tepelná úprava drôtu

Ťahanie deformuje podobu kryštálov v kove drôtu. Tepelnou úpravou sa obnovuje vyhovujúca kryštalická štruktúra. Niektoré závody na výrobu drôtu nepotrebujú žiadnu tepelnú úpravu. Deformácia kovovej kryštalickej štruktúry spôsobená ťahaním je väčšinou pozitívnou vlastnosťou, pretože zvyšuje tvrdosť a pevnosť drôtu. Pri tepelnej úprave sa tiež odstraňujú zvyšky mazadla a mydla.

Žihanie drôtu je jedna z metód na obnovenie vyhovujúcej kryštalickej štruktúry. Vsádzkové žihanie sa vykonáva vo zvonových alebo v panvových peciach. Zvitky ťahaného drôtu sa vkladajú do komôr naplnených ochranným plynom (dusík, vodík, zmes dusíka a vodíka). Vyhriatie na najvyššiu teplotu (cca 700 °C) trvá niekoľko hodín, ochladzovanie takisto trvá niekoľko hodín.

Kontinuálne žihanie sa používa pri výrobkoch s nízkym obsahom uhlíka. Drôt sa ohreje na rekryštalizačnú teplotu (500 – 700 °C), pri tejto teplote a udržuje niekoľko sekúnd a ochladí sa kalením vo vodnom kúpeli.

Inou metódou žihania je zahrievanie drôtu v kúpeli z roztaveného olova.

Patentovanie je metóda tepelnej úpravy, ktorá sa používa pri ocelových výrobkoch s vyšším obsahom uhlíka alebo z legovanej ocele, aby sa vytvorila špeciálna kryštalická štruktúra. Oproti žihaniu, pri ktorom je tendencia železo a zlúčeniny železa s uhlíkom oddeliť, sa patentovaním získa štruktúra, kde sa uhlík v železe homogénne rozptýli. Patentovanie sa vykonáva zahrievaním drôtu na 850 – 1 000 °C, potom sa rýchlo ochladí na 450 – 600 °C a drôt sa udržuje chvíľku na tejto teplote. Ohrev na 850 – 1 000 °C sa vykonáva v peci, kde je drôt v kontakte so spalinami, ochladenie a udržovanie pri 450 – 600 °C sa vykonáva v olovenom kúpeli. Nakoniec sa drôt kalí vo vode.

Kalením v oleji a popúšťaním sa vytvorí v oceli špeciálna kryštalická štruktúra, ktorá má za následok zvýšenú tvrdosť a odolnosť voči opotrebovaniu. Drôt sa ohreje na 850 – 1 000 °C a potom sa rýchlo ochladí. Kalenie sa vykonáva v oleji. Po kalení v oleji vždy nasleduje popúšťanie alebo odstraňovanie vnútorného pnutia, aby sa odstránilo pnutie spôsobené extrémne rýchlym ochladením. Vykonáva sa ohriatím drôtu na 300 – 500 °C.

Kalenie a morenie

Po tepelnej úprave sa drôt zvyčajne kalí vo vode. Potom môže nasledovať kontinuálne morenie v horúcej alebo v studenej HCl, aby sa odstránili oxidy a aby sa čiastočne rozpustilo strhnuté olovo. Po morení nasleduje oplachovanie. Po tepelnej úprave v ochrannej atmosfére sa morenie často vynecháva.

Dokončovanie

Zahrňa nanášanie kovových a nekovových povlakov na drôt.

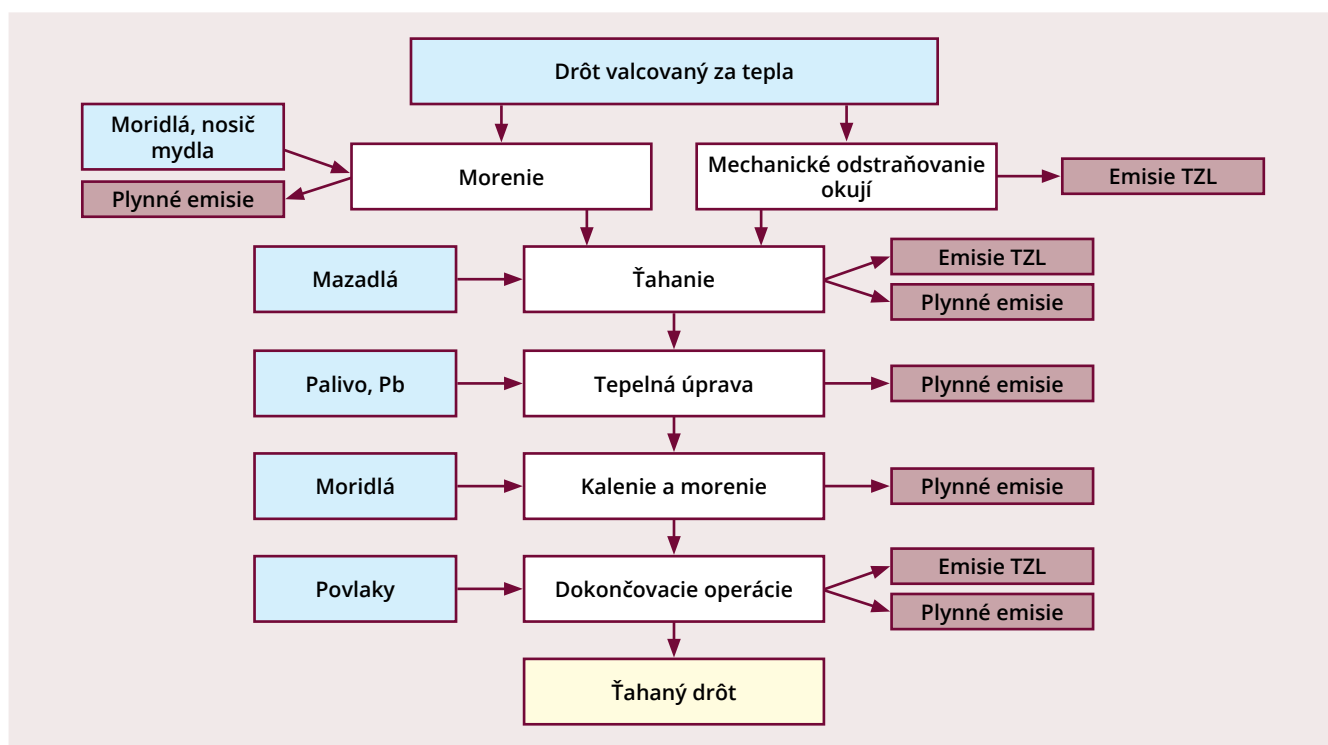


Schéma 14: Ĥahanie drôtu

4.3. Environmentálne vplyvy

Emisie z valcovania za tepla sú tvorené hlavne emisiami CO, NO_x, SO₂ a fugitívnymi emisiami TZL z manipulácie s výrobkami, valcovania a mechanickej úpravy.

Emisie TZL z procesu opalovania sa odlučujú pomocou elektrostatických odlučovačov alebo textilných filtrov. Zachytené TZL sa recyklujú. Opalovanie sa má vykonávať pod tesne uzatvorenými krytmi. Brúsenie sa má vykonávať v uzatvorených priestoroch. TZL z brúsenia sa zachytávajú v textilných filtroch a následne sa recyklujú.

Pri ohrievaní vstupného materiálu vznikajú v závislosti od použitého paliva hlavne emisie CO, NO_x a SO₂. Podobne je to aj pri tepelnej úprave ocelových výrobkov.

Emisie SO₂ sú priamo úmerné obsahu síry v palive. Hlavnými zdrojmi emisií SO₂ sú neodsírený kokšarský plyn a skvapalnený ropný plyn (LPG).

Primárne opatrenia na zníženie emisií NO_x zahŕňajú reguláciu pomeru palivo : vzduch, nahradenie bežného spaľovacieho vzduchu kyslíkom, používanie nízkoemisných horákov. Sekundárnym opatrením je čistenie spalín systémom SNCR a SCR.

TZL unikajú z procesu valcovania ako fugitívne emisie z valcovacích stolíc. Odstraňujú sa skrúpaním vodou alebo sa odsávajú a čistia v suchých a mokrych odlučovačoch. Zachytený prach sa recykluje v hutníckych závodoch.

Emisie z valcovania za studena tvoria: kyslé emisie z morenia a regenerácie kyseliny (HCl, H₂SO₄), emisie olejovej hmly, emisie z odmasťovania, emisie prachu z odstraňovania okují a rozvíjania zvitkov, NO_x a HF z morenia zmesnými kyselinami a spaliny z ohrievacích pecí.

Pri žíhaní v žíhacích peciach vznikajú emisie TZL, NO_x, SO₂ a CO.

Na zníženie emisií NO_x zo spaľovacích procesov je možné použiť rovnaké techniky ako pri valcovaní za tepla.

Odpadový plyn z mechanického odstraňovania okují je odsávaný a čistený od TZL v textilných filtroch.

Emisie kyselín z morenia (HCl , H_2SO_4) sú znižované v mokrých práchkach. Ako absorbent sa používa voda.

Emisie NO_x a HF z morenia zmesnou kyselinou sú znižované v mokrých práchkach. Ako vypieracie médiá sa používajú NaOH , H_2O_2 alebo močovina. Zníženie emisií NO_x z morenia je možné dosiahnuť pridaním H_2O_2 alebo močoviny do moriaceho kúpeľa. Ďalším možným opatrením na zníženie emisií NO_x je čistenie spalín systémom SNCR a SCR.

Výpary z odmasťovania sú odvádzané na čistenie do práčky plynov. Ako absorbent sa používa voda. Fugitívne emisie VOC sú zanedbateľné.

Emisie olejovej hmly z valcovania sú odsávané a čistené v odlučovačoch hmly – demisteroch. Zachytený olej sa môže recyklovať.

Emisie TZL z dokončovacích operácií sú odvádzané na čistenie do textilných filtrov.

Emisie z ťahania drôtu tvoria: kyslé aerosóly z morenia (HCl , H_2SO_4), emisie z pecí (TZL, NO_x , SO_2 a CO), emisie zo suchého ťahania, emisie olova z olovených kúpeľov (kontinuálne žíhanie a patentovanie).

TZL z mechanického odstraňovania okují sú odstraňované v textilných filtroch. Odstraňovanie okují sa má vykonávať v uzatvorených kabínach.

Emisie HCl , H_2SO_4 z morenia môžu byť znižované čistením v mokrých práchkach. Fugitívne emisie môžu byť znižované reguláciou odparu z moriacich nádrží rozličnými odsávacími systémami. Zachytené plyny sú odvádzané do mokrých práčiek.

Pri ťahaní drôtu suchým spôsobom vznikajú emisie (najmä fugitívne) TZL (mydlového prachu), ktoré možno regulovať zakapotovaním a filtráciou vzduchu v textilnom filtri.

Emisie zo vsádzkových žíhacích pecí tvoria zložky ochranného plynu a produkty rozkladu maziva. Tie sa tvoria pyrolýzou/rozštiepením molekúl maziva. Bežnými produktmi rozkladu sú nízkomolekulárne olefiny a alkány (TOC). Odstraňujú sa spaľovaním.

Emisie z kontinuálneho žíhanie v olovenom kúpeľi sú tvorené TZL (z materiálu vrátane malého množstva olova) a produktmi pyrolýzy mydla (TOC, CO). Emisie Pb sa znižujú primárnymi opatreniami (zakrytie kúpeľa, stieranie Pb z drôtu ihneď po vybratí z kúpeľa atď.).

Zvyčajne po tomto kroku nasleduje morenie v kúpeľi zohriatej alebo koncentrovanej HCl . Pary HCl sa odstraňujú vypieraním plynu.

Emisie olova vo forme tuhých častíc unikajú aj z oloveného kúpeľa používaného na chladenie drôtu po patentovaní.

Emisie CO z procesu patentovania sa prídavkom vzduchu do odťahu pece oxidujú na CO_2 .

Z procesu kalenia v oleji unikajú emisie zo spaľovania paliva a emisie olejovej hmly. Emisie olejovej hmly sa likvidujú v demisteroch.

Ďalšou možnosťou, ako znížiť emisie z tepelnej úpravy drôtu, je použitie indukčného ohrevu drôtu.

5. POVRCHOVÉ ÚPRAVY KOVOV

Povrchová úprava kovov chemickými a elektrochemickými procesmi je charakteristická tým, že sa nevytvárajú nové výrobky, ale menia sa povrchové vlastnosti už vyrobených produktov (konštrukčných polotovarov). Poskytuje služby širokému spektru iných odvetví. Povrchovou úpravou sa výrazne zvýši životnosť konštrukčného materiálu a bezpečnosť, zníži sa spotreba iných materiálov a upravený materiál nadobudne novú kvalitu. Povrchové úpravy kovov sa robia z týchto dôvodov:

- ochrana voči korózii (najvýznamnejší dôvod),
- zlepšenie vlastností, hlavne zvýšenie tvrdosti kovu (úprava rezných hrán, zvýšenie odolnosti voči poškodeniu a opotrebovaniu),
- dekoratívne dôvody.

Špecifickým prípadom sú plošné spoje, kde sú zložité elektronické obvody zhotovované na povrchu plastu.

Medzi tradičné oblasti povrchovej úpravy kovov patria: automobilový priemysel (22 %), strojárstvo (9 %), letecký priemysel (5 %), stavebníctvo (7 %), potravinové a nápojové obaly (8 %), elektrotechnický priemysel (7 %), ocelové polotovary (7 %). Stále viac sa rozširujú nové úpravy do tlačiarenskej oblasti (nanášanie fotocitlivých materiálov pre tlač) a mikroelektroniky. Osobitná a prudko sa rozvíjajúca oblasť sú tzv. dosky tlačených spojov, kde sa vyrábajú zložité elektronické obvody nanášaním kovov na povrch plastov.

5.1. Procesy pri povrchovej úprave

Povrchové úpravy sú rôznorodé, v mnohých prípadoch špecifické výrobné tajomstvá. Veľmi rozmanité sú aj upravované materiály čo do veľkosti (malé súčiastky až ocelové pásy s hmotnosťou niekoľko ton), charakteru materiálu, ako aj účelu úpravy. Procesy a linky sú vyvinuté pre diely zavesené na rámoch alebo závesoch, iné procesy sa uskutočňujú v rotujúcich bubnoch alebo na pásoch podkladového materiálu. Príprava dosiek plošných spojov môže zahrňovať až 60 operácií. Prevádzkové linky sú súborom zariadení (najčastejšie vane s vodnými roztokmi), v ktorom materiál postupuje cez fázy prípravy materiálu (úpravy) až po finálnu fázu nanášania ochrannej vrstvy a sušenia, ako je znázornené v schéme 15. Medzi jednotlivé kroky sa zvyčajne zaraďujú oplachy.

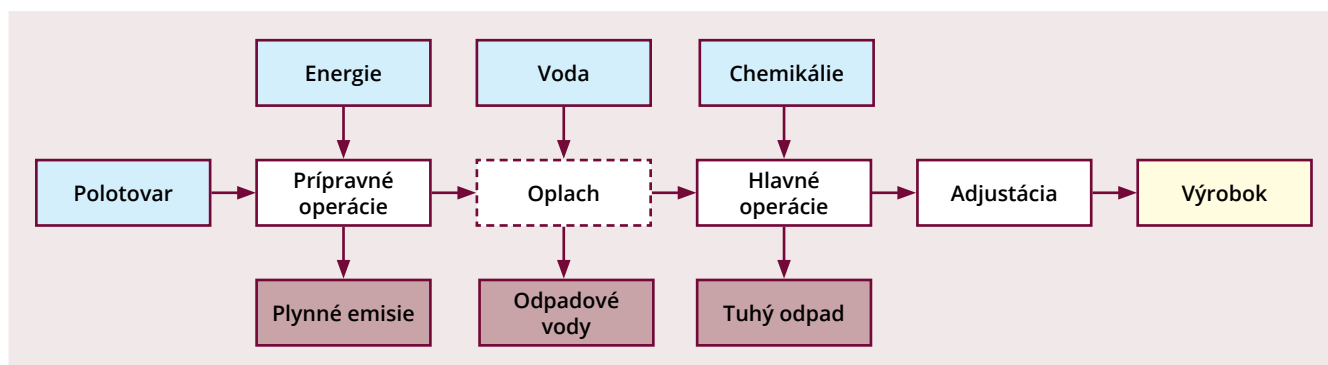


Schéma 15: Zjednodušená schéma linky na úpravu materiálu

5.2. Prípravné operácie (čistenie materiálu)

Pred vlastnou úpravou musí byť povrch materiálu dôkladne zbavený všetkých nečistôt (prach, zvyšky piesku z odlievacích foriem, oleje, vrstvičky s korozívnymi produktmi atď.) a nerovností, aby sa dosiahla v následných krokoch homogenita a trvalá adhézia povlaku k podkladu. Tieto prípravné operácie zahŕňajú mechanické, chemické a elektrochemické procesy. Uskutočňujú sa buď v separátnych dielňach, alebo sú súčasťou výrobnéj linky.

Mechanické čistenie materiálu

K týmto operáciám patria:

- odmasťovanie
 - a) vodnými alkalickými roztokmi (hydroxidy, uhličitan, fosforečnany, dusitan, dusičnany a ich zmesi) s rôznymi prísadami, hlavne detergentmi pri 50 – 90 °C;
 - b) organickými rozpúšťadlami: za studena alebo v pare (benzín, petrolej, chlórované uhľovodíky, napr. trichlóretylén);
 - c) iné techniky, napr. tryskanie peletami suchým ľadom (CO₂(s)), tzv. cryocleaning. Používa sa na odstránenie olejov, vazelín, náterov a iných nečistôt z povrchu. Účinok suchého ľadu na nečistoty spočíva v prudkom ochladení, mechanickom pôsobení peliet a tlaku, vyvolanom vysublimovaným CO₂;
- odstránenie solí z povrchu (vysokotlakovou čistou vodou);
- odstránenie hrdze, okují a starých náterov (suchým tryskaním, abrazívnym tryskaním, tryskaním vodným prúdom);
- odstránenie prachu (vysokotlakovým vzduchom alebo vákuovo);
- tryskanie (abrazívne čistenie) sa robí pomocou stlačeného vzduchu (cez kompresory) alebo pomocou vákua (odsávanie vákuovou pumpou). Tryskanie vodným lúčom patrí medzi najpoužívanejšie postupy čistenia na odstránenie solí, okují, hrdze, starých náterov a iných nečistôt. Podľa tlaku sa delí na tryskanie vodou (do 70 MPa), tlakové tryskanie (70 – 170 MPa) a ultratlakové tryskanie (170 – 2500 MPa).

Tabuľka 2: Stručná charakteristika niektorých mechanických čistení a ich environmentálne vplyvy

Názov	Použitá pomôcka/zariadenie	Environmentálny vplyv
Brúsenie a leštenie (ručné čistenie)	brúsne papiere a pasty/rôzne ručné náradia	prach, hluk
Abrazívne tryskanie	piesok, oceľová drť, vysokopecná troska, sklené guľôčky/kompresor, tryskacie aparáty	prach, hluk, tuhý odpad (abrazívum + kov)
Tryskanie vodným lúčom	voda s ev. prídavkom detergentov/vysokotlakové čerpadlá	hluk, voda po filtrácii (oddelené tuhé častice sa recyklujú)

Chemické čistenie

Tento spôsob čistenia predstavuje selektívne reakcie rozpúšťania kovu, pri ktorom sa mikronerovnosti (mikrohroty) drsného povrchu rozpúšťajú rýchlejšie než ostatné časti povrchu. Tým sa získajú hladké a čisté povrchy kovu pre finálne úpravy (pokovovanie). Zaisťujú sa tak vyššia príľnavosť vylučovaných povlakov a vyššia odolnosť voči korózii. Niektoré z uvedených procesov sa aplikujú aj na materiály po elektrolytickom pokovovaní, najmä fosfátovaní a chromátovaní, na vytvorenie podkladu pre finálnu úpravu nátermi, lakmi a pod.

Z chemických spôsobov čistenia kovov sú to hlavne:

- morenie – odstraňovanie oxidov z predchádzajúceho spracovania, pri ktorom sa oxidy účinkom moriaceho roztoku rozpúšťajú. Moriace činidlá sú zvyčajne anorganické kyseliny H_2SO_4 (5 – 20 %), HCl, HNO_3 , HF, H_3PO_4 a ich zmesi;
- dekapotovanie v slabom roztoku kyseliny je podobné moreniu, pri ktorom sa odstraňujú vrstvičky oxidov už čistých povrchov pred vlastným pokovovaním;
- pri fosfátovaní (parkerizovanie, bonderizovanie) sa vytvárajú na povrchu nerozpustné fosforečnany Zn, Fe, Mn v hrúbke asi 2 mm (konverzné fosfátové povlaky). Uskutočňuje sa ponorením do kúpeľa alebo striekaním. Fosfátovanie sa používa hlavne pri úprave ocele na zvýšenie odolnosti voči korózii a zlepšenie príľnavosti pre ďalšie úpravy (nátery, voskovanie, lakovanie). Fosfátová vrstva má schopnosť viazať organické zlúčeniny v mazivách a impregnačných olejoch, a tak zvýšiť odolnosť voči korózii. Podľa použitých fosforečnanov v kúpeli sa rozlišuje mangánaté, zinočnaté a železnaté fosfátovanie. Fosfátový kúpeľ (pH 3 – 6) je všeobecne zložený z dihydrogénfosforečnanu alkalického kovu, voľnej H_3PO_4 , z aditív (oxidačné činidlá chlorečnany, dusičnany, chrómany) a špeciálnych aktivátorov (fluoridy, molybdénany);
- chromátovanie (tvorba konverzných chromátových povlakov) sa používa na zvýšenie protikorózneho odporu kovových povrchov vrátane povrchov už elektrolyticky upravených. Pri chromátovaní vznikajú na povrchu chromáty príslušného kovu. Bez takejto ochrany by pozinkovaná oceľ mala sklón tvoriť ZnO (tzv. biela korózia). Takéto úpravy sa používajú aj ako podkladová vrstva pod lak. Pri chromátovaní sa materiály ponárajú do horúceho kúpeľa s obsahom H_2CrO_4 . Okrem pôvodných žltých chromátových povlakov je možné vytvoriť aj ďalšie farebné odtiene – olivová, čierna, modrá (bez použitia Cr^{+6}). Chromátové kúpele obsahujú okrem kyseliny chrómovej aj dichrómany, chloridy, fluoridy, boritany, dusičnany a acetáty. Tieto komponenty sa používajú v rôznych kombináciách podľa požiadaviek na odtieň povlaku. Okrem kúpeľov s obsahom Cr^{+6} boli vyvinuté aj postupy s menej toxickým Cr^{+3} , napr. pre modrý odtieň. Pre chromátovanie pomocou Cr^{+3} (bez použitia Cr^{+6}) bol vyvinutý nový postup, tzv. chromitovanie, používaný pri ochrane pozinkovaného materiálu pre automobilový priemysel. Takto pasivovaný diel odoláva korózii aj po zahriatí na 200 °C.

Elektrochemické čistenie

Elektrochemické čistenie je obdobou elektrolytického pokovovania, pri ktorom sa elektrolyticky odstráni tenká povrchová vrstva a získa sa tak vysoko hladký a lesklý povrch (leštenie). Pri tomto spôsobe je čistený materiál ako anóda ponorený do roztoku elektrolytu, kde s katódou vytvorí článok. Účinkom elektrického prúdu ióny difundujú ku katóde a z anódy sa rozpúšťa kov. Priebeh reakcie je možné kontrolovať a regulovať nastavením parametrov elektrolytu a celého procesu podľa kovu, resp. zliatiny lešteného materiálu. Pri elektrolytickom leštení sa využívajú rôzne elektrolyty. Väčšinou ide o zmesi rôznych kyselín (H_2SO_4 , H_2CrO_4 , kyselina citrónová a/alebo H_3PO_4) s organickými zlúčeninami, napr. glycerol alebo dietylénglykol-monobutyléter. Používa sa obvykle na leštenie kuchynských pomôcok, operačných nástrojov, kĺbových náhrad, zariadení pre farmaceutický a potravinársky priemysel a inde.

Elektrochemické leštenie s elektrickým výbojom

Toto tzv. plazmoelektrické leštenie sa líši od bežného elektrolytického leštenia zložením elektrolytov a parametrami procesu (napätie 200 – 400 V, teplota kúpeľa 40 – 95 °C). Namiesto zmesi kyselín sa používajú rôzne roztoky solí, čo je environmentálne vhodnejšie. Tento princíp je možné použiť aj na vytváranie tvrdých oxidových keramických povlakov.

Všeobecné environmentálne problémy

Environmentálne problémy pri chemickom a elektrochemickom čistení povrchov materiálu možno charakterizovať nasledovne:

- Používanie chemikálií v moriacich a elektrolytických kúpeľoch, z ktorých niektoré sú toxické, napr. zlúčeniny Cr^{+6} . S týmito vlastnosťami treba počítať aj pri zneškodňovaní vyčerpaných kúpeľov.
- Vyčerpané kúpele obsahujú kyseliny a rozpustné soli ťažkých kovov (Ni, Cr a iné), ktoré je nutné pred vypustením do recipientu odstrániť. Pritom môže vzniknúť nebezpečný tuhý odpad, ktorý je nutné riešiť.
- S odpadovými vodami, zaradenými zvyčajne za každou operáciou, treba nakladať podobne ako s vyčerpanými kúpeľmi.
- Emisie z kyslých kúpeľov, hlavne s obsahom aerosólu zlúčenín Cr, treba odsávať a potom zneškodňovať. V prípade práce s HNO_3 je nutné zneškodniť emisie NO_x .
- Pri elektrolytickom leštení ocelí odolných voči korózii vzniká H_2 , ktorý sa nad hladinou elektrolytu mieša s O_2 (pri iniciácii môže dôjsť k výbuchu). Je preto potrebné odsávať plyny nad hladinou elektrolytu, zvlášť v prípadoch leštenia vnútorného povrchu uzavretých nádob.

5.3. Hlavné operácie povrchovej úpravy materiálov

Očistený povrch materiálu sa ďalej upravuje rôznymi procesmi v závislosti od vlastností materiálu a použitia výrobku. Sú to najmä:

- nátery farieb a lakov, ktoré sú najjednoduchšou úpravou zabezpečujúcou dostatočnú ochranu povrchu a estetický vzhľad výrobku. Dostupná je celá škála náterových hmôt, nanášajú sa na povrch štetcami, striekaním alebo nanášaním;
- smaltovanie, pri ktorom sa nanáša tenká vrstvička sklovitého povlaku (zmes skla a farbiva) na povrch kovových predmetov (vane, práčky, drezy, kuchynský riad);
- povlaky kaučukov, asfaltu a dechtov. Kaučuk sa nanáša ponáraním alebo striekaním roztoku polyméru a síry v rozpúšťadle. Po nanosení sa rozpúšťadlo odparí a povrch sa vulkanizuje. Asfalt a decht sa nanášajú v roztavenej forme, zvyčajne vo viacerých vrstvách prekladaných tkaninou, lepenkou, drôtenou sieťkou;
- povlaky s plastickými hmotami, pri ktorých sa fólia plastu nanáša na kovový výrobok lepením, práškováním, máčaním. Takáto úprava spĺňa nielen ochranné a estetické požiadavky, ale aj hygienické;
- elektrolytické pokovovanie (galvanizácia) je najčastejšie používaná metóda úpravy a zároveň náročná z environmentálneho hľadiska;
- anodická oxidácia (eloxovanie) povrchov, hlavne Al;
- autokatalytické pokovovanie (neelektrolytické pokovovanie).

Všeobecné pravidlá pre pokovovanie

Ak sa pokovuje materiál kovom M, elektrolyt obsahuje soľ kovu M a pokovovaný materiál je katódou. Anódy môžu byť:

- rozpustné, ktoré poskytujú kationy do elektrolytu (rozpúšťajú sa) a pravidelne sa musí uskutočňovať ich výmena; sú upevnené na nosiči z vodivého materiálu napojeného na zdroj elektrického prúdu;
- nerozpustné, tvorené vodivým materiálom, ale nezúčastňujú sa na elektrolytických reakciách.

Najčastejšie sa na bežné materiály (meď, železo, hliník) nanášajú vrstvičky ušľachtilejších kovov. Takto sa zvýši odolnosť voči korózii, lesk a elektrická vodivosť. Galvanicky je možné pokovovať nevodivé materiály, ak sa na ne nanesie vodivá vrstva, najčastejšie grafitový prach. Medzi najčastejšie prípady galvanizácie patria: cínovanie, niklovanie, zinkovanie, chrómovanie, medenie, mosadenie, striebrenie, zlátenie. Elektrolyty sú viaczložkové, tvorené roztokmi príslušných kovov vo forme síranov, chloridov, kyanidov a iných, v prostredí zvyčajne anorganických kyselín alebo zásad (pre kyanidové elektrolyty) a aditív s tlmiacimi účinkami, leskotvornými vlastnosťami a pod. V prípade striebrenia či zlátenia sú elektrolyty na báze kyanidov Au a alkalických kovov (kyanokomplexy $K[Au(CN)_2]$), s koncentraciou Au, resp. Ag 2 – 6 g.dm⁻³, pri ktorých je nutná kontrola hodnôt pH a ich udržiavanie v alkalickej oblasti. Podrobnosti o procesoch a zložení kúpeľov uvádza BREF dokument STM, 2005, kap. 2.

5.3.1. Elektrolytické pokovovanie

Pri tomto spôsobe sa elektrolyticky nanáša vrstva kovu na vodivý povrch. Pokovovanie sa robí ponorením pokovovaného predmetu, tvoriaceho zároveň jednu elektródu elektrolytického článku, do elektrolytu. Druhou elektródou článku je zvyčajne kov, ktorým sa má pokovovať. Účinkom jednosmerného prúdu prebiehajú v článku elektrochemické reakcie spojené s uvoľňovaním kovu do elektrolytu, vylučovaním kovu, vytváraním konverzného povlaku zmenou oxidačného stupňa kovu anódy a so sekundárnym uvoľňovaním plynov (O_2 , H_2).

Niekoľko ukážok elektrolytického pokovovania a zloženia elektrolytov uvádza tabuľka 3.

Tabuľka 3: Príklady elektrolytického pokovovania, zloženia elektrolytov a oblasti aplikácie

Nanášaný kov	Anóda	Elektrolyt	Použitie
Cu	Cu	$CuSO_4$ (20 %) + H_2SO_4 (3 %)	bižutéria
Ag	Ag	$AgCN$ (4 %) + KCN (4 %) + K_2CO_3 (4 %)	bižutéria
Au	Au, C, Ni, Cr	$AuCN$ (3 %) + KCN (19 %) + $KAu(CN)_2$ + fosfátový tlmivý roztok (4 %)	bižutéria
Cr	Pb	CrO_3 (25 %) + H_2SO_4 (0,25 %)	automobilové súčiastky
Ni	Ni	$NiSO_4$ (30 %) + $NiCl_2$ (2 %) + H_3BO_3 (1 %)	ocel'
Zn	Zn	$Zn(CN)_2$ (6 %) + $NaCN$ (5 %) + $NaOH$ (4 %) + Na_2CO_3 (1 %) + $Al_2(SO_4)_3$ (0,5 %)	ocel'
Sn	Sn	H_2SO_4 (8 %) + Sn (3 %) + kyselina krezolsulfónová (10 %)	plechovky

Ako modelový príklad je v schéme 16 uvedená zjednodušená schéma kontinuálnej linky na pozinkovanie ocele (resp. pokovovanie zliatinou Zn-Ni) s prípravnými operáciami a finálnou úpravou pokovovaného dielu.

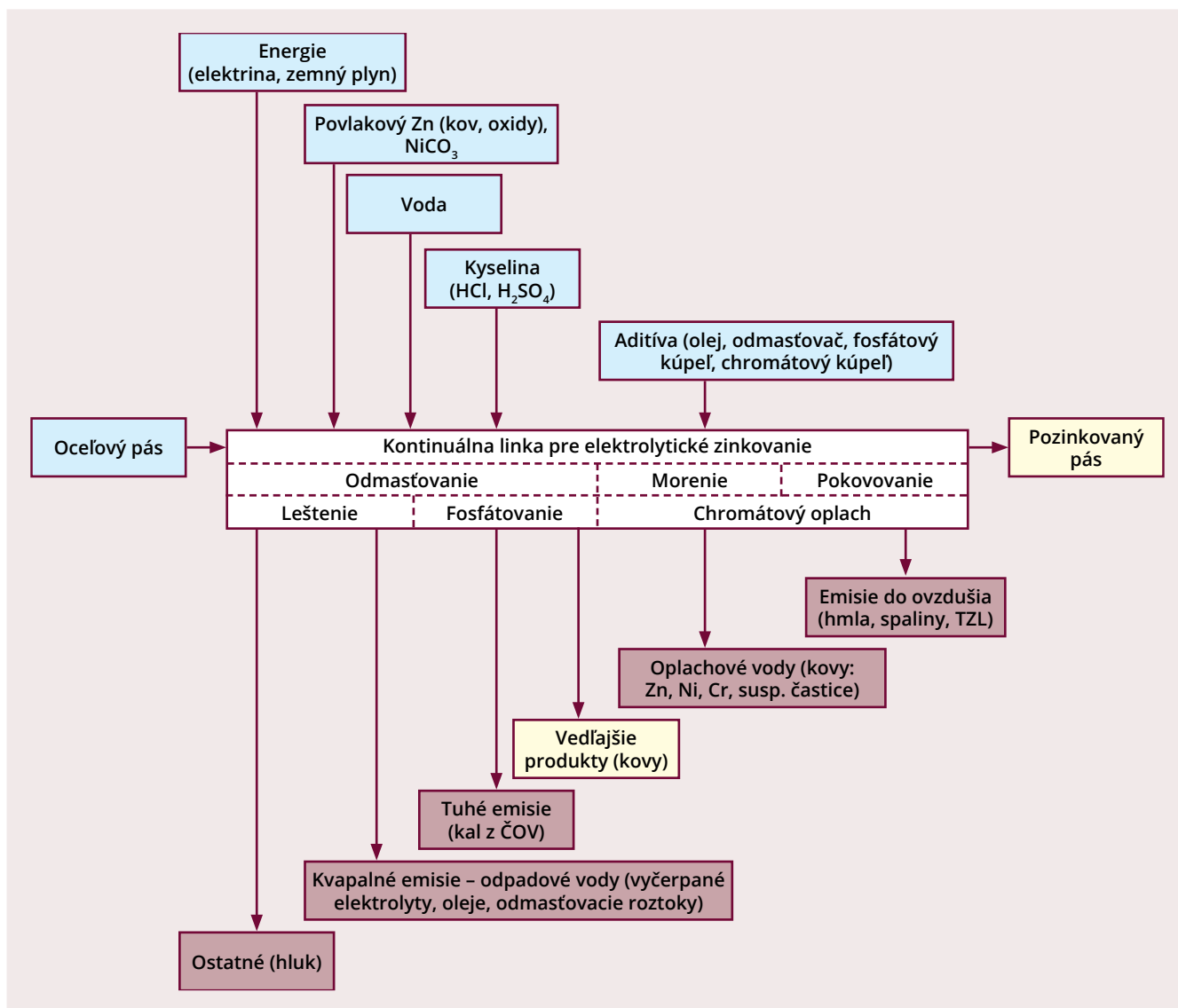


Schéma 16: Zjednodušená schéma kontinuálneho pozinkovania

Zvyčajne sa na upravený diel nanáša (striekaním, elektrostaticky) povlak oleja (maziva). Ako mazivá sa používajú estery kyselín sebakovej, citrónovej a pod. Takto sa získa povrch so zvýšenou ochranou proti vzniku oxidických vrstiev (pri pozinkovanom plechu vznik ZnO – „biela korózia“), zníži sa poškodenie materiálu abráziou pri ďalších operáciách.

Tabuľka 4: Základné používané materiály a prostredie, ktoré je ich používaním ovplyvnené

Základné používané látky	Ovplyvňované prostredie			Poznámka
	Voda	Pôda	Ovzdušie	
Zinok	✓	✓		
Meď	✓	✓		
Nikel	✓	✓		
Chróom	✓	✓	✓	ochrana zdravia – aerosóly roztoku s obsahom Cr ^{VI}
Cín	✓	✓		

Základné používané látky	Ovplyvňované prostredie			Poznámka
	Voda	Pôda	Ovzdušie	
Olovo	✓	✓		podľa EU Pb a Cd sú hlavnými znečisťujúcimi látkami
Kadmium	✓	✓	✓	
Striebro	✓	✓		
Železo	✓	✓		
Hliník	✓	✓		
Kyanidy	✓	✓	✓	
Chlórnany	✓		✓	možnosť vzniku AOX reakciou s inými látkami, za určitých podmienok môže vzniknúť chlór
AOX (halogénované uhľovodíky)	✓	✓		môžu vzniknúť pri niektorých úpravách odpadových vôd
Peroxidy				oxidačné látky
Povrchovo aktívne látky ¹	✓			NPE sú zakázané, zdravotné a ekologické hľadiská použitia PFOS
Komplexotvorné činidlá ²	✓			
Kyseliny a hydroxidy	✓	✓	✓	dymy z kyselín, predovšetkým NO _x , TZL (pri tuhých látkach)
Rozpúšťadlá	✓	✓	✓	legislatíva týkajúca sa ochrany ovzdušia
Plyny chlóru				použitie pri úprave kyanidov
TZL				brúsenie a leštenie
Odpady				

Poznámky k tabuľke:

1. Disperzné činidlá, emulgátory, detergenty, zmáčadlá (vrátane nonylu a ďalších alkylfenoletoxylátov), leskotvorné prísady, PFOS – perfluóroktánsulfónany.
 2. Vínany, EDS (etyléndiamínsulfát), NTA (nitriloctová kyselina), glukonáty, quadrol, hydrosiričitan sodný.
 3. Trichloretylen, tetrachloretylen, trichlortrifluoretan, metylenchlorid.
- AOX – halogénované organické uhľovodíky, NPE – nonylfenoletoxylát.

5.3.2. Anodická oxidácia (eloxovanie)

Anodická oxidácia je proces elektrochemickej oxidácie povrchu kovu, ktorý využíva prirodzený sklon niektorých kovov oxidovať sa. Najdôležitejším materiálom na eloxovanie je Al, v menšej miere Mg, Ti, Ta, Nb. Pri eloxovaní sa zmení mikroskopická štruktúra povrchu. Rovnako sa môže zmeniť aj kryštalická štruktúra kovu blízko povrchu a vzniknú veľmi tvrdé a odolné povrchy. Povrchová vrstva oxidovaných produktov (hydratovaných oxidov Al, Mg a ďalších) je súčasťou kovu, má však pórovitú štruktúru, ktorá umožňuje sekundárnu difúziu organických či anorganických farbív, rôznych mazív atď.

Pri eloxovaní upravovaný polotovar tvorí anódu. V priebehu elektrolýzy na anóde uvoľnený O₂ anódu oxiduje. Rýchlosť oxidácie a rozpúšťania oxidu v kyseline sú v rovnováhe, a tak vzniká pórovitý povlak. Elektrolytmi sú zvyčajne kyseliny: H₂SO₄ (najčastejšie pre Al), H₃PO₄, zmes H₂SO₄ a kyseliny šťavelovej, zmes H₂SO₄ a kyseliny salicylovej a chrómovej. Pri väčšine zliatin Al vzniká pri anoxickej

oxidácii bezfarebná transparentná vrstva Al_2O_3 . Na zliatinách s vyšším obsahom Fe, Mg, Si a iných vzniknú šedé alebo hnedé povlaky. Na zvýšenie korozívnej odolnosti sa pórovité povlaky zalievajú (utesňujú), čo v podstate predstavuje dehydratáciu povlaku a vytvorenie stabilnej kryštalickej modifikácie, napr. boehnit. Robí sa to ponorením do vriacej vody (na asi 3 min) alebo pri 60 °C za prítomnosti rôznych aditív. Povlaky vytvorené anodickou oxidáciou H_2SO_4 sa často aj farbía, zvyčajne ponorením do vodného roztoku organického alebo anorganického farbiva s následným zalievaním pórov.

5.3.3. Autokatalytické pokovovanie

Podmienkou pre autokatalytické pokovovanie je prítomnosť vylučovaného kovu v roztoku a redukčného činidla. Proces má množstvo výhod – možnosť rovnomerného vylučovania kovu aj v členitých dieloch, tvorba menej poréznych povlakov ako pri elektrolytickom postupe, možnosť tvorby kovových povlakov na nevodivých materiáloch (napr. plastoch), vznik povlakov so špecifickými vlastnosťami (kov so zlúčeninou vytvorenou z redukovača, napr. fosfidom, boridom kovu), jednoduchšia manipulácia s dielmi.

Kúpele pre autokatalytické pokovovanie sú relatívne komplikované, kde okrem soli kovu a redukčného činidla sú prítomné komplexotvorné a leskotvorné prísady a látky na reguláciu pH. Napríklad kúpeľ pre poniklovanie obsahuje soľ Ni (NiCl_2 , NiSO_4 ; 2 – 10 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), redukovača: Na_2PO_2 (10 – 50 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), NaBH_4 , dimetylamóniumborán, komplexotvorné látky (organické kyseliny), leskotvorné prísady (soli Cd), anorganické soli na udržanie slabo kyslého alebo alkalického prostredia.

Z environmentálneho pohľadu pri tomto pokovovaní vzniká viac vedľajších prúdov ako pri elektrolytickom procese, hlavne odpadových vôd. V nich prítomné fosforenany a fosforitany je potrebné najprv zoxidovať na fosforečnany a potom ich vyzrážať s Ca^{2+} . Z vyčerpaných kúpeľov je nutné kov odstrániť.

5.4. Hlavné environmentálne problémy

Povrchová úprava materiálov, hlavne kovových, je vo väčšine prípadov jedinou cestou, aby konečný výrobok (konštrukčný prvok väčšieho celku – automobily, technologické zariadenia, spotrebný tovar atď.) mal vlastnosti požadované pre danú aplikáciu. Spôsoby úpravy povrchov sú rôznorodé a každý z nich vyžaduje aj osobitné riešenie vzniknutých vedľajších prúdov.

Príklad spotreby energie, charakter a množstvá emisií z výroby pozinkovaného plechu sú uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5: Spotreba energií, materiálu a charakter emisií z elektrolytického pozinkovania ocele

Vstup	energia (GJ/t ocele)	elektrická energia	0,4 – 1,5
		zemný plyn/para	0,08 – 0,63
	materiál (kg/t ocele)	Zn	9,3 – 16,3
		Ni	0,7 – 1,3
odmasťovadlo		< 0,45	
Výstupy - emisie	emisie do ovzdušia	Zn	0,2 – 1,7(mg.m ⁻³)
		VOC	< 0,15 kg/t ocele
	kvapalné emisie – odpadová voda	množstvo	0,3 – 4,1(m ³ /t ocele)
		konc. Zn	0,2 – 2,2 (mg.dm ⁻³)
	tuhé emisie (odpady)	olejové kaly	0,18 (kg/t ocele)
		filtračný koláč	
recyklované (druhotné) suroviny	oceľové odrezky, anódy Zn, elektrolyt Zn		

Hlavné environmentálne problémy súvisia s mnohými faktormi, ako sú:

- vysoká spotreba vody (elektrochemické a chemické úpravy sa robia vo vodnom prostredí, vodou sa oplachuje materiál medzi jednotlivými operáciami a iné);
- vysoká spotreba energie (elektrickej pri elektrochemických úpravách, tepelnej energie pri sušení, vypalovaní);
- potreba rôznych chemikálií na prípravu kúpeľov na pokovanie materiálu, ako sú zlúčeniny ťažkých kovov, kyanidy atď.;
- vznik vedľajších vodných prúdov, vyčerpaných kúpeľov po pokovaní;
- tuhé odpady z mechanických úprav materiálu;
- únik pár, aerosólu a prachu z prevádzky;
- environmentálna záťaž (kontaminácia pôdy a vody) v lokalite po ukončení činnosti prevádzky.

Do procesov úpravy materiálov vstupujú rôznorodé hlavné a pomocné látky, z ktorých niektoré sú nebezpečné zo zdravotného a environmentálneho pohľadu, a následne sa môžu vyskytovať aj vo vedľajších prúdoch. Niektoré všeobecne používané látky v procesoch úpravy materiálov vrátane úpravy vedľajších prúdov sú:

- kovy – Fe, Sn, Ag, Au, Al, Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Ni vo forme solí v kúpeľoch (elektrolytických, moriacich); z nich rizikové sú najmä Cr⁺⁶, Cd, Pb, Cu, Zn;
- chlórnaný a Cl₂ sa používajú pri detoxikácii kyanidov v odpadových vodách; pritom sa môžu tvoriť halogenované organické uhľovodíky (AOX);
- povrchovo aktívne látky (tenzidy) sa v mnohých technológiách používajú pri odmasťovaní alebo na zvýšenie zmáčanlivosti pre ďalšie úpravy; z nich používanie nonylfenoetoxylátov (NPE) je možné len v uzavretých systémoch, kde sa oplachová kvapalina cirkuluje a potom sa zneškodňuje. Bežne používané sú perfluoroktánsulfónany (PFOS), a to hlavne ako prevencia tvorby hmly z bezkyanidových kúpeľov a kúpeľov so soľami Cr⁺⁶; z nich PFOS sa považuje za látku perzistentnú;
- rozpúšťadlá ako trichlóretylén a tetrachlóretylén sa väčšinou používajú na odmasťovanie vstupného materiálu, postupne sa nahrádzajú bezchlórovanými rozpúšťadlami. Uvedené rozpúšťadlá patria medzi prchavé organické látky – VOC, ktorých množstvá musia prevádzkovatelia oznamovať ako súčasť technologického procesu, z čoho sa vypočítavajú emisie;

- z bežne používaných kyselín a zásad pary HC môžu spôsobiť koróziu zariadení. Pri používaní HNO_3 sa zase môžu uvoľňovať NO_x . Pravdepodobnosť vzniku aerosólu H_2SO_4 je nízka, pretože sa pracuje s nízkymi koncentraciami.

Plynné emisie

Plynné emisie z priemyslu úpravy materiálov nie sú významné. Môžu vznikáť lokálne pri niektorých operáciách, ako je NO_x , HCl, HF, kyslé aerosóly z morenia, aerosóly zlúčenín Cr^{+6} z chromátovania, NH_3 z leptania Cu a iné. Pri mechanických úpravách vznikajú TZL (zmes abrazív a podkladového kovu). Pri niektorých procesoch odmasťovania sa pracuje s organickými rozpúšťadlami.

Kvapalné emisie

Vzhľadom na to, že väčšina procesov prebieha vo vodných roztokoch, hlavným environmentálnym problémom sú práve kvapalné vedľajšie prúdy (odpadové vody). Včlenené a koncové techniky recyklácie a úpravy ovplyvňujú ich množstvo a kvalitu a následne aj množstvo a charakter vzniknutých tuhých odpadov. Odhaduje sa, že zo zariadení na úpravu materiálov vznikne okolo $3 \cdot 10^5$ t odpadu (prevažne nebezpečného) ako kalov z úpravy odpadových vôd alebo vyčerpaných pracovných kúpeľov.

Hlavnými znečisťujúcimi látkami vôd sú ťažké kovy, ktoré sa používajú vo forme rozpustných solí (chloridy, sírany, fosforečnany, dusičnany, kyanidy, boritany a iné). V niektorých odpadových vodách môžu byť kyanidy a biologicky ťažšie odbúrateľné tenzidy. Pri úprave odpadových kyanidových vôd môžu vznikáť halogenované organické uhľovodíky (AOX). Komplikáciu pri úprave odpadových vôd predstavuje aj prítomnosť komplexotvorných látok vrátane kyanidov a EDTA (kyselina etyléndiamintetraoctová a jej soli).

Nakladanie s odpadovými vodami a zneškodňovanie nebezpečných látok je znázornené vo všeobecnej schéme 17.

Pri všetkých vyššie uvedených procesoch je dôležité separátne zhromažďovanie vôd podľa charakteru a stupňa znečistenia. Výber techniky závisí od charakteru znečistenia (kvalitatívne aj kvantitatívne) a zahŕňa viacero operácií, ako sú filtrácia, iónovovýmenná separácia na vymieňačoch kationov a aniónov, zrážacie reakcie, adsorpčné procesy (napr. odfarbovanie na aktívnom uhlí), membránové filtrácie vrátane elektrolýzy a reverznej osmózy a iné. O podrobnostiach úpravy kvapalných emisií a ich environmentálnych prínosoch informuje kap. 2.7 a kap. 3 BREF dokumentu STM, 2005. Jedným zo spôsobov úpravy odpadovej vody a recyklácie vyčistenej vody je kombinácia operácií: neutralizácia, ultrafiltrácia, revezná osmóza a zahustenie suspenzie tuhého zvyšku. Do linky úpravy sa vracia permeát a destilát. Sediment z jednotlivých krokov sa napokon odseparuje filtráciou.

Techniky na zneškodnenie kyanidov vo vedľajších prúdoch (plynných aj kvapalných), vznikajúcich pri jednotlivých technologických operáciách, sa musia pred vypustením do prostredia zneškodniť v detoxikačnej jednotke. Zvlášť to platí pre efluenty z neutralizácie a kryštalizácie. Na detoxikáciu je dostupných viacero účinných spôsobov, najčastejšie sa využíva najmä oxidácia pomocou H_2O_2 . Plynné emisie obsahujúce kyanidy sa zachytia v NaOH a vzniknutý NaCN sa recykluje. Pri manipulácii s kyanidmi vznikajú aj nevýrobné kontaminované materiály, ako sú osobné ochranné pomôcky, nebezpečné obaly a iné. Všetky tieto odpady sa musia oplachovať vodou, aby sa odstránili zvyšky kyanidov. Oplachové vody sa vedú na detoxikáciu. Použitie peroxidu vodíka má voči metóde s použitím NaClO prednosť v tom, že nevznikajú soli ani AOX z rozkladu. Takto sa zneškodňujú zvyšky kyanidov, ktoré zostali v odpadnom prúde po mokrej práčke s NaOH a pri odpadových vodách s nízkym obsahom kyanidov. Rozklad možno katalyzovať soľami Cu, V, W a Ag ($5 - 50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Oxidácia vyžaduje $1,26 \text{ kg H}_2\text{O}_2$ na 1 kg kyanidu. Pri čistení zariadení kontaminovaných kyanidmi

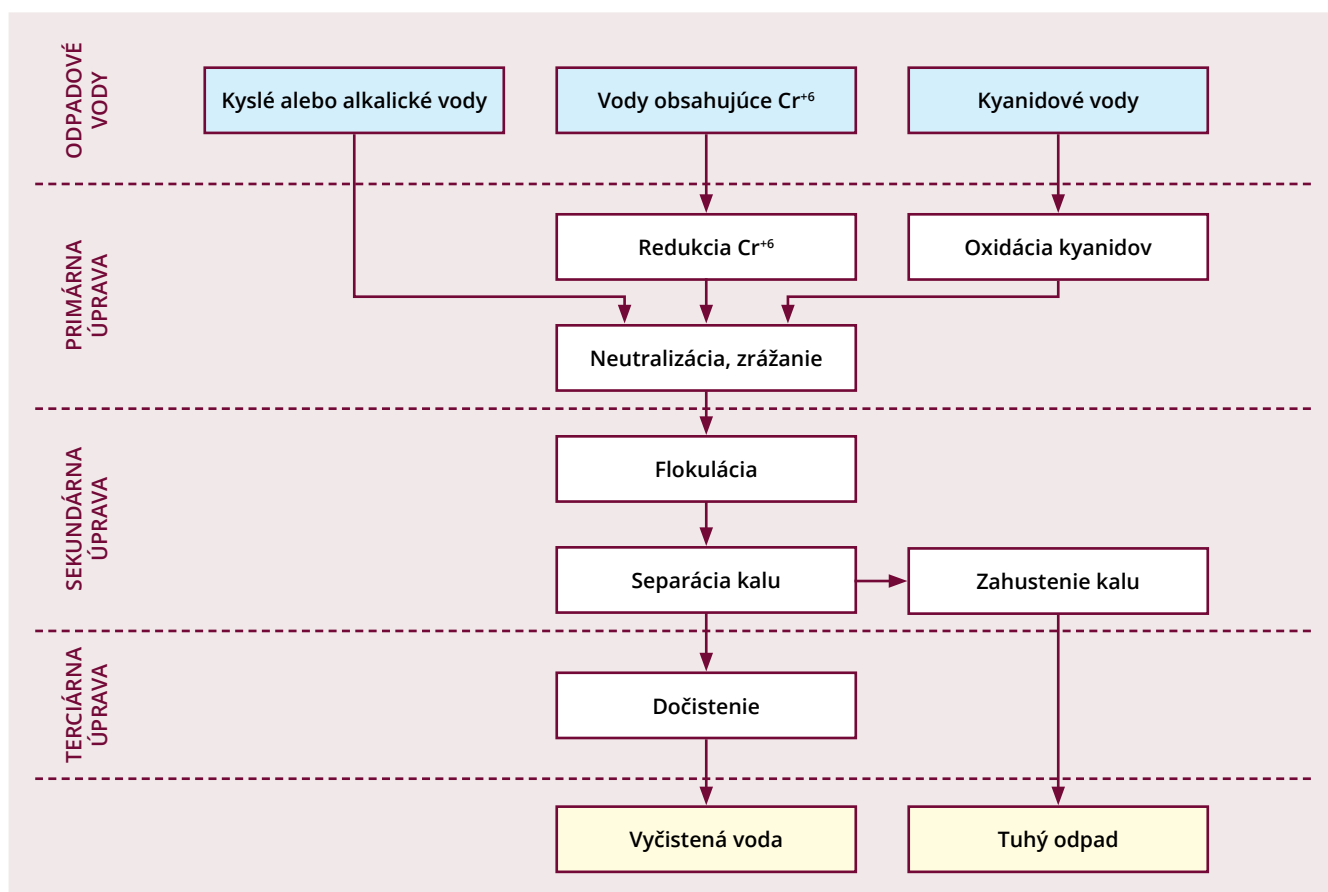


Schéma 17: Zjednodušená schéma spracovania odpadových vôd pri povrchovej úprave materiálov

sa môže využiť aj technika na mieste, tzv. CIP (cleaning in place), ktorá v uzavretom cykle čistí a oplachuje zariadenie. Oplachová voda s kyanidmi sa ďalej recykluje (znižuje sa tak aj spotreba vody a množstvo nebezpečného odpadu).

Cesty pre environmentálne prijateľnú technológiu úpravy materiálu sú zamerané na:

- minimalizáciu spotreby surovín, energie a vody (recyklácia vody a roztokov, rekuperácia tepla a pod.);
- minimalizáciu emisií vhodnou reguláciou procesu a kontrolou znečistenia;
- minimalizáciu vzniku vedľajších, ťažko recyklovateľných prúdov (znečistené vody, tuhý odpad), teda odpadov vyžadujúcich zneškodnenie;
- zníženie chemickej bezpečnosti a znižovanie environmentálnych záťaží.

6. ZÍSKAVANIE KOVOV Z DRUHOTNÝCH SUROVÍN

Slovensko spolu s väčšinou členských štátov EÚ patrí ku krajinám, kde prakticky neexistuje možnosť získavania nerastných surovín z domácich zdrojov na výrobu ocele, zliatin či na výrobu neželezných kovov. Celá potreba kovov v priemysle sa uskutočňuje cez dovoz rúd, kovových polotovarov a šrotu. Jediným a veľmi cenným domácim zdrojom sú druhotné suroviny, kovový šrot a materiály získané z výrobkov s ukončenou životnosťou.

6.1. Technológie získavania kovov z použitých batérií

So stúpajúcou spotrebou elektronických zariadení (mobilné telefóny, prenosné počítače, fotoaparáty, kamery, USB kľúče, vojenská technika, kardiostimulátory, elektromobily a i.) narastá aj požiadavka účinnej recyklácie batérií a akumulátorov (najčastejšie na báze lítia, kobaltu alebo kadmia).

Kombinované postupy sú vo väčšine prípadov kombináciou mechanickej predúpravy, tepelného spracovania a hydrometalurgického spôsobu získavania kovov. V literatúre je opísaných mnoho spôsobov spätného získavania kovov z batérií a akumulátorov, najčastejšie lúhovaním v rôznych činidlách, ako sú kyseliny, napr. kyselina sírová, dusičná, chlorovodíková, octová, lúčavka kráľovská; hydroxidy: hydroxid amónny, sodný; prípadne komplexačné činidlá: kyselina nitrilotrioctová, soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Výťažnosť lítia bola 96,4 % a výťažnosť kobaltu 99,7 %.

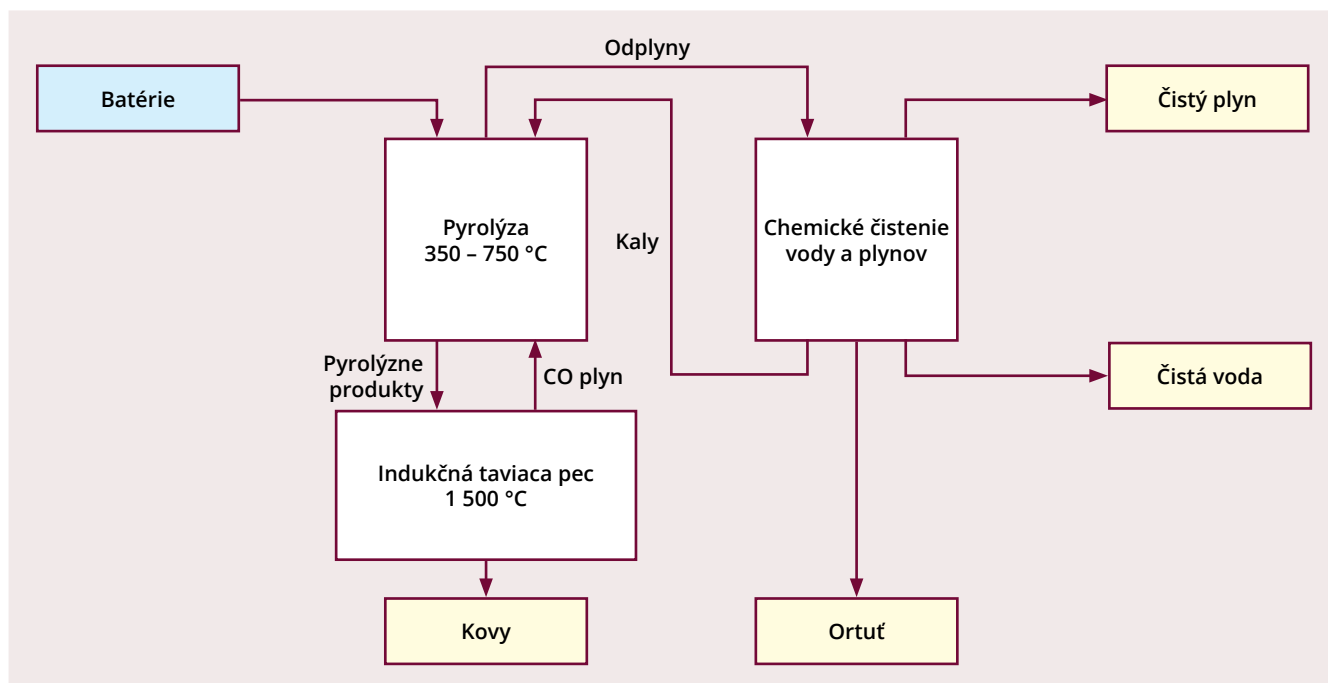


Schéma 17: Bloková schéma recyklačného postupu Batrec

Príkladom jedného z používaných spôsobov je spoločnosť Batrec Industrie AG (VMMIS, Švajčiarsko) používajúca proces Sumitomo Technology. Princíp tohto procesu (schéma 17) spočíva v drvení a neutralizácii vytriedených lítiových článkov v ochrannnej atmosfére, pričom dochádza k uvoľňovaniu toxického SO_2 . Základom procesu je pyrolýza a následné tavenie v indukčnej peci. Z ekonomických dôvodov tejto spoločnosti sa stal zaujímavým kovom v oblasti využitia len nikel vo forme zliatin a ocelová frakcia.

6.2. Plazmový reaktor

Plazmový reaktor dnes patrí k vysoko perspektívnym zariadeniam, v ktorého vnútornom prostredí s veľmi vysokou teplotou môže prebiehať termický rozklad tuhých odpadových materiálov (obr. 4). Organické zložky odpadov (plasty, drevo, papier, textil, látky s obsahom uhlíka) sa vplyvom vysokej teploty (v jadre 10 000 – 30 000 °C, na okraji približne 1 800 °C) a nízkeho až nulového obsahu kyslíka rozložia na jednoduché plynné produkty a anorganické zložky odpadov (kovy, sklo a pod.) sa v roztavenom stave zhromaždia na dne reaktora.



Obrázok 4: Kontajnerový plazmový reaktor s výkonom 80 kW

Z hľadiska možných vplyvov navrhovanej činnosti na relevantné zložky životného prostredia (ovzdušie, voda, horniny, pôda, organizmy) možno jej charakter určiť podľa ustanovení právnych predpisov, samostatne upravujúcich formu a obsah starostlivosti a ochrany alebo účelného a hospodárneho využívania jednotlivých zložiek životného prostredia, ako aj formu a obsah činností, ktorými sa predchádza znečisťovaniu alebo poškodzovaniu životného prostredia alebo sa týmito činnosťami znečisťovanie alebo poškodzovanie obmedzuje a odstraňuje.

Plazmový reaktor je schopný spracúvať (recyklovať a energeticky využívať) materiály z odpadov hutníckeho a chemického priemyslu i odpady z farmaceutického priemyslu a zdravotníctva, ako aj komunálny odpad. Úroveň technológie plazmového spracovania je progresívnym a ekologickým spôsobom spracúvania odpadov, ktorá v najvyššej miere dosahuje recyklovateľnosť a efektívnosť procesov. Neoddeliteľnou súčasťou je spracovanie odpadov s obsahom drahých a neželezných kovov pochádzajúcich hlavne z procesu recyklácie odpadov elektrotechnických a elektrických zariadení a tiež odpadov vznikajúcich pri priemyselnom spracúvaní drahých kovov. V pomletej zmesi plošných spojov sa vyskytuje veľmi veľa kovov, plasty či papier. Podobne možno spracovať aj priemyselné katalyzátory, ktoré obsahujú vzácne kovy, napr. platínu či ródium.

V procese plazmového tavenia možno získať: syntetický plyn vhodný na energetické využitie, zliatinu a úlety vhodné na recykláciu v hutníckych a iných spracovateľských závodoch, inertnú trosku využiteľnú v stavebníctve alebo ako posypový materiál v zime na cesty.

Pred samotným tavením treba vykonať rozbor spracúvaného materiálu, aby bolo možné určiť parametre plazmového oblúka. Z rozboru materiálu následne vznikajú receptúry spracovania materiálu. Vzhľadom na problémy so skladovaním rôznych druhov odpadových materiálov ide o environmentálne zariadenie, pri ktorom sa komplexne využijú všetky zložky odpadu recykláciou, ako aj jeho energetický obsah.

Princíp technológie

Plazmový reaktor je založený na princípe využitia plazmového oblúka, ktorý pôsobí na vstupný materiál a spracúva ho na syntetický plyn, neprchavé a prchavé kovy a trosku. Odpad v približnom zložení $C_a H_b O_c Cl_d S_e N_f(s)$ po spracovaní v plazmovom reaktore vytvorí syntetický plyn v skladbe: $x CO(g) + y H_2(g) + z N_2(g) + w H_2O(g) + v S_2(g) + r Cl(g) + t C(s)$. Ako druhý produkt je vytvorená zliatina (ingot) s obsahom Fe, Cu, Al atď. a zachytené prvky v prachovej forme (úlety) v cyklóne v skladbe Hg, Cd, Zn, Pb atď. Z nehorľavých materiálov ako sklo, keramika a pod. je vytvorená inertná troska. Efektívnosť prevádzky plazmového reaktora je vysoká, napr. z elektrošrotu, resp. pomletej zmesi dosiek plošných spojov je výťažok kovov do 65 %. V plazmovom reaktore sa bez prítomnosti kyslíka (v ochrannej atmosfére tvorenej dusíkom) materiál splyní a kovy sa stavia do formy ingotu. Ingot ďalej putuje na elektrolýzu, kde sa z neho vyseparujú jednotlivé prvky kovov.

Energetické pomery v plazmovom reaktore sú znázornené v schéme 18.

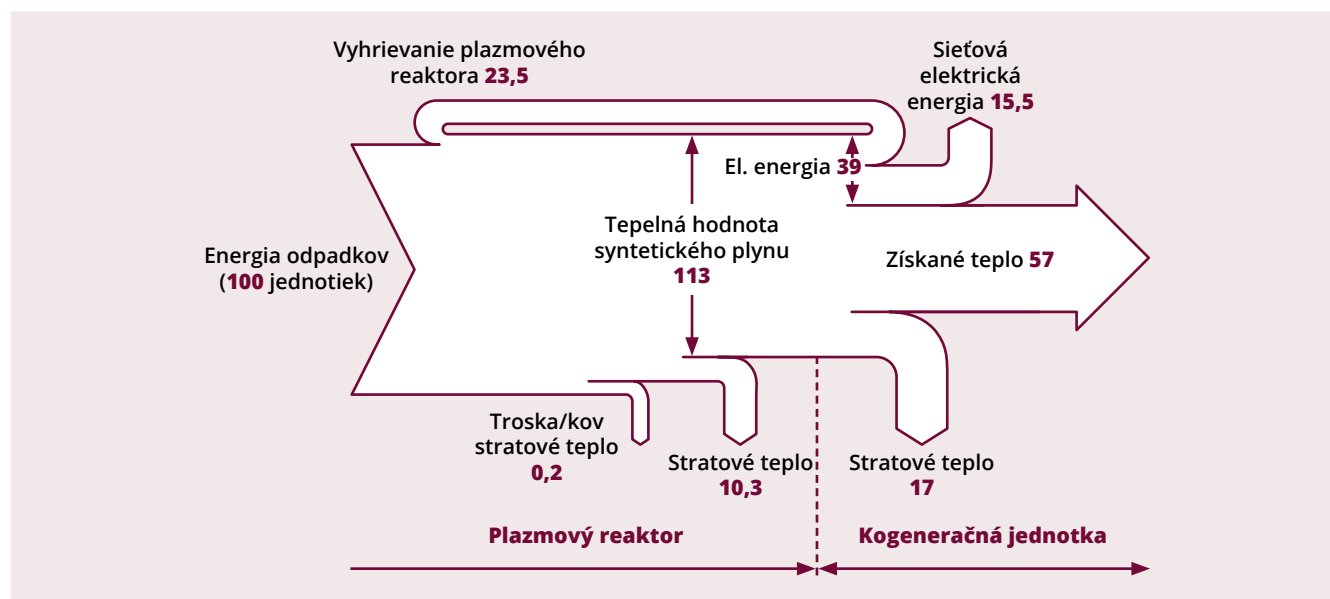


Schéma 18: Energetické pomery v plazmovom reaktore s pripojením syntetického plynu na motorickú kogeneračnú jednotku

Okrem ingotu vzniká aj tzv. troska, ktorá je recyklovateľná a môže sa použiť ako stavebná zložka, napr. vo forme podkladu do ciest a pod. Pri spracovaní komunálneho odpadu v plazmovej peci vzniká plyn, ktorý sa dá ďalej využiť ako energetický zdroj na výrobu elektrickej energie alebo tepla. Okrem ingotu a trosky vznikajú v cyklóne aj práškové kovy. Tieto materiály majú vyššiu teplotu tavenia a nedostanú sa do ingotu. V plazmovej peci nastáva po tavbe odpich, ktorý sa zlieva do formy.

Do nej sa najskôr odlejú kovy a potom troska. Pokiaľ je pec jednoúpichová, tak do rovnakej formy sa zlieva kov aj troska. Troska sa oddeľuje od odliatku ingotu mechanickým spôsobom. V závislosti od taveného materiálu je aj zloženie ingotu iné. To isté platí pre trosku, ktorá má čadičový charakter a dá sa využiť ďalej. Plazmové reaktory sa vyrábajú zatiaľ v dvoch výkonových triedach – 30 a 80 kW. Výkonnejší reaktor dokáže spracovať cca 40 kg materiálu so 60 % obsahom kovov za hodinu.

Technológia plazmového spracovania odpadov predstavuje uzavretý systém, v ktorom sa vznikajúci produkt splyňovania organických zložiek odpadov, tzv. syntézny plyn, bezo zvyšku zachytí a až po jeho dostatočnej úprave v chladiacom a filtračnom systéme sa využije ako palivo v spaľovacom zariadení na výrobu tepla. V plazmovom reaktore nedochádza k úniku znečisťujúcich látok do vonkajšieho ovzdušia, až v spaľovacom zariadení na kombinovanú výrobu elektriny a tepla alebo v kogeneračnej jednotke sa uvoľňujú plynné emisie zo spaľovania syntézneho plynu podľa projektovaného príkonu. V plazmovom reaktore dochádza k minimalizácii množstva odpadu a jeho zhodnocovaniu, najmä kovov a iných anorganických materiálov (napr. sklo a iné minerály), obsiahnutých v spracovávaných odpadoch. Takto zhodnotený odpad možno využiť ako druhotnú surovinu na výrobu využiteľného produktu recykláciou, keď sa odpad vracia do výrobného cyklu s cieľom šetriť primárne surovinové zdroje.

7. MOŽNOSTI OBMEDZOVANIA EMISÍ Z VÝROBY A SPRACOVANIA KOVOV

Najlepšie dostupné techniky (BAT) na obmedzovanie emisií z výroby a spracovania kovov sú ustanovené vo Vykonávacom rozhodnutí Komisie č. 2016/1032 z 13. júna 2016, ktorým sa podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ stanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pre odvetvie výroby neželezných kovov. V dokumentoch BREF pre železné a neželezné kovy vrátane povrchových úprav je uvedených viac ako 200 techník prevencie a kontroly, ktoré sú tematicky rozdelené do nasledujúcich oddielov:

1. Environmentálne nástroje riadenia sú všeobecne nutné na minimalizáciu environmentálnych vplyvov priemyselných činností.
2. Návrh, usporiadanie a prevádzka zariadenia sa musia uskutočňovať s ohľadom na prevenciu a kontrolu neplánovaných únikov, ktoré majú zabrániť znečisteniu pôdy a spodných vôd.
3. Všeobecné prevádzkové hľadiská zohľadňujú techniky umožňujúce zníženie počtu potrebných operácií a s tým súvisiacu spotrebu a emisie. Vhodná manipulácia s dielmi v pracovných kúpeľoch znižuje spotrebu chemikálií a premiešavanie roztokov zaisťuje rovnomernú koncentráciu roztoku na povrchu vrátane odvodu tepla z povrchu, napr. pri anodickej oxidácii hliníka.
4. Vstupné pomocné suroviny a ich spotreba: optimalizuje sa spotreba elektrickej energie a množstvo energie a/alebo vody v procese chladenia. Je potrebné kontrolovať tepelné straty.
5. Techniky oplachu a spätného využitia výnosu: hlavným zdrojom znečistenia v týchto operáciách sú základné suroviny, vynášané z pracovných kúpeľov na dieloch a vnášané do oplachových vôd. Zadržiavanie surovín v procesoch, zavedenie oplachových techník znižujúcich výnos a podstatné zníženie spotreby surovín a vody vrátane zníženia emisií do vody a množstvo odpadu.
6. Ďalšie spôsoby optimalizácie spotreby surovín: spolu s výnosom môže zlá kontrola procesu viesť k predávkovaniu, ktoré zvyšuje spotrebu surovín a straty surovín do odpadových vôd.
7. Elektródy: v niektorých elektrolytických procesoch pracujú kovové anódy s vyššou účinnosťou, než je nutné na vylučovanie povlaku. Tým dochádza k nanášaniu povlakov s vysokou hrúbkou a zvyšujú sa straty, čo vedie aj k zvýšeniu množstva odpadov a problémom s kvalitou výrobkov.
8. Náhrada: vyžaduje sa používanie menej nebezpečných látok. V tomto oddiele sú uvedené možné náhrady chemikálií a procesov.
9. Údržba pracovných kúpeľov: nečistoty sa do pracovných kúpeľov dostávajú zo vstupov alebo surovín. Uvádzajú sa techniky na odstránenie týchto nečistôt, čo zvýši kvalitu konečných výrobkov a zníži množstvo výrobkov vrátených na prepracovanie i spotrebu surovín.
10. Spätné získavanie kovov: tieto techniky sú často používané spolu s úpravou výnosov na spätné získanie kovov.
11. Dodatočné úpravy: tieto techniky zahŕňajú sušenie a odvodňovanie.
12. Kontinuálne procesy – veľké ocelové pásy: ide o špeciálne techniky, ktoré sa používajú na úpravu rozmerných ocelových pásov a súvisia s technikami používanými v ďalších priemyselných odvetviach, napr. pre pásy i zvitky.
13. Procesy výroby dosiek plošných spojov: ide o špeciálne techniky na výrobu dosiek tlačných spojov.

14. Techniky úpravy znečistenia ovzdušia: pri niektorých činnostiach vznikajú emisie do ovzdušia, ktoré je nutné kontrolovať, aby spĺňali predpisy na ochranu ovzdušia.
15. Techniky úpravy odpadovej vody: množstvo odpadovej vody a straty surovín je možné znížiť (výnimočne až na nulové hodnoty). Dodatočné techniky úpravy odpadových vôd závisia od obsahu chemikálií vrátane iónov kovov, aniónov, olejov a mazív a komplexotvorných látok.
16. Techniky pre nakladanie s odpadmi: minimalizácia odpadov je spojená s kontrolou výnosu a technikami údržby pracovných kúpeľov. Hlavným typom odpadu sú kaly z úpravy odpadových vôd, vyčerpaných kúpeľov a odpady z údržby. Okrem interných možno využiť i recyklačné techniky špecializovaných prevádzok.
17. Kontrola hluku: dobrá výrobná prax a/alebo technické opatrenia môžu znížiť vplyv hluku.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bložon, Branislav: Plazmový reaktor šetrný k životnému prostrediu. Júl 2008. Dostupné na: https://www.atpjournal.sk/rubriky/aplikacie/plazmovy-reaktor-setrny-k-zivotnemu-prostrediu.html?page_id=7245
- Bref dokument I&S „Výroba železa a oceli“, český preklad 12/2013: Originál 01/2013: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/IS_Adopted_03_2012.pdf
- Bref dokument NFM „Neželezné kovy“, český preklad 09/2019: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2019/9/NFM_3_24-07-2017-1-7-F.pdf
- Originál http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/NFMbw_17_04-03-2013.pdf 07/2017: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2020-01/JRC107041_NFM_bref2017.pdf
- Bref dokument „Zpracování železných kovů“, český preklad 01/2009: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2017/1/fmp_21-01-09_complete.pdf
- Originál http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/NFMbw_17_04-03-2013.pdf 12/2001: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/fmp_bref_1201.pdf
- Bref dokument „Kovárny a slévárny“, český preklad 05/2005: Originál http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/NFMbw_17_04-03-2013.pdf 05/2005: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/sf_bref_0505_1.pdf
- BREF dokument pro povrchové úpravy kovů a plastů s použitím elektrolytických nebo chemických postupů, český preklad 2006 STM. Dostupné na: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2016/12/STM_24-6-2010_complete.pdf. Originál: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/stm_bref_0806.pdf
- Demeter, P., Mihok, L., Baricová, D. & Seilerová, K., 2006: Zúžitkovanie trosiek z výroby železa a ocele. Acta Metallurgica Slovaca 12: 67–75
- Gažo, J., Kohout, J., Serátor, M., Šramko, T. & Zikmund M., 1981: Všeobecná a anorganická chémia. ALFA, 1981, Bratislava, 808 s.
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A. 1993: Chemie prvků. Informatorium, Praha, 1993, 1610 s. ISBN 80-85427-38-9
- Havlík, T., 1996: Metalurgia železných a neželezných kovov . TU Košice, Spracovanie a detoxikácia odpadov. Katedra neželezných kovov, Hutnícka fakulta, TU Košice, 1996. <http://www.tuke.sk/hf-knkaslo/slovak/U-text/SaDO/sado1.doc>. stiahnuté 3. mája 2009.
- Chovancová, J., Adamišín, P., 2016: Environmentálne aspekty procesov a technológií. Prešovská univerzita v Prešove, 2016, 133 s. ISBN 978-80-555-1700-1. Dostupné na : <http://www.pulib.sk/web/kniznica/elpub/dokument/Chovancova5>
- Chvojka, J., Pedlík, M., Havrlík, A. & Bartoš, J., 1984: Výroba neželezných kovov. ALFA Bratislava, 1984, 376 s.
- Jandová, J., Vu, N. H., Dvořák, P. 2018: Metody výroby neželezných kovů a zpracování odpadů. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. 2018, 310 s. ISBN 978-80-7592-026-3

- Kudelka, Z., Drabina, J., Vítek, V., Schmidt, H. & Benoni V. 1985: Zpracování pelet z albánskeho loužence ve vysoké peci. *Hutnícké listy* 10: 686 – 694.
- Losertová, M., 2013: Výroba a vlastnosti neželezných kovů. *Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava*, 2013, 139 s.
- Mihok, L., Fróhlichová, M., Baricová, D., Pribulová, A., 2004: Základy hutníckych technológií. *Technická univerzita v Košiciach*, 2004, 81 s.
- Michalková, E., Lalík, V., Schwarz, M. 2013: Environmentálne vplyvy výroby I. *Technická univerzita vo Zvolene*. 2013, 325 s. ISBN 978-80-228-2590-0
- Miškufová, A., Oráč, D., Laubertová, M., 2013: Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I. Výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka. *Technická univerzita v Košiciach*, 2013, 178 s., ISBN 978-80-8143-083-1.
- Molnár, L., Virčíková, E., 2005: Charakteristika emisií znečisťujúcich látok z technológie pretavovania hliníkových odpadov. In: *Acta Montanistica Slovaca*, Ročník 10 (2005) číslo 1 s. 220 – 223.
- Otálová, H., 1985: Výroba železných kovov I. ALFA – Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava, 1985, 223 s.
- Petrániková, M., Miškufová, A., Havlík, T., Oráč, D. Súčasný trendy v recyklácii lítiových batérií a akumulátorov. Dostupné na: <https://www.censo.fmmr.tuke.sk/content/clanky/200902.pdf>
- Príručka ochrany kvality ovzduší. Dostupné na: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/kvalita_ovzduši/\\$FILE/000-prirucka_OPLZZ_komplet-20190708.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/kvalita_ovzduši/$FILE/000-prirucka_OPLZZ_komplet-20190708.pdf)
- Schwarz, M., Lalík, V., Vanek, M. 2011: Možnosti využitia odpadového kalu z výroby oxidu hlinitého. In: *Chemické listy* 105: s. 114 – 121
- Soldán, M. & Chlebčoková, M., 2005: Ozonizácia fenolu katalyzovaná lúžencom. *Materials Science and Technology* 5 (2): [online], <http://mtf.stuba.sk/casopis/obsah1.html>
- Tasong, W. A., Wild, S. & Tilley, R. J. D., 1999: Mechanism by which groundgranulated blast furnace slag prevents sulfate attack of lime stabilized kaolinite. *Cement and Concrete Research* 29: 975-982
- Tólgýessy, J., Piatrik, M. & Tólgýessy, P., 1989: Ochrana prostredia v priemysle. Alfa Bratislava, 1989, 368 s. ISBN 80-05-00135-5
- Trpčevská, J., Laubertová, M., Pirošková, J., Dorková, M., Šándorová, K. 2017: Odpady olova a ich spracovanie. In: *Odpady*, ročník 17 (2017) číslo 9, s. 5-10, ISSN 1335 – 7808
- Václavíková, M., Lovás, M., Jakabský, Š., Karas, S., & Hredzák, S., 2002: Odstraňovanie iónov Pb²⁺, Cd²⁺ a Co²⁺ z vôd pomocou magnetických sorbentov. *Acta Montanistica Slovaca* 1: 23-27
- Vejvoda, J., Machač, P., Buryan, P. 2003: Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*. 2003, 226 s. ISBN 80-7080-517-X
- Vykonávacie rozhodnutie Komisie č. 2012/135/EU z 28. februára 2012, ktorým sa podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ o priemyselných emisiách ustanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pre výrobu železa a ocele.
- Vykonávacie rozhodnutie Komisie č. 2016/1032 z 13. júna 2016, ktorým sa podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2010/75/EÚ stanovujú závery o najlepších dostupných technikách (BAT) pre odvetvie výroby neželezných kovov.

https://zlievarenstvo.mtf.stuba.sk/?page_id=358

<https://www.censo.fmmr.tuke.sk/index.php?id=clanky>

Wochele, J., Ludwig, Ch., Schuler, A. J., Krebs A.: Optimization of the battery pyrolysis in a thermal battery recycling process

ISBN: 978-80-8213-115-7



Aktivita je realizovaná v rámci národného projektu
Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku.
Projekt je spolufinancovaný z Kohézneho fondu v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia.