

**METALURŠKI FAKULTET SISAK**

**II METALURGIJA OBOJENIH METALA**

**Zdenka Lenhard**

**Sisak, 2008.**

**SADRŽAJ**

Stranica

<b>1. METALURGIJA ALUMINIJA.....</b>	<b>1</b>
1.1. MINERALNE SIROVINE.....	1
1.2. DOBIVANJE GLINICE.....	2
1.2.1. Bayerov postupak.....	3
1.2.1.1. Raščinjavanje.....	5
1.2.1.2. Razrjeđivanje i taloženje $Al(OH)_3$ .....	5
1.2.1.3. Kalcinacija $Al(OH)_3$ .....	6
1.3. ELEKTROLITIČKA REDUKCIJA GLINICE.....	7
1.3.1. Proizvodnja fluorida.....	7
1.3.1.1. Kriolit.....	7
1.3.1.2. $AlF_3$ .....	8
1.3.1.3. $NaF$ .....	8
1.3.2. Ugljični materijali.....	8
1.3.2.1. Anode.....	8
1.3.2.2. Katode.....	9
1.3.3. Elektrolitička redukcija glinice po Hall-Heroultovom procesu.....	10
1.3.3.1. Pojave na anodama.....	11
1.3.3.2. Pojave na katodama.....	11
1.3.4. Pogon elektrolize.....	12
1.3.4.1. Söderbergove anode.....	12
1.3.4.2. Diskontinuirane pečene anode.....	13
1.3.4.3. Dodavanje glinice.....	14
1.3.4.4. Izmjena anoda.....	15
1.3.4.5. Vađenje dobivenog aluminijskog oksida.....	15
1.3.4.6. Podešavanje sastava elektrolita.....	15
1.3.5. Zbrinjavanje plinova pri elektrolizi.....	16
1.4. OSTALI PROCESI EKSTRAKCIJE ALUMINIJA.....	16
1.4.1. Karbotermijska redukcija.....	16
1.4.2. Elektrotermija legure aluminijskog oksida i silicija.....	17
1.4.3. Procesi razlaganja nitrata.....	17
1.4.4. Magnotermijska redukcija.....	17
1.5. RAFINACIJA ALUMINIJA.....	17
1.5.1. Pretapanje uz taljiva.....	18
1.5.2. Obrada s plinovima.....	18
1.5.3. Troslojna elektrolitička rafinacija.....	18
1.5.3.1. Gadeau postupak.....	19
1.5.3.2. AIAG postupak.....	19
1.5.4. Destilacija u vakuumu.....	20
1.5.5. Zonska rafinacija.....	20

<b>1.6. OBRADA ALUMINIJA I NJEGOVIH LEGURA.....</b>	<b>20</b>
1.6.1. Lijevanje.....	20
1.6.2. Plastična deformacija.....	21
1.6.3. Spajanje.....	21
1.6.4. Strojna obrada.....	22
1.6.5. Toplinska obrada.....	22
1.6.6. Površinska obrada.....	22
1.6.7. Aluminij kao prevlaka na drugim metalima.....	23
<b>1.7. PRERADA SEKUNDARNOG ALUMINIJA.....</b>	<b>23</b>
<b>2. METALURGIJA MAGNEZIJA.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1. RUDE MAGNEZIJA.....</b>	<b>24</b>
2.1.1.    Karbonti.....	25
2.1.1.1.    Magnezit.....	25
2.1.1.2.    Dolomit.....	25
2.1.2.    Kloridi.....	25
2.1.2.1.    Karnalit.....	25
2.1.2.2.    Bišofit.....	25
2.1.3.    Silikati.....	26
<b>2.2. PRIPREMA SIROVINA ZA ELEKTROLIZU.....</b>	<b>26</b>
2.2.1.    Pročišćavanje.....	26
2.2.1.1.    Pročišćavanje karnalita.....	26
2.2.1.2.    Pročišćavanje bišofita.....	27
2.2.2.    Uklanjanje vode iz karnalita i bišofita.....	28
2.2.2.1.    Uklanjanje vode iz karnalita.....	28
2.2.2.2.    Uklanjanje vode iz bišofita.....	29
<b>2.3. ELEKTROLIZA TALINE.....</b>	<b>32</b>
2.3.1.    Ćelija za elektrolizu magnezija.....	35
<b>2.4. TOPLINSKA REDUKCIJA OKSIDA MAGNEZIJA.....</b>	<b>36</b>
2.4.1.    Karbotermijska redukcija.....	37
2.4.2.    Silikotermijska redukcija.....	37
2.4.2.1.    Pidgeon postupak.....	38
2.4.2.2.    Magnetherm postupak.....	38
2.4.2.3.    Bolzano postupak.....	40
2.4.3.    Aluminotermijska redukcija.....	40
<b>2.5. RAFINACIJA MAGNEZIJA.....</b>	<b>41</b>
2.5.1.    Refinacija s taljivima.....	41
2.5.2.    Refinacija destilacijom.....	41
2.5.3.    Elektrolitička refinacija.....	42
2.5.4.    Zonska refinacija.....	42

2.6. PRIMJENA MAGNEZIJA I NJEGOVIH LEGURA.....	42
2.7. PRERADA METALNOG MAGNEZIJA.....	44
3. METALURGIJA TITANA.....	45
3.1. RUDE TITANA.....	46
3.2. OBOGAĆIVANJE RUDA TITANA.....	47
3.3. PRERADA TITANOVIH KONCENTRATA.....	47
3.3.1. Reducirajuće taljenje ilmenita.....	48
3.4. PROIZVODNJA $TiCl_4$ .....	49
3.4.1. Pročišćavanje $TiCl_4$ .....	49
3.4.1.1. Filtracija kroz mehanički filter i sloj drvenog ugljena.....	50
3.4.1.2. Rektifikacija.....	50
3.5. PROIZVODNJA $TiO_2$ .....	50
3.5.1. Prerada ilmenitnog koncentrata sa $H_2SO_4$ .....	50
3.5.2. Dobivanje $TiO_2$ iz titanovog tetraklorida.....	51
3.5.2.1. Hidroliza vodenih otopina $TiCl_4$ .....	51
3.5.2.2. Razlaganje plinovitog $TiCl_4$ s vodenom parom.....	51
3.5.2.3. Sagorijevanje klorida u struji zraka ili kisika.....	51
3.6. DOBIVANJE METALNOG TITANA.....	51
3.6.1. Redukcija s magnezijem – Krollov postupak.....	52
3.6.2. Redukcija s natrijem.....	53
3.6.3. Redukcija $TiO_2$ sa Ca i $CaH_2$ .....	54
3.7. RAFINACIJA TITANA.....	54
3.7.1. Elektrolitička rafinacija titana i titanovih legura.....	54
3.7.2. Rafinacija jodidnim postupkom.....	55
3.8. DOBIVANJE KOMPAKTOG, KOVKOG, DUKTILNOG TITANA IZ SPUŽVE ILI PRAHA.....	56
3.8.1. Taljenje u elektrolučnoj peći.....	56
3.8.2. Sintermetalurgija.....	57
4. METALURGIJA BERILIJA.....	58
4.1. RUDE BERILIJA.....	59
4.2. ELEKTROLIZA TALINE.....	59
4.3. TOPLINSKA REDUKCIJA.....	61
4.4. RAFINACIJA BERILIJA.....	62
4.4.1. Rafinacija destilacijom.....	62
4.4.2. Elektrolitička rafinacija.....	62
5. METALURGIJA KALCIJA.....	63
5.1. RUDE KALCIJA.....	63

5.2. DOBIVANJE KALCIJA ELEKTROLIZOM TALINE.....	64
5.2.1. Kontaktna katoda.....	64
5.2.2. Tekuća katoda.....	65
5.3. DOBIVANJE KALCIJA ALUMNOTERMIJOM.....	65
6. METALURGIJA NATRIJA.....	66
6.1. DOBIVANJE NATRIJA KEMIJSKOM REDUKCIJOM .....	66
6.2. KASTNEROV POSTUPAK DOBIVANJA NATRIJA.....	67
6.3. DOBIVANJE NATRIJA ELEKTROLIZOM NaOH.....	67
6.4. DOBIVANJE NATRIJA ELEKTROLIZOM NaCl.....	69
7. METALURGIJA LITIJA.....	71
7.1. RUDE LITIJA.....	71
7.2. DOBIVANJE LITIJA.....	72
7.2.1. Dobivanje litija elektrolizom klorida.....	72
7.2.2. Dobivanje litija redukcijom oksida i karbonata.....	72
7.3. RAFINACIJA LITIJA.....	73
8. METALURGIJA GERMANIJA.....	74
8.1. RUDE GERMANIJA.....	75
8.2. DOBIVANJE GERMANIJA.....	75
8.2.1. Koncentriranje germanija iz raznih sirovina.....	76
8.2.1.1. Koncentriranje germanija sublimacijom sulfida.....	76
8.2.1.2. Koncentriranje germanija iz međuprodukata metalurgije obojenih metala.....	76
8.2.1.3. Koncentriranje germanija iz otpada pri preradi ugljena.....	77
8.2.1.4. Koncentriranje germanija iz otopina ionskom izmjenom i ekstrakcijom otapalima.....	77
8.2.2. Prerada metalurškog germanijevog koncentrata radi dobivanja elektronički čistog GeO <sub>2</sub> .....	77
8.2.2.1. Kloriranje radi dobivanja sirovog GeCl <sub>4</sub> .....	78
8.2.2.2. Pročišćavanje GeCl <sub>4</sub> .....	78
8.2.2.3. Hidroliza GeCl <sub>4</sub> .....	79
8.2.3. Proizvodnja germanija kao poluvodiča.....	80
8.2.3.1. Redukcija GeO <sub>2</sub> s vodikom.....	80
8.3. ZONSKA RAFINACIJA GERMANIJA.....	82
8.4. PRERADA GERMANIJEVIH OTPADAKA.....	82
9. METALURGIJA GALIJA.....	84
9.1. SIROVINE ZA DOBIVANJE GALIJA.....	85

<b>9.2. INDUSTRIJSKI POSTUPCI IZDVAJANJA GALIJA IZ POLAZNIH SIROVINA.....</b>	<b>86</b>
9.2.1.  Izdvajanje galija iz aluminatne lužine Bayerovog procesa.....	86
9.2.1.1.  Elektroliza na živinoj katodi.....	86
9.2.1.2.  Cementacija.....	86
9.2.2.  Izdvajanje galija iz anodne legure dobivene pri elektrolitičkoj rafinaciji aluminijske.....	87
<b>9.3. DOBIVANJE METALNOG GALIJA.....</b>	<b>87</b>
<b>9.4. RAFINACIJA GALIJA.....</b>	<b>88</b>
9.4.1.  Rafinacija tehničkog galija.....	88
9.4.1.1.  Kiselo alkalna obrada.....	88
9.4.1.2.  Vakuumska rafinacija.....	88
9.4.1.3.  Elektrolitička rafinacija.....	88
9.4.1.4.  Zonska rafinacija.....	89
9.4.2.  Rafinacija galijevih soli.....	89
9.4.2.1.  Kloridni postupak.....	89
9.4.2.2.  Subkloridni postupak.....	89
9.4.3.  Postupci primjenjeni u praksi.....	89
<b>10. METALURGIJA INDIJA.....</b>	<b>91</b>
10.1. SIROVINE ZA DOBIVANJE INDIJA.....	92
10.2. VAĐENJE INDIJA IZ OBOGAĆENIH PRODUKATA.....	92
10.2.1.  Dobivanje indijevih koncentrata.....	93
10.2.1.1.  Taloženje indija kao teško topivog spoja.....	93
10.2.1.2.  Selektivna cementacija indija. ....	94
10.2.1.3.  Izdvajanje indija ekstrakcijom otapalima.....	94
10.2.1.  Dobivanje sirovog indija.....	94
10.3. RAFINACIJA SIROVOG INDIJA.....	94
10.3.1.  Kemijski postupci rafinacije.....	95
10.3.1.1.  Taljenje pod slojem NaOH.....	95
10.3.1.2.  Taljenje pod slojem ZnCl <sub>2</sub> i NH <sub>4</sub> Cl.....	95
10.3.1.3.  Taljenje pod slojem glicerina s NH <sub>4</sub> Cl.....	95
10.3.1.4.  Taljenje pod slojem glicerina s KJ.....	95
10.3.1.5.  Uklanjanje olova kao sulfata.....	95
10.3.2.  Elektrolitička rafinacija indija.....	95
10.3.2.1.  Anoda od sirovog indija.....	95
10.3.2.2.  Anode od amalgama indija.....	96
10.3.3.  Vakuumska rafinacija indija.....	96
10.3.4.  Zonska rafinacija indija.....	96

<b>11. METALURGIJA SELENA I TELURA.....</b>	<b>97</b>
11.1 SIROVINE ZA DOBIVANJE SELENA I TELURA.....	98
11.2. DOBIVANJE SELENA I TELURA IZ ANODNIH MULJEVA.....	98
11.2.1. Postupci za preradu anodnog mulja.....	99
11.3. DOBIVANJE SELENA I TELURA IZ MULJA OD PROIZVODNJE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	100
11.3.1. Dobivanje tehničkog selena postupkom prženja.....	100
11.3.2. Dobivanje tehničkog telura iz prženca.....	100
11.3.3. Dobivanje tehničkog selena i telura sulfidnim postupkom.....	101
11.4. DOBIVANJE ČISTOG SELENA.....	101
11.5. DOBIVANJE ČISTOG TELURA.....	102
11.5.1. Kemijski postupci.....	102
11.5.1.1. Frakcijska redukcija telura iz kisele otopine.....	102
11.5.1.2. Pretaloživanje TeO <sub>2</sub> iz kisele ili bazne otopine.....	102
11.5.1.3. Prekristalizacija telurovih spojeva.....	102
11.5.2. Fizički postupci.....	103
11.5.2.1. Destilacija telura u struji inertnog plina.....	103
11.5.2.2. Sublimacija i destilacija telura u vakuumu.....	103
11.5.2.3. Destilacija telurovih spojeva.....	103
11.5.2.4. Zonska rafinacija.....	103
11.5.2.5. Usmjerena kristalizacija.....	103
<b>12. METALURGIJA URANA.....</b>	<b>104</b>
12.1. RUDE I LEŽIŠTA URANA.....	105
12.2. PREDKONCENTRIRANJE URANOVIIH RUDA.....	107
12.3. PIROMETALURŠKA PRIPREMA.....	107
12.3.1. Prženje.....	108
12.3.2. Toplinsko razlaganje.....	108
12.3.3. Sagorijevanje organskih tvari.....	108
12.4. IZLUŽIVANJE URANA IZ RUDA.....	108
12.4.1. Izluživanje urana s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kiselni postupak).....	108
12.4.2. Izluživanje urana otopinom karbonata (alkalni postupak).....	109
12.5. ODJELJIVANJE KRUTO-TEKUĆE.....	110
12.6. TALOŽENJE TEHNIČKIH URANOVIIH SOLI IZ OTOPINE.....	111
12.6.1. Direktno kemijsko taloženje.....	111
12.6.2. Redukcija s vodikom.....	112
12.6.3. Koncentriranje otopine ionskom izmjenom.....	112
12.6.4. Koncentriranje otopina urana ekstrakcijom otapalima.....	112
12.7. PROIZVODNJA TEHNIČKIH URANOVIIH SOLI IZ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	113
12.8. PROČIŠĆAVANJE TEHNIČKIH URANOVIIH SOLI.....	113

12.8.1. Otapanje tehničkih uranovih soli.....	113
12.8.2. Pročišćavanje otopine ekstrakcijom otapalima.....	114
12.8.2.1. Ekstrakcija s dietileterom.....	114
12.8.2.2. Ekstrakcija s TBP.....	114
12.8.3. Taloženje nuklearno čistih uranovih soli.....	114
12.8.3.1. Taloženje u obliku uranil-nitrata-heksahidrata.....	114
12.8.3.2. Taloženje u obliku uran-pentoksida.....	115
12.8.3.3. Taloženje u obliku amonij-diuranata.....	115
12.9. KALCINACIJA URANOVH SOLI.....	115
12.9.1. Kalcinacija uranil-nitrata-heksahidrata (denitracija).....	115
12.9.2. Kalcinacija uranovog peroksida.....	117
12.9.3. Kalcinacija amonijevog diuranata.....	117
12.10. REDUKCIJA VIŠIH URANOVH OKSIDA DO $UO_2$ .....	117
12.11. FLUORIRANJE $UO_2$ .....	118
12.11.1. Suho fluoriranje.....	118
12.11.2. Mokro fluoriranje.....	118
12.12. REDUKCIJA $UF_4$ DO METALA.....	119
12.12.1. Redukcija s kalcijem.....	119
12.12.2. Redukcija s magnezijem.....	120
12.13. VAKUUMSKO TALJENJE I LIJEVANJE URANA.....	121
12.14. HIGIJENSKO-TEHNIČKA ZAŠTITA U METALURGIJI URANA.....	122
<b>L i t e r a t u r a.....</b>	<b>124</b>



# 1. METALURGIJA ALUMINIJA

Po rasprostranjenosti aluminij dolazi iza kisika i silicija, a ima ga 7,5-8,1% u Zemljinoj kori (najrašireniji metalni element). Temperatura taljenja mu je  $660^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $2519^{\circ}\text{C}$  a gustoća  $2,7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Poslije čelika, najviše se primjenjuje od svih metala.

Na zraku se brzo prevlači zaštitnim oksidnim slojem, koji ga štiti od daljnje korozije.

U Starom i Srednjem vijeku, primjenjivao se je samo spoj aluminija – alaun,  $\text{M}''\text{M}'''(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  za bojanje, u kožarstvu, medicini, pri proizvodnji stakla itd.

Zbog velikog afiniteta prema kisiku, aluminij se je komercijalno počeo proizvoditi tek krajem 19-tog stoljeća. Prvo se aluminijska ruda - boksit raščinjava po Bayerovom postupku s NaOH pri visokim temperaturama i tlaku. Pri tome aluminij prelazi u otopinu u obliku aluminata ( $\text{NaAlO}_2$ ). Razrjeđivanjem i hlađenjem otopine dolazi do taloženja  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , koji se zatim kalcinira da se odstrani voda i dobije konačni produkt čisti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – glinica. Neizreagirane nečistoće odstranjuju se u obliku crvenog mulja. Za elektrolizu otopine glinice u rastaljenom kriolitu  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (elektroliza taline) uz ugljične elektrode, može se reći da je jedina metoda kojom se danas aluminij proizvodi komercijalno.

Aluminij i njegove legure primjenjuju se zbog male gustoće, odličnih mehaničkih osobina, otpornosti prema koroziji, zbog visoke električne i toplinske vodljivosti, zbog specifičnih optičkih svojstava, zbog dobre obradljivosti itd. Važni su u izgradnji prometnih sredstava (automobili, avioni, brodovi...) zatim u elektrotehnici (vodiči, konstrukcijski elementi...), u građevinarstvu (limovi, okviri za prozore i vrata, oblaganje fasada...) u kemijskoj i prehrambenoj industriji (razni aparati, spremišta, posude, cjevovodi, kuhinjski aparati, limenke, ambalaža...). Aluminijski prah primjenjuje se za dezoksidaciju, u pirotehnici, za platiniranje i dr.

Aluminij je neutrovan i nemagnetičan.

## 1.1. MINERALNE SIROVINE

Sirovine za aluminij su boksiti i boksitni lateriti. Prosječni sastav boksita je :

45-55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

15-30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

- 1-7% SiO<sub>2</sub>  
 2-3% TiO<sub>2</sub>  
 12-30% konstitucijske vode

Aluminijev oksid nalazi se u boksitu u tri hidratizirana oblika:

- hidrargilit ili gipsit
- bemit
- dijaspor

koji se razlikuju po svojstvima kako je prikazano u tablici 1.

Tablica 1: **Karakteristike aluminijevih oksida**

	Hidrargilit	Bemit	Dijaspor
Sastav	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
Kristalni sustav	monoklinski	rompski	rompski
Relativna gustoća, 10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup>	2,42	3,01	3,44
Temp.dehidratacije, °C	150	350	450
Dehidratacijom nastaje	γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sadržaj Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	65,4	85	85

Gotovo svi europski boksiti su monohidratni. Trihidratni se nalaze u Surinamu, SAD, Zapadnoj Australiji. Miješani boksiti, mono i trihidratni nalaze se na Jamajki, Haitima, Australiji. Pretežno bemitnog tipa su boksiti Francuske, naši, Mađarske i Italije, dok su grčki dijasporni.

Kvaliteta boksita najviše zavisi o primjesama željeza i silicija. Prisutno željezo nema bitan utjecaj pri Bayerovom procesu, jer nije topivo u NaOH. Ali ako ga ima više nastaje više crvenog mulja s kojim se gubi i više lužine. Željezo daje i crveno smeđu boju boksitima. Ako boksiti sadrže svega 5% željeza, boja im je puno svjetlija pa se nazivaju bijelima. Prisutan silicij reagira pri Bayerovom procesu s lužinom, pa njegova količina mora biti ograničena.

## 1.2. DOBIVANJE GLINICE

Zbog velikog afiniteta prema kisiku, aluminij se ne može dobiti direktnom redukcijom, jer se kod redukcije oksid aluminija reducira nakon redukcije svih

prisutnih oksida metala. Iz tako dobivenog «sirovog» aluminijskog oksida, nečistoće se ne bi mogle rafinirati uobičajenim metalurškim metodama, a to je lakša oksidacija nečistoća, jer se aluminij oksidira najlakše. Zato se za proizvodnju aluminijskog oksida mora prvo dobiti čisti spoj aluminijskog oksida – glinica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), koji se zatim reducira.

Ugljik kao reducens za glinicu nije pogodan, jer se glinica reducira s ugljikom tek na  $2000^\circ\text{C}$ , a na toj temperaturi aluminij ima veliki afinitet prema ugljiku pa dolazi do stvaranja karbida. Ugljik se može primjeniti kao reducens samo u prisustvu nekog drugog metala (Si, Fe, Cu) koji ima visoku točku vrenja a koji se lako legira s aluminijem. Produkt toga postupka je legura aluminijskog oksida i primjenjenog metala, koja se može direktno upotrebljavati ili može služiti i kao sirovina za dobivanje aluminijskog oksida.

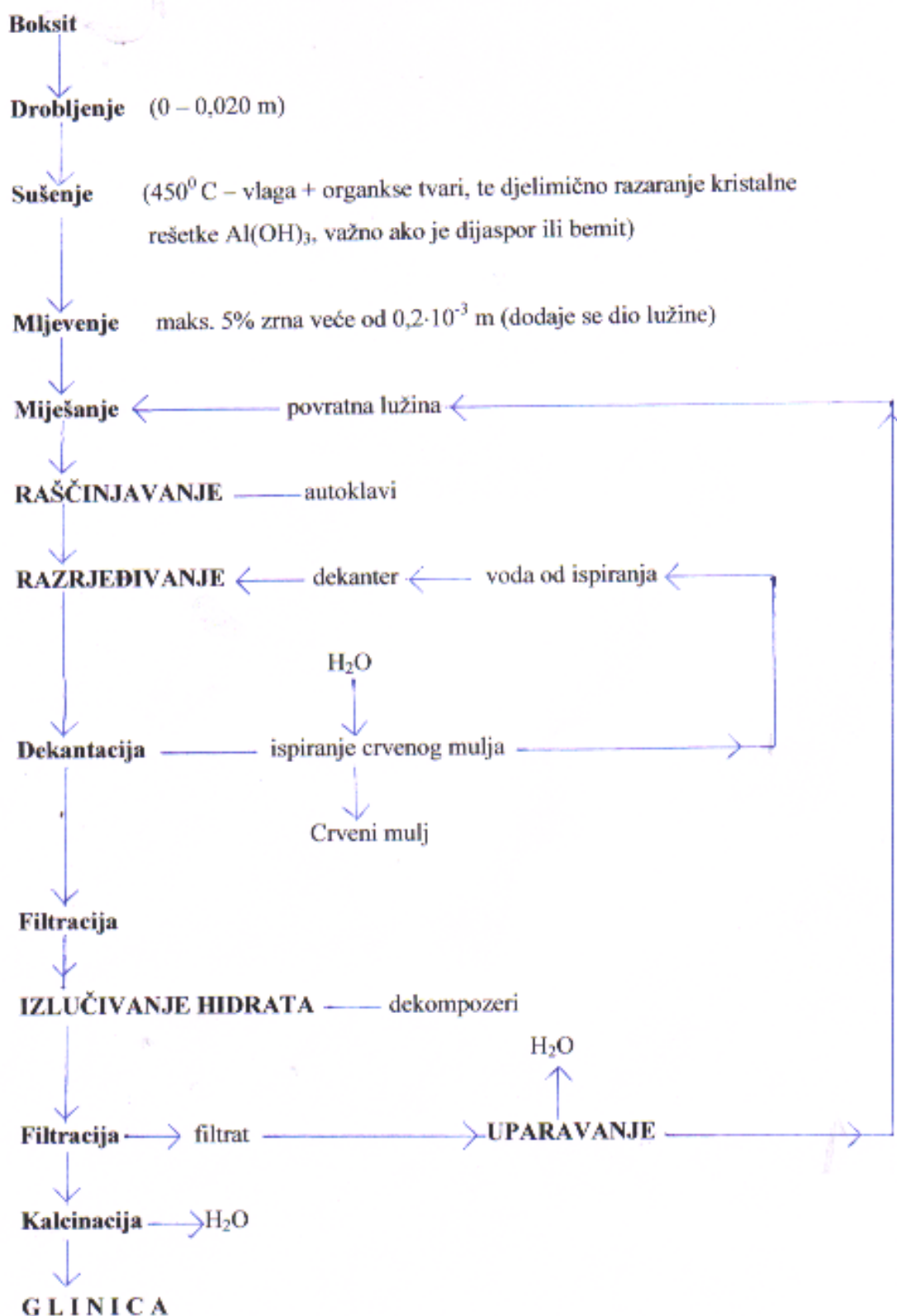
Elektroliza aluminijskog oksida iz vodenih otopina nije moguća zbog jako negativnog redukcijskog potencijala izdvajanja aluminijskog oksida ( $-1,66\text{ V}$ ), negativnijeg od vodika, koji bi se zato izdvajao na katodi prije aluminijskog oksida.

Zato se elektroliza taline može smatrati jedinom komercijalnom metodom dobivanja aluminijskog oksida, makar se intenzivno radi i na istraživanju drugih metoda, specijalno karbotermijskih.

Za dobivanje glinice može se primjeniti više postupaka (bazni, kiseli, elektrotermijski), od koji neki imaju samo povijesno značenje. Najšestije je primjenjivan Bayerov postupak.

### **1.2.1. Bayerov postupak**

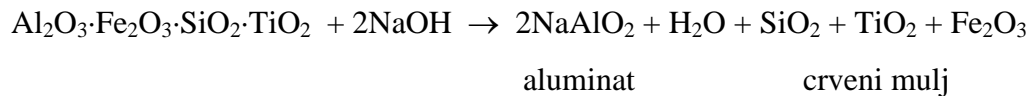
Primjenjuje se već više od stotinu godina. Za to vrijeme tehnologija procesa se nije promijenila, ali se je provela modernizacija sa sredstvima koja su danas na raspolaganju. Shema Bayerovog postupka prikazana je na slici 1.



Slika 1: Shema Bayerovog postupka

### 1.2.1.1. Raščinjavanje

Boksit se raščinja (izlužuje) s NaOH, pri čemu aluminij prelazi u otopinu kao aluminat, a neizreagirani ostatak čini crveni mulj:



Zbog jednostavnosti uzima se da nastaje NaAlO<sub>2</sub>, makar se zna da postoje i drugi oblici kao Na<sub>2</sub>Al(OH)<sub>5</sub>, Na<sub>3</sub>Al(OH)<sub>6</sub> ....

Aluminati nastaju djelovanjem lužina (ili karbonata) na oksid ili hidroksid aluminija. Raščinjavanje se provodi u autoklavu i traje oko 8 sati. Dobivena otopina je skoro zasićena, i pri tim uvjetima iz nje se ne može izdvajati Al(OH)<sub>3</sub>, pa se provodi slijedeća stepenica rada razrjeđivanje i taloženje.

### 1.2.1.2. Razrjeđivanje i taloženje Al(OH)<sub>3</sub>

Stabilnost aluminatnih otopina (to znači kod kojih okolnosti će doći ili ne doći do taloženja Al(OH)<sub>3</sub>) ovisi o:

- koncentraciji NaOH,
- kaustičnom omjeru,  $\alpha_k = 1,645 \cdot \% \text{Na}_2\text{O} / \% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,

$$(1,645 = M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / M_{\text{Na}_2\text{O}} = 101,961 / 61,98)$$

- i temperaturi.

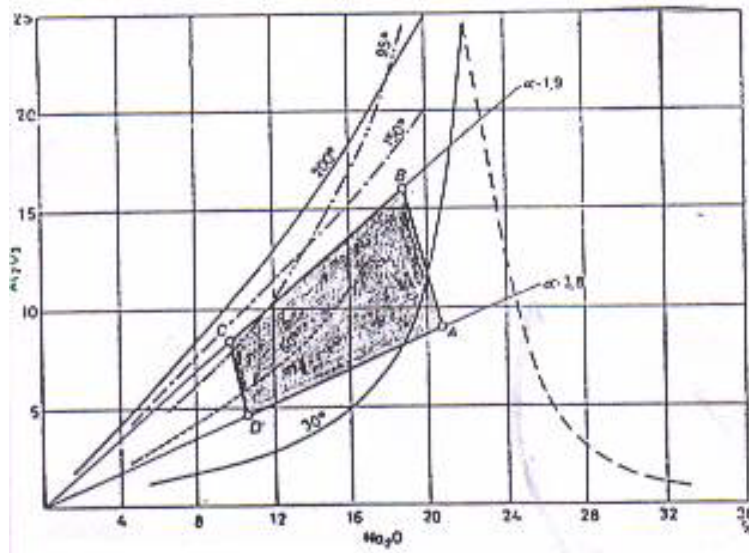
Do taloženja Al(OH)<sub>3</sub> iz aluminatne otopine dolazi nakon razrjeđenja, kada je koncentracija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100-150 g/dm<sup>3</sup>, koncentracija Na<sub>2</sub>O 150 g/dm<sup>3</sup> a kaustični omjer  $\alpha_k = 1,7-1,8$ .

Zato za dobro vođenje Bayerovog postupka treba dobro poznavati uvjete, pri kojima dolazi do glavnih faza Bayerovog procesa kako je prikazano na slici 2 u dijagramu aluminatnih lužina. Slika prikazuje krivulje ravnoteže ili krivulje topivosti između zasićene otopine aluminijevog hidroksida i neotopljene krute faze na različitim temperaturama. Krivulje imaju izraziti maksimum, što znači da topivost glinice opada iznad određene koncentracije Na<sub>2</sub>O.

Tako se na:

- 30-60<sup>0</sup> C iz otopine taloži Al(OH)<sub>3</sub>
- 95<sup>0</sup> C izdvaja i ispire crveni mulj
- 150<sup>0</sup> C raščinja hidrargilit (lako je topiv)
- 200<sup>0</sup> C raščinjavaju teško topivi boksiti (dijaspor, bemit)

Iz dijagrama se vidi da se razrjeđivanjem otopine i snižavanjem temperature na 60<sup>0</sup> C počinje izdvajati talog Al(OH)<sub>3</sub>.

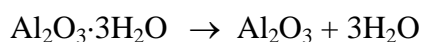


A = sastav povratne lužine, B = sastav lužine u kojoj se otopio Al(OH)<sub>3</sub> iz boksita,  
C = sastav aluminata nakon razrjeđenja, D = sastav lužine nakon izdvajanja taloga Al(OH)<sub>3</sub>

**Slika 2: Prikaz Bayerovog procesa na dijagramu aluminatnih lužina**

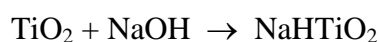
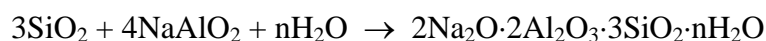
### 1.2.1.3. Kalcinacija Al(OH)<sub>3</sub>

Kalcinacija dobivenog Al(OH)<sub>3</sub> u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provodi se zatim na 1000-1200<sup>0</sup> C:



Dobiveni bezvodni oksid aluminijski je sirovina za slijedeći stupanj procesa, taljevinsku elektrolizu.

Problem Bayerovog procesa je gubitak skupe NaOH. Dio lužine gubi se s odstranjivanjem crvenog mulja, a dio se gubi pri reakciji NaOH sa SiO<sub>2</sub> i pri reakciji s titanom (nastaje natrij-metatitanat):



Za dobivanje jedne tone glinice potrebno je 2,2-2,5 tona boksita, 70-100 kg alkalija, 14·10<sup>6</sup> kJ toplinske energije, do 0,9·10<sup>6</sup> kJ električne energije i 4-6 sati rada.

### 1.3. ELEKTROLITIČKA REDUKCIJA GLINICE

Elektrolit za elektrolizu taline, osim glinice, sadrži različite fluoridae (najvažniji je kriolit  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , zatim  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$  i niz drugih, koji mu korigiraju sastav i svojstva), kao i ugljične materijale za elektrode i oblaganje ćelija.

#### 1.3.1. Proizvodnja fluorida

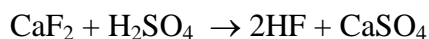
##### 1.3.1.1. Kriolit

Formula kriolita,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , može se prikazati i u slijedećem obliku  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ , gdje se vidi da je molarni omjer  $\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 3$ . Taj omjer naziva se kriolitni omjer, i ima veliku ulogu pri elektrolizi. Elektroliza se provodi kod kriolitnog omjer 2,6-2,8, zbog malog suviška  $\text{AlF}_3$ .

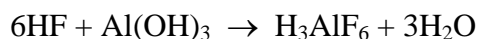
Pošto kriolita ima malo u prirodi za proces se primjenjuje umjetni kriolit, a glavna sirovina za njegovo dobivanje je  $\text{CaF}_2$  – «fluorit», makar se može dobiti i iz drugih sirovina.

Prirodni fluorit nije dovoljno čist pa se obogaćuje flotacijom, a dobiveni produkt tada sadrži 96%  $\text{CaF}_2$ . Iz tog koncentara kriolit se može dobiti kiselim i alkalnim postupkom.

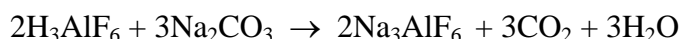
**Kiseli postupak** – najprije se ide na dobivanje fluoridne kiseline iz  $\text{CaF}_2$ :



Dobivenoj HF moraju se dodati ostale komponente za kriolit, a to su aluminij i natrij. Aluminij se obično dodaje kao  $\text{Al}(\text{OH})_3$  te nastaje  $\text{H}_3\text{AlF}_6$ :

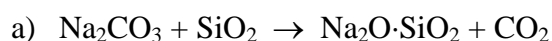


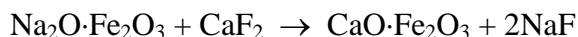
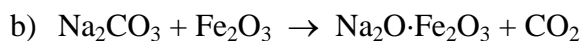
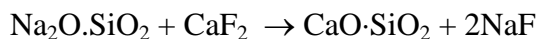
Natrijeva komponenta dodaje se kao  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ili  $\text{NaOH}$ , te se dobivena kiselina neutralizira:



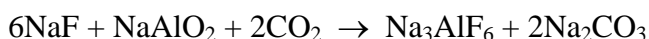
Taloži se kriolit, koji je jako malo topiv u vodi, talog se odfiltrira i suši na  $130\text{-}140^\circ\text{C}$  jer sadrži 15-20% vode.

**Alkalni postupak** – najprije se sinteriranjem fluorita i sode s oksidima željeza i silicija dobiva  $\text{NaF}$ .





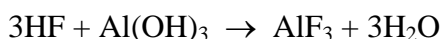
Izluživanjem s vodom dobiveni NaF prelazi u otopinu. Tada se provodi karbonizacija smjese otopina NaF uz dodatak aluminatne otopine,  $\text{NaAlO}_2$ , pri čemu se taloži kriolit:



Dobiveni kriolit se filtrira i suši.

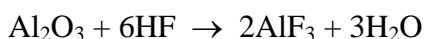
### 1.3.1.2. $\text{AlF}_3$

To je isključivo sintetički produkt. Može se dobiti neutralizacijom HF s  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



Problem je odvijanje niza pratećih reakcija a i nastali  $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nije dovoljno samo osušiti, nego se mora kalcinirati, nakog čega još uvijek preostaje 0,5 molekule vode, koja se može odstraniti samo pirohidrolizom.

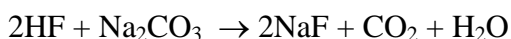
Zato je bolje dobivati  $\text{AlF}_3$  u reaktorima na  $550^\circ\text{C}$  gdje glinica reagira s plinovitim HF:



Dobiveni  $\text{AlF}_3$  ima bolju kvalitetu.

### 1.3.1.3. NaF

Dobiva se neutralizacijom HF sa sodom:



I ostali fluoridi ( $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ..) koji se dodaju elektrolitu za poboljšanje njegovih osobina, proizvode se neutralizacijom HF s karbonatima tih metala.

## 1.3.2. Ugljični materijali

### 1.3.2.1. Anode

Potrošnja ugljičnih anoda pri proizvodnji aluminija je oko 400-500 kg/t Al, dok bi ih se teorijski trebalo trošiti samo 333 kg/t.



Sirovine za proizvodnju anodu su *smolni i naftni (petrol) koks*, koji čine kostur anode, a kao vezivo se primjenjuje *smola katrana kamenog ugljena*.

Svaka tvornica ima svoje specifične zahtjeve na kvalitetu pojedinih sirovina.

Za elektrolizu se primjenjuju dvije vrste anoda:

- Söderbergove (kontinuirane ili neprekinute)
- Pečene (diskontinuirane i kontinuirane)

**Söderbergove** anode sastoje se od metalnog cilindra u koji se nabija anodna masa. Anoda na dnu sazrijeva a na vrhu se stalno nabija svježa masa.

**Pečene** anode primjenjuju se najčešće. Naftni koks se najprije suši, prosijava i fino melje. Zatim se usitnjava smola koja služi kao vezivo. Smola i petrol koks miješaju se i zagrijavaju da dođe do topljenja smole. Tada dolazi faza prešanja određenih oblika i dimenzija. Tako dobivena anoda naziva se zelena. Ona se hladi, sazrijeva određeno vrijeme da se uravnoteže unutarnje elastične sile, a onda dolazi faza pečenja. To je najzahtjevnija faza, mora se strogo pridržavati temperaturnog režima. Pečenje se provodi do 1000<sup>0</sup> C, a traje 18-22 dana. Hlađenje je isto zahtjevno, a anode se iz peći vade kada se ohlade na 100<sup>0</sup> C.

Radi zaštite od korozije anode se prskaju tekućim aluminijem.

Dobra kvaliteta anoda prepoznaje se po malom utrošku.

Kontinuirane pržene anode primjenjuju se rijetko.

### 1.3.2.2. Katode

Pri proizvodnji aluminija katode ne sudjeluju u procesu, pa se za njihovu proizvodnju mogu primjenjivati ugljični materijali slabije kvalitete: antracit (ima puno pepela), termoantracit (dobiva se iz antracita pa im bolja svojstva), ljevaonički koks (ima puno pepela).

Sve te sirovine moraju se prije primjene koksirati radi postizanja boljih mehaničkih osobina. Kao vezivo za katode primjenjuje se također smola, istih osobina kao za anode. Katodni produkti su:

- katodni blokovi, za oblaganje podova ćelije (katode)
- katodna masa koja služi kao vezivo pri ugranj katodnih blokova, ili za izgradnju bočnih zidova ćelije.

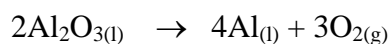
Ugljične anode, koje se troše jer sudjeluju u procesu elektrolize, nastojalo se je zamijeniti s neugljičnim, koje ne bi sudjelovale u procesu, ali još uvijek nije pronađen zadovoljavajući materijal. S neugljičnim katodama riješio bi se problem njihove trajnosti i ne uključivanja sastojaka kupke u njih.

### 1.3.3. Elektrolitička redukcija glinice po Hall-Heroultovom procesu

Hall (Amerikanac) i Heroult (Francuz) istovremeno su, neovisno jedan od drugog pronašli da se aluminij može dobiti elektrolizom glinice otopljene u rastaljenom kriolitu.

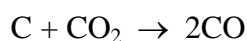
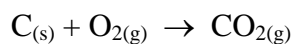
Princip elektrolize taline je da se glinica -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , disocira u kupki fluorida, te elektrolitički razlaže uslijed djelovanja istosmjernje struje.

Elektrolizom taline glinica/kriolit izdvaja se na katodi aluminij a na anodi kisik:

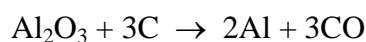
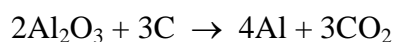


Aluminij ima veću gustoću od taline glinica/kriolit i odlazi na dno ćelije, od kuda se povremeno vadi.

Kisik bi se trebao izdvajati na anodi, ali kako je ona ugljična, oksidira se s kisikom do primarnog anodnog produkta  $\text{CO}_2$  odnosno dalje do CO:



pa se proces elektrolize može prikazati reakcijama:



Prema Boudarovoju reakciji plin bi kod temperature elektrolize od  $950\text{-}970^0\text{ C}$  trebao sadržavati 98,25% CO i 1,75%  $\text{CO}_2$ , ali uslijed raznih utjecaja, u praksi sadrži 30-60%  $\text{CO}_2$ .

Iz jednadžbe se može zaključiti da se za vrijeme elektrolize troši samo glinica i anode. Prisutni ioni  $\text{Na}^+$  i  $\text{F}^-$  (nastali disocijacijom fluoridnih soli) se ne razelektriziravaju nego su samo nositelji elektriciteta.

Na proces elektrolize veliki utjecaj imaju karakteristike elektrolita:

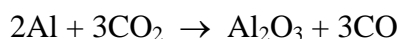
1. Talište i temperatura procesa (950-970<sup>0</sup> C)
2. Gustoća (ovisi o sastavu i temperaturi)
3. Električna vodljivost (ovisi o sastavu i temperaturi)
4. Topivost glinice u kupki (najveća u čistom kriolitu, dodaci ju smanjuju)
5. Viskozitet (o njemu ovisi brzina difuzije sastojaka, glinica ga povećava)
6. Hlapivost (ovisi o sastavu i temperaturi)
7. Topivost aluminija u kupki (katodni aluminij reagira s elektrolitom, s kojim je u direktnom dodiru)
8. Površinska napetost (važna zbog pojave anodnog efekta)

Na učinkovitost procesa elektrolize utječu i pojave na elektrodama.

### 1.3.3.1. Pojave na anodama

Na anodama dolazi do stvaranja anodnog plina i pojave anodnog efekta

**Anodni plin** - dokazano je nastajanje CO i CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> nastaje kao primarni anodni produkt, a za CO se smatra da ustvari nastaje reakcijom CO<sub>2</sub> s katodnim aluminijem otopljenim u elektrolitu:



To je reakcija reoksidacije aluminija čime se smanjuje iskorištenje struje.

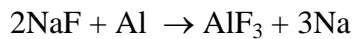
**Anodni efekt**, pojavljuje se kada koncentracija glinice padne ispod određene granice. Pri tome dolazi do naglog skoka napona, od normalnih 4-5 V na 20-60 V. Pojava se primjećuje po iskričenju na dodirnoj površini anode i elektrolita. Elektrolit se prividno odvaja od anode (nema vlaženja anode), jer se oko nje stvorio plinski omotač, elektroliza prestaje, a izdvajaju se CF<sub>2</sub> i fluoridi tipa C<sub>n</sub>F. Gustoća struje kod koje dolazi do anodnog efekta naziva se kritična gustoća, a na nju djeluju sastav taline i vrsta soli, temperatura, priroda plinske faze itd. Efekt se uklanja dodavanjem svježeg gline.

### 1.3.3.2. Pojave na katodama

Na katodama dolazi do razelektriziranja Al<sup>3+</sup> iona, do izlučivanja natrija, zatim do oslobađanja natrija i natrijevih spojeva u katodnom ugljiku, te stvaranja Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

**Razelektriziranje Al<sup>3+</sup> iona** je normalno izdvajanje aluminija na katodi.

**Izlučivanje natrija**, nastali aluminij reagira sa sastojcima elektrolita, i jednom takvom reakcijom nastaje natrij:



Natrija smije biti u aluminiju samo do neke granice. Natrij je malo topiv u aluminiju, a na katodi se zbog negativnijeg potencijala, izdvaja poslije aluminija.

**Oslobađanje natrija i natrijevih spojeva u katodnom ugljiku** - na početku procesa elektrolize (zbog direktnog dodira obloge i elektrolita), natrij se impregnira u katodnu oblogu. Kako je natrij relativno lako topiv u ugljiku, nastaju spojevi natrija koji narušavaju kristalnu rešetku ugljika, što utječe na trajnost katodnih blokova.

**Stvaranje  $\text{Al}_4\text{C}_3$**  - na površini katoda dokazano je i stvaranje karbida, koji isto utječu na njihovu trajnost.

Elektrolitička ćelija radi pri naponu od 4-5 V, iskorištenju struje 85-90%, i iskorištenju energije oko 40%.

### 1.3.4. Pogon elektrolize

Zbog malog ekvivalenta izdvajanja aluminija 0,3354 g/A·h, proces elektrolize je jako spor (za izdvajanje 1 kg aluminija treba 3 sata), pa pogon mora imati veliki broj ćelija (do 300). Ćelije su poredane paralelno ili okomito na os hale (kod okomitog rasporeda lakša je kompenzacija jakih magnetskih polja). Poznavanjem utjecaja magnetskih polja poboljšava se iskorištenje struje i energije.

Elektrolitičku ćeliju čini čelično korito, iznutra obloženo vatrostalnom oblogom, na koju se stavlja ugljična masa pa ugljični blokovi, koji su katoda. U katodni su blok, s lijevanim željezom, zaliveni čelični katodni vodiči.

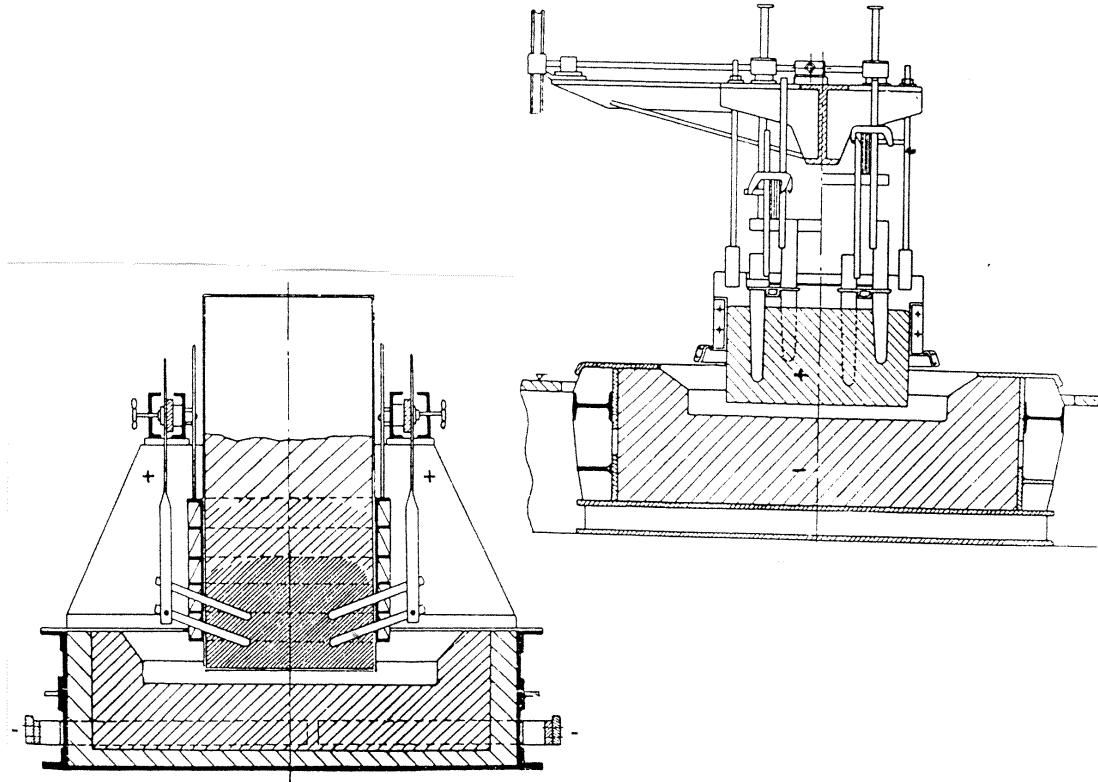
Trajnost ćelije zavisi o trajnosti katodnih blokova a to je u novije vrijeme do 10 godina.

Ćelije rade uglavnom s pečenim diskontinuiranim anodama, ali i sa Söderbergovim.

#### 1.3.4.1. Söderbergove anode

Dobro je što kod njih nema prešanja i pečenja, te anodnog otpada, aluminijska oplata štiti anodu od oksidacije i loma, dobar je toplinski koeficijent korisnog djelovanja ćelije. Jedna kontinuirana anoda može zamijeniti nekoliko pečenih. Mane su im slabija kvaliteta, veća potrošnja, viši anodni napon, malo iskorištenje struje, velika potrošnja energije i veliko izbacivanje ugljikovodika.

Na slici 3 prikazane su Söderbergove anode u koje su klinovi za dovod struje postavljeni koso ili okomito.

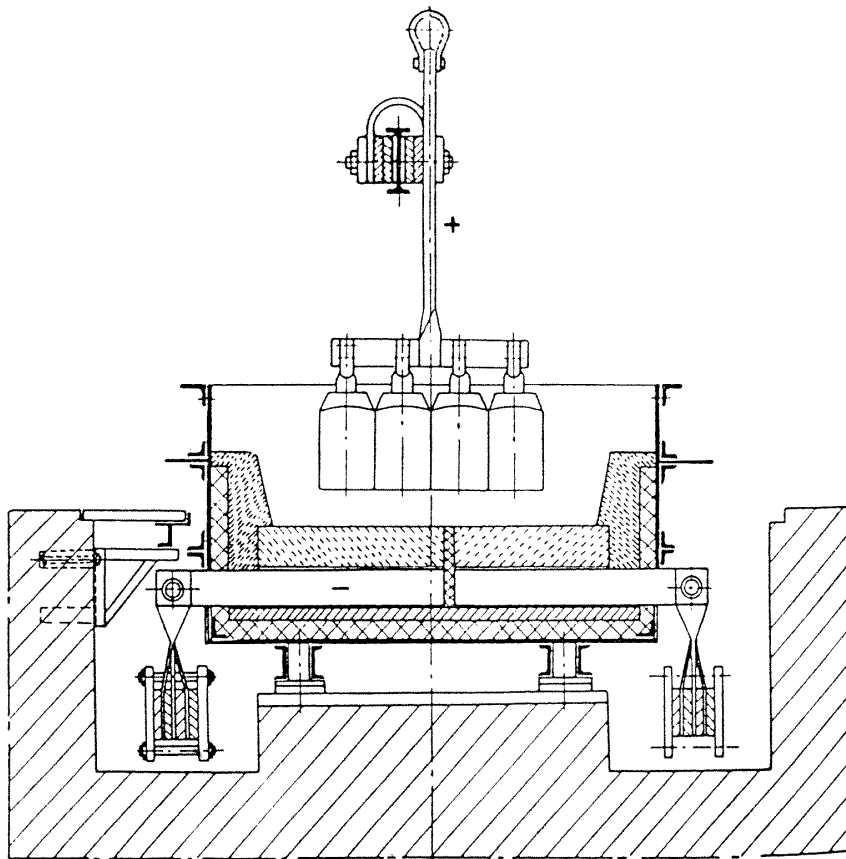


**Slika 3: Söderbergove anode**

#### **1.3.4.2. Diskontinuirane pečene anode**

Postavlja ih se određen broj (prema jakosti struje) u više redova (12-24 komada). Dimenzije određuju proizvođači. Na slici 4 prikazana je ćelija s pečenim diskontinuiranim anodama. S dovodom struje povezane su preko anodnih klinova. Anodni klinovi spojeni su s anodom tako da su zaliveni s lijevanim željezom ili specijalnom masom za nabijanje.

Glavni vodič struje vezan je na dizalicu, koja omogućava dizanje i spuštanje anoda. Prosječno se troši jedna anoda dnevno.

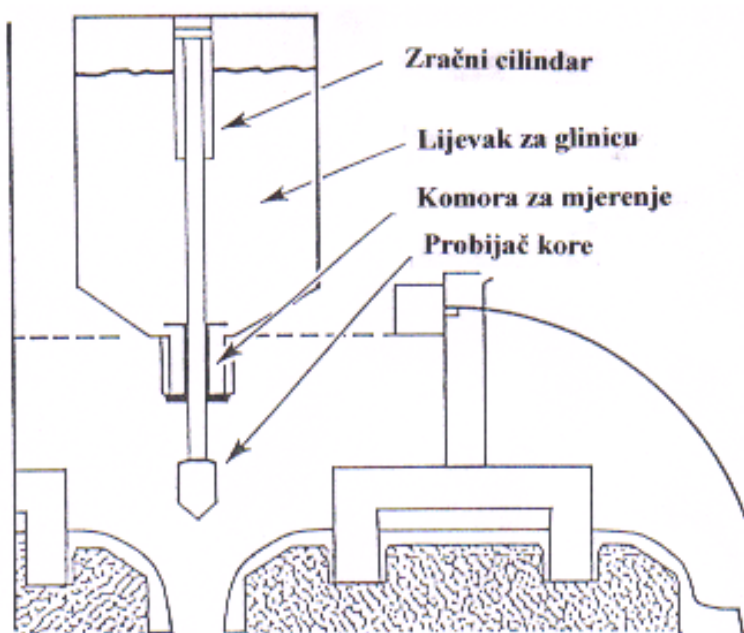


**Slika 4: Pečene anode**

Za dobro održavanje pogona treba se paziti na: dodavanje glinice, izmjenu anoda, vađenje dobivenog aluminijskog i podešavanje sastava elektrolita.

#### **1.3.4.3. Dodavanje glinice**

Zbog ograničene topivosti glinice u elektrolitu njeno dodavanje mora biti često i ravnomjerno. Prije se je glinica dodavala uvijek nakon anodnog efekta (svakih 3-6 sati), jer je to bio znak da se je njena koncentracija smanjila. Ali kako anodni efekt troši puno struje, danas se dozvoljava pojava anodnog efekta samo jednom u tjedan dana. Od sedamdesetih godina uvedeno je tzv. *točkasto* doziranje, pri kojem se s određenom aparaturom glinica dodaje svakih 60 sekundi po  $25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$  (slika 5)



**Slika 5: Aparatura za točkasto doziranje glinice**

#### **1.3.4.4. Izmjena anoda**

Kod pečenih anoda podešava se razmak od donjeg kraja anode do nivoa metala, koji mora biti 0,035-0,05 m. Anode se zamjenjuju kada se razmak između kontaktnih mjesta i elektrolita smanji na 0,10 m, pa tada postoji opasnost direktnog kontakta. Zamjena je obično iza anodnog efekta, jer se time hladi elektrolit i ujedno zagrijava anoda.

Kod Söderbergovih anoda održavanje se sastoji u nastavljanju aluminijske obloge i usipavanju anodne mase, premiještanju kontaktnih klinova i podešavanju visine anoda. Brzina sagorijevanja kontinuirane anode je oko 0,02 m dnevno.

#### **1.3.4.5. Vađenje dobivenog aluminija**

Dnevno odstupanje visine sloja u ćelije je oko 0,02 m, pa se jednom u 24-48 sati aluminij vadi. Vađenje je pomoću vakuum lonaca.

#### **1.3.4.6. Podešavanje sastava elektrolita**

Do promjene sastava elektrolita dolazi zbog njegove selektivne apsorpcije od strane ugljične obloge, kao i zbog razlaganja elektrolita pod utjecajem raznih primjesa iz sirovina. Ti procesi utječu na promjenu kriolitnog omjera koji mora biti oko 3. Zato

se na početku rada elektrolitske ćelije prva dva do tri dana ubacuje samo NaF (zbog direktnog kontakta elektrolita i obloge, obloga najviše upija komponentu NaF, pa ju se mora nadoknađivati). Slijedećih 1-2 mjeseca ubacuje se samo kriolit, jer je sistem uravnotežen. Zatim se do kraja kampanje ubacuje samo  $\text{AlF}_3$ . To je zato što  $\text{AlF}_3$  djelomično isparava, a razlaganjem elektrolita s prisutnim primjesama iz sirovina ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , sulfatim...) uvijek nastaje komponenta NaF, pa se mora dodavati  $\text{AlF}_3$ , radi održavanja kriolitnog omjera.

### **1.3.5. Zbrinjavanje plinova pri elektrolizi aluminija**

Zbog nastajanja velike količine opasnih i otrovnih plinova, pažnja se posvećuje njihovom uklanjanju. Danas se radi sa pokrivenim ćelijama iz kojih se kaptirani plinovi odvođe u uređaje za apsorpciju. Obrada kaptiranih plinova može se provesti na više načina ( suhi, mokri i kombinirani).

## **1.4. OSTALI PROCESI EKSTRAKCIJE ALUMINIJA**

Zbog velike potrošnje energije pri dobivanju aluminija taljevinskom elektrolizom glinice, velike potrošnje anoda i velikog zagađivanja okoliša, pokušavaju se pronaći drugi načini njegovog dobivanja.

Kriolit se je pokušao zamijeniti s drugim solima, ugljične elektrode su se pokušale zamijeniti s neugljičnim, ali nije pronađeno ništa bolje i ekonomski opravdano.

### **1.4.1. Karbotermijska redukcija**

Ugljik je reducens najviše primjenjivan u metalurgiji, ali za redukciju aluminija pokazao je nedostatke: visoka temperatura redukcije glinice ( $>2000^0 \text{ C}$ ), stvaranje karbida, pa je produkt tjestasta masa koja sadrži metalni aluminij, karbide aluminija, glinicu i ugljik.



### 1.4.2. Elektrotetrija legure aluminija i silicija

Redukcija glinice s ugljikom može se provesti samo onda ako se provodi uz dovoljnu količinu nekog metala (ili njegovog oksida) koji ima visoku točku vrenja, a koji se lako legira s aluminijem (najčešće silicij, a može i željezo i bakar). Dobivena legura može se dalje prerađivati u metalni aluminij ili leguru silumin, najvažniju lijevačku leguru.

### 1.4.3. Procesi razlaganja nitrida

U elektrolučnoj peći u struji dušika obrađuje se smjesa glinice i ugljika. Nastali kruti AlN disocira u vakuumskoj peći a nastale pare aluminija se kondenziraju.

### 1.4.4. Manganotermijska redukcija

Neka aluminijaska sirovina (ne boksit) klorira se, dobiva AlCl<sub>3</sub>, reducira se s metalnim manganom uz ugljen kao gorivo. Redukcijom nastaje aluminij i MnCl<sub>2</sub> koji se ponovo primjenjuje.

## 1.5. RAFINACIJA ALUMINIJA

Aluminiju izvađenom iz elektrolitičkih ćelija najprije se ujednačava sastav, jer svaki zasip ima svoj sastav. Sastav tako ujednačenog aluminija je prosječno: 99,5% Al, 0,15% Fe, 0,1-0,4% Si, oko 0,03% Ti. Primjese u aluminiju mogu biti:

- nemetalne (elektrolit, glinica, karbidi, čestice ugljika...)
- metalne (Fe, Si, Ti, Na, Ca...)
- plinovite (uglavnom vodik, otapa se u rastaljenom aluminiju do 20% svoga volumena, a pri skrućivanju na njegovom mjestu ostaju šupljine)

Odstranjivanje nemetalnih i plinovitih primjesa provodi se pretapanjem uz taljiva ili obradom s plinovima.

### 1.5.1. Pretapanja uz taljiva

Držanjem taline na temperaturi  $670-800^{\circ}\text{C}$  isplivaju nemetalni uključci a taljiva pomažu boljem otplinjavanju i sprečavanju oksidacije.

### 1.5.2. Obrada s plinovima

Klor reagira s primjesama i stvara HCl, NaCl..., dušik mehanički odstranjuje suspendirane čestice, a slično djeluje i argon.

Tim pročišćavanjem dobiva se aluminij čistoće 99,9%.

Ako se želi čišći aluminij, provode se još slijedeće rafinacije: troslojna elektrolitička rafinacija, destilacija u vakuumu ili zonska rafinacija.

### 1.5.3. Troslojna elektrolitička rafinacija

Princip je da je nečisti aluminij anoda, a čisti katoda. Prolazom struje kroz anodu otopljeni aluminij prelazi u elektrolit. Uz aluminij otapaju se i u elektrolit prelaze eventualno prisutni elektronegativniji metali (Mg,Ca), dok elektropozitivniji (Cu, Fe, Si) ostaju neotopljeni u anodi. Uz pravilno vođen proces na katodi će se izdvajati samo aluminij, koji je elektropozitivniji od ostalih prisutnih metala u elektrolitu (Mg,Ca), dok elektropozitivniji (Cu, Fe, Si) nisu ni prešli u elektrolit.

U peći postoje tri sloja:

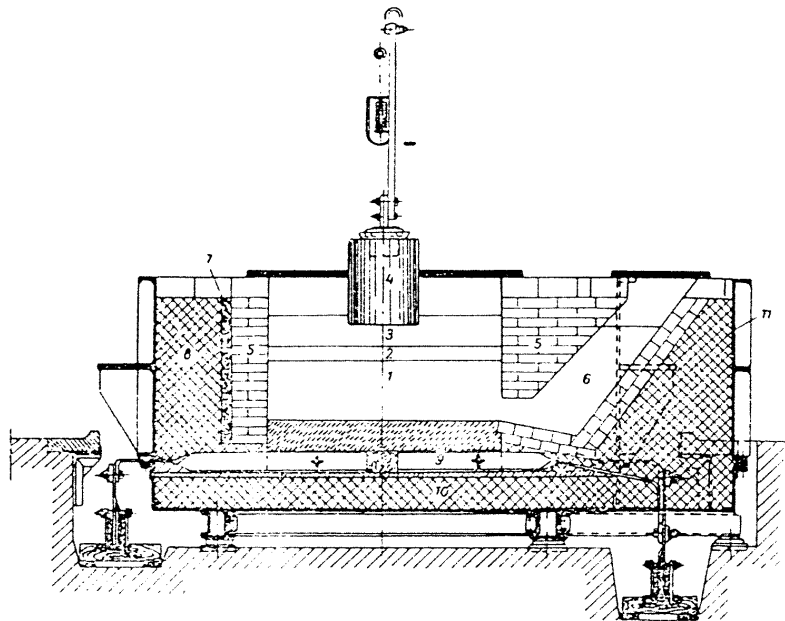
- na vrhu je čisti rastaljeni aluminij,  $2,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

-sloj elektrolita gušćeg od aluminijske,  $2,7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

-na dnu je sloj nečistog aluminijske,  $3,0-3,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  (anodna legura Cu-Al)

Dno peći su ugljični blokovi, kroz njih se dovodi struja preko anodnih vodiča. Struja se odvodi preko grafitne ili aluminijske katode. Proces je prikazan na slici 6.

- 1 anodna legura
- 2 elektrolit
- 3 rafinirani aluminij
- 4 katoda
- 5 magnezitne opeke
- 6 lijevak za šaržiranje
- 7 izolacija
- 8 i 10 obična opeka
- 9 dovod struje
- 11 čelični oklop



**Slika 6: Troslojna elektrolitička rafinacija aluminija**

Željezo, silicij i bakar kao elektropozitivniji ostaju u anodnoj leguri, izlučuju se na hladnijim mjestima (na otvoru za ubacivanje aluminija) kao intersticijski spojevi ( $\text{FeSiAl}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{FeAl}_7$ ...), i povremeno vade kroz taj otvor.

Elektrolit može činiti jedna vrsta soli ili smjesa soli, pa prema tome postoje i dva postupka:

#### **1.5.3.1. Gadeau postupak**

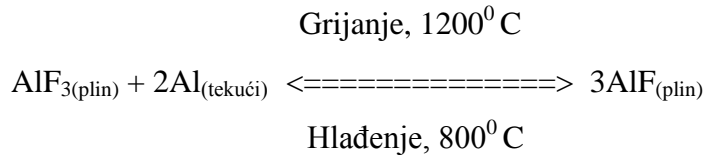
Elektrolit je smjesa klorida i fluorida, nije stabilan i mora mu se sastav korigirati tokom procesa. Proces se provodi kod  $740\text{-}1000^\circ\text{C}$ , molarni omjer  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$  mora biti 2, napon ćelije je  $6\text{-}7\text{ V}$ , gustoća struje  $0,5\text{ A/m}^2$ , iskorištenje struje  $98,5\%$  a čistoća dobivenog aluminija (rafinala)  $99,99\%$ . Potrošnja elektrolita je  $0,1\text{ kg/kg}$  rafinala.

#### **1.5.3.2. AlAG postupak**

Princip je isti kao kod Gadeaua, samo je elektrolit jedna vrsta soli. Elektrolit je stabilan kod radne temperature od oko  $740^\circ\text{C}$ , utrošak mu je svega  $0,06\text{ kg/kg Al}$ , ali je teže njegovo dodavanje.

### 1.5.4. Destilacija u vakuumu

Postupak je baziran na reakciji aluminija i njegovih halogenida, gdje pri zagrijavanju nastaju isparljivi subhalogenidi, a hlađenjem vrlo čisti aluminij i početni halogenid:



### 1.5.5. Zonska rafinacija

Tim postupkom može se iz rafinala s 99,99% Al dobiti čistoća od 99,9999% pa čak i 99,99999%. Proces se bazira na nejednakoj raspodjeli primjesa iz aluminija, između krute i tekuće faze pri skrućivanju. Proces se provodi tako da se očišćeni blok aluminija stavi u kvarcnu cijev, te uspostavi visoki vakuum. Oko kvarcne cijevi stavlja se grijač na bazi otpora ili prsten visokofrekventne indukcijske peći, te se u bloku stvara uska rastaljena zona (na duljinu bloka od 0,6 m rastaljena zona je 0,025-0,030 m). Pomicanjem grijača pomiče se rastaljena zona, i na osnovi koeficijenta raspodjele ( $K = C_{\text{kruto}}/C_{\text{tekuće}}$ ), koji je manji od 1, najveći dio nečistoća koncentrira se u rastaljenoj zoni. To znači da dio bloka koji se zadnji skrućuje sadrži najviše nečistoća, a ostali dio je pročišćen. Krajnji dio s najviše nečistoća se odreže. Grijač prelazi dužinu bloka 15-20 puta, svaki put se onečišćeni krajevi režu, te na kraju ostaje srednji dio bloka koji je odlično rafiniran.

## 1.6. OBRADA ALUMINIJA I NJEGOVIH LEGURA

Obradu aluminija i njegovih legura čine: lijevanje, plastična deformacija, spajanje, strojna obrada, toplinska obrada i površinska obrada.

### 1.6.1. Lijevanje

Odljevci se pretežno rade od aluminijskih legura, a vrlo rijetko od čistog aluminija. Legura se najprije mora rastaliti, a da se pri tome ne stvaraju oksidi i da se ne unose

plinski uključci (posebno vodik). Taljenje se provodi u loncu (željezni ili grafitni) te u niskofrekventnim indukcijskim pećima. Najčešće primjenjivane legure za lijevanje su: AlSi13, AlSi7, AlMgSi, AlMg9, AlSiCu, a ljev može biti pješčani, kokilni, tlačni.

### **1.6.2. Plastična deformacija**

Tako se obrađuju konstrukcijski materijali iz aluminija i njegovih legura. Valjanje aluminija provodi se kod 450-500<sup>0</sup> C, a legura kod 330-520<sup>0</sup> C, a produkti su limovi, trake i folije. Prešanje i izvlačenje provodi se kod 400-530<sup>0</sup> C, a produkti su različiti profili i cijevi. Zbog svojih karakteristika, aluminij i njegove legure posebno su pogodni za duboko izvlačenje tuba, doza i sl.

### **1.6.3. Spajanje**

U spajanje spada zavarivanje, lemljenje, spajanje vijcima i zakovicama, te ljepljenje. Zavarivanje je moguće, ali uz određene specifičnosti. Problem pri zavarivanju predstavlja oksid na površini (za njegovo uklanjanje primjenjuju se razni talitelji), veliki koeficijent toplinskog istezanja, specifična toplina (preko dva puta veća nego od bakra), latentna toplina taljenja (dvostruko veća od bakra), te električna i toplinska vodljivost.

Lemljenje može biti meko (150-400<sup>0</sup> C) i tvrdo (540-600<sup>0</sup> C). Meko lemljenje provodi se s legurom s niskom točkom taljenja (pretežno teških metala), a tvrdo s eutektičkom legurom AlSi13.

Ako se primjenjuje spajanje s vijcima i zakovicama, treba se paziti od kakvog su materijala da ne dođe do problema s kontaktnom korozijom, uslijed stvaranja galvanskog članka. Zato vijci i zakovice moraju biti iz istog materijala kao i komad koji se spaja, ili zaštićeni s adekvatnim premazima.

Ljepljenje se počelo primjenjivati od II. svjetskog rata. Primjenom ljepljenja na primjer u avionskoj industriji štedi se na masi, čvrstoća je zadovoljavajuća, posebno ona na smik, a čvrstoća kod dinamičnog naprezanja je bolja nego kod zakivanja i točkastog zavarivanja. Aluminij i legure mogu se ljepiti i s drugim metalima i legurama. Ljepila nisu korozivna, otporna su na vibracije, visoku i nisku temperaturu i

vlagu. Ljepilo se nanosi na podlogu zagrijanu na  $100^{\circ}\text{C}$ , zatim se u specijalno uređaju zagrijava na  $130\text{-}220^{\circ}\text{C}$ , gdje se pod tlakom spaja.

#### **1.6.4. Strojna obrada**

Čine ju struganje, tokarenje i bušenje. Koji će se strojevi primjeniti zavisi o mehaničkim osobinama aluminijskih i njegovih legura. Tako silicij u aluminiju abrazivno djeluje na rezni alat, pa će brzina rezanja s alatom iz brzoreznog čelika biti manja nego s metalnim karbidima.

U usporedbi s obradom čelika, za aluminij i njegove legure potrebno je puno manje strojne obrade (3-5 puta je kraće vrijeme).

#### **1.6.5. Toplinska obrada**

Tom obradom djeluje se na niz svojstava, a provodi se popuštanjem (materijal se osposobljava za ponovnu plastičnu obradu) i strukturnim očvršćavanjem u koje se ubraja: žarenje, kaljenje i starenje.

#### **1.6.6. Površinska obrada**

Primjenjuje se kod obrade i zaštićivanja gotovih proizvoda.

Mehaničku obradu čine poliranje i pjeskarenje, a primjenjuju se više zbog izgleda.

Odmašćivanjem i dekapiranjem odstranjuje se sloj masti i ulja s površine, odnosno metal čisti s kiselinama ili lužinama.

Anodna oksidacija je vrlo važna površinska zaštita pri kojoj se oksidni površinski sloj koji iznosi  $0,2\text{-}4\mu\text{m}$  podebljava na do  $25\mu\text{m}$ . Podebljavanje se provodi elektrolitički: aluminijski predmet se priključuje na + pol istosmjerne struje. Prema tome koja se kiselina primjenjuje kao elektroliti, zavisi koliki sloj će se dobiti (pri adekvatnoj temperaturi, naponu i gustoći struje).

Kemijska oksidacija, u kiselim ili alkalnim kupkama, dolazi do povećanja zaštitnog oksidnog sloja zbog kemijskih promjena metalne površine. Na takve podloge lako se nanašaju boje.

Nemetalne prevlake se takođe često primjenjuju, to su boje i lakovi (više dekorativna uloga), zatim plastični materijali i folije, emajl, drvo, guma.

Metalne prevlake imaju isto dekorativnu ulogu. Nanose se krom, nikal, srebro, bakar, olovo...

### **1.6.7. Aluminij kao prevlaka na drugim metalima**

Glavni cilj je zaštita, posebno čelika, od korozije. Nanošenje aluminija provodi se kod određene temperature i to uranjanjem predmeta u rastaljeni aluminij, zatim štrcanjem i elektrolizom. Prevlaka se može nanositi i s praškastim aluminijem.

## **1.7. PRERADA SEKUNDARNOG ALUMINIJA**

Pri proizvodnji i preradi aluminija nastaje dosta otpada pa se vrlo velika pažnja pridaje njegovoj reciklaži. Sortira se prema kvaliteti: grubi otpad od lijevanja i valjanja, otpad od konstrukcija, strugotine, folije, tube, pepeli, troske, te prodaje na tržištu za pretaljivanje. Potrošnja energije za preradu i pretaljivanje tih otpada, može biti i do 20 puta manja od potrošnje pri dobivanju primarnog aluminija.

## 2. METALURGIJA MAGNEZIJA

Nečisti magnezij prvi je dobio Davy, 1800. godine, redukcijom MgO s parama kalija na visokim temperaturama. Davy je pokušao i elektrolizu preko amalgama, ali opet je dobio nečisti magnezij. Čisti magnezij dobiva Bussy 1828. godine, djelovanjem para kalija na bezvodni  $MgCl_2$ .

Od 1864. godine magnezij se proizvodi za tržište, prema Reihardtu, redukcijom smjese karnalita ( $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ ) i  $CaF_2$  s natrijem.

Magnezij postaje tehnički važan od kada se proizvodi elektrolizom (1886.).

Do pred I. svjetski rat, Njemačka je glavni proizvođač magnezija.

Od tridesetih godina 20-tog stoljeća, magnezij se proizvodi toplotnom redukcijom s ugljikom ili s metalima.

U Zemljinoj kori ima ga 2,35% (8. mjesto), a njegov neograničen izvor je morska voda s 0,3-4,5% (1 kg/m<sup>3</sup> ili u Mrtvom moru 20 kg/m<sup>3</sup> - 9,1%).

Magnezij je lakši (1,74·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>) od aluminija (2,7·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>). Točka taljenja mu je 650<sup>0</sup> C, a vrenja 1090<sup>0</sup> C. Ima veliki afinitet prema kisiku i prevučen je slojem oksida. Vrlo lako se otapa u razrijeđenim kiselinama, legira se s većinom metala. Jak je reducens.

### 2.1. RUDE MAGNEZIJA

Zbog svoje reaktivnosti magnezij se uvijek nalazi u spojevima, od kojih su najvažniji karbonati, silikati, kloridi i sulfati.

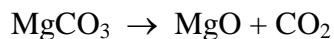
			%Mg
<b>Karbonati</b>	magnezit	$MgCO_3$	28
	dolomit	$MgCO_3 \cdot CaCO_3$	13,3
<b>Kloridi i sulfati</b>	bišofit	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	12,0
	karnalit	$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$	8,8
	kainit	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$	9,7
	kiserit	$MgSO_4 \cdot H_2O$	26,3
	langbeinit	$2MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$	11,7
<b>Silikati</b>	olivin	$Mg_2SiO_4$	35
	talk	$Mg_3H_2(SiO_3)_4$	19
	serpentin	$Mg_3H_4SiO_2O_4$	36



## 2.1.1. Karbonati

### 2.1.1.1. Magnezit

Magnezit je prirodni karbonat magnezija i ima dvije modifikacije: kristalnu i amorfnu. Uz njega uvijek idu spojevi silicija, željeza, aluminijska, kalcija ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ...), koji se prije primjene moraju odstraniti. Pročišćeni magnezit žari se na  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ , pri čemu disocira:



Dobiveni kaustični magnezit ( $\text{MgO}$ ) ima istu kemijsku aktivnost kao karbonat, samo je sadržaj  $\text{MgO}$  dvostruko veći. Tako dobiven  $\text{MgO}$  može se reducirati do metala a može se i klorirati na  $\text{MgCl}_2$ , iz kojeg se elektrolizom dobiva magnezij.

Osim za dobivanje magnezija, magnezit se koristi i kao vatrostalni materijal.

### 2.1.1.2. Dolomit

Dolomita ima oko 40% u karbonatnim stijenama. Može služiti kao vezivni materijal u građevinarstvu. Njegovim prženjem dobiva se oksid, čijom redukcijom se dobiva magnezij. Može se također prevesti u klorid za elektrolitičko dobivanje magnezija. Aktivnost dobivenog  $\text{MgO}$  zavisi o temperaturi prženja i sastavu dolomita.

## 2.1.2. Kloridi

### 2.1.2.1. Karnalit

Lakše se oslobađa vode nego bišofit, što je nužno za elektrolizu. Pročišćavanjem od prisutnih  $\text{NaCl}$  i gipsa, iz prirodnog karnalita dobiva se umjetni karnalit, pogodan za elektrolitičko dobivanje magnezija.

### 2.1.2.2. Bišofit

Dosta čisti bišofit dobiva se preradom prirodnog karnalita, ali njegov najveći izvor su morska voda, slana jezera i ostali prirodni izvori.

### 2.1.3. Silikati

Pošto ih ima puno, veliki su izvor magnezija. Za sada služe samo za proizvodnju azbesta (serpentin), ali se istražuje mogućnost primjene za proizvodnju magnezija.

## 2.2. PRIPREMA SIROVINA ZA ELEKTROLIZU

Sirovine za elektrolizu moraju se pripremiti. Najčešće primjenjivani kloridi moraju biti što čišći a jako je važno odstraniti kristalnu vodu koja bi stvarala velike probleme pri elektrolizi.

### 2.2.1. Pročišćavanje

#### 2.2.1.1. Pročišćavanje karnalita

Prirodni karnalit nema stalan sastav (omjer  $MgCl_2$  i  $KCl$ ), pa se primjenjuje *prekristalizirani* ili *umjetni* karnalit. Karnalit sadrži  $Mg$ ,  $K$  i  $Na$  kloride, od kojih mu najviše smeta  $NaCl$ , te ga se mora ukloniti. Uklanja se na principu različite topivosti  $NaCl$ ,  $MgCl_2$  i  $KCl$  u vodi pri različitim temperaturama. Topivost  $NaCl$  jako opada s povećanjem temperature i koncentracije drugih klorida. Stoga se karnalit drobi i otapa u 40%-tnoj otopini  $MgCl_2$  + 2%-tnoj otopini  $KCl$  +  $NaCl$ , ostalo voda, na  $110-115^{\circ}C$ . Pri tim uvjetima  $MgCl_2$  i  $KCl$  prelaze u otopinu, a  $NaCl$  ostaje kao talog, filtrira se i baca.

Otopina bez  $NaCl$  ide na kristalizaciju u dva stupnja:

- najprije na temperaturi  $100-60^{\circ}C$  (vakuum kristalizatori)
- zatim na  $60-20^{\circ}C$  (vodom hlađeni vertikalni kristalizatori)

Stvaraju se kristali umjetnog karnalita slijedećeg sastava: 32%  $MgCl_2$ , 25%  $KCl$ , 5,5%  $NaCl$  i 37%  $H_2O$ .

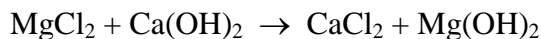
Problem kod karnalita je što ga nema dovoljno u prirodi, a umjetni karnalit je skup zbog relativno kompliciranog načina proizvodnje i mnogo transporta za vrijeme proizvodnje.

### 2.2.1.2. Pročišćavanje bišofita

Zbog navedenih problema kod karnalita, bišofit je češće primjenjivana sirovina. Može se dobiti iz različitih sirovina i na više načina:

#### *Dobivanje iz morske vode*

Bišofit bi se mogao dobiti uparavanjem morske vode, ali to bi bilo preskupo. Zato se iz morske vode dobiva preko hidroksida. U tu svrhu morska voda (s 0,3-4,5% Mg, Mrtvo more 9,1% Mg) se najprije obrađuje s vapnenim mlijekom u suvišku:

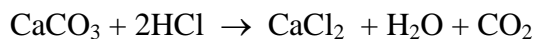
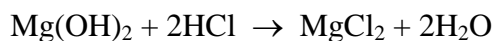


Dobiveni  $\text{Mg(OH)}_2$  nalazi se u lebdećem obliku (pulpa s 12%  $\text{Mg(OH)}_2$ ), te odlazi na zgušnjavanje i filtriranje.

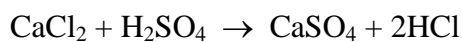
Dobiva se mulj koji sadrži oko 25%  $\text{Mg(OH)}_2$  uz primjese klorida i karbonata.

Poslije toga dolazi neutralizacija sa smjesom sulfatne i kloridne kiseline.

Reakcijom s HCl, razlažu se  $\text{Mg(OH)}_2$  i prisutni  $\text{CaCO}_3$ :



Reakcijom sa sulfatnom kiselinom, taloži se kalcij-sulfat:

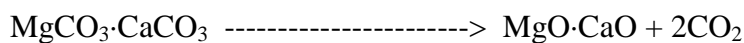


Neutralizirana otopina se uparava i kristalizacijom izdvaja hidratizirani bišofit  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

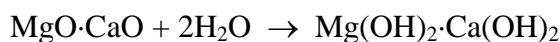
#### *Dobivanje iz dolomita*

Bišofit se može dobiti pomoću HCl. Jedan dio dolomita kalcinirajuće se prži:

kalcinacija



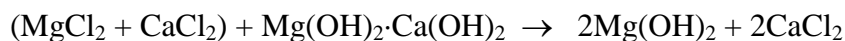
Dobiveni oksidi gase se vodom:



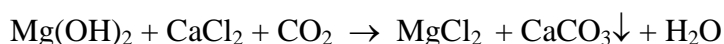
Drugi dio dolomita obrađuje se s HCl:



Ta otopina dobivena nakon obrade s HCl, obrađuje se s otopinom (pulpom) dobivenom nakon gašenja kalciniranog dolomita:



Tako dobivena otopina se sada obrađuje sa  $\text{CO}_2$ , da se istaloži netopivi  $\text{CaCO}_3$ :

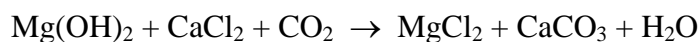


Uparavanjem i kristalizacijom dobiva se bišofit.

Pri dobivanju bišofita iz dolomita, pulpa dobivena poslije gašenja, može se obrađivati i amonij-kloridom, pri čemu se samo kalcij prevodi u klorid:



A onda se provodi karbonizacija:



$\text{CaCO}_3$  se odvoji i otopina se dalje uparava i kristalizira bišofit.

## 2.2.2. Uklanjanje vode iz karnalita i bišofita

Da bi se karnalit i bišofit mogli upotrebljavati za elektrolizu, mora im se odstraniti voda. Sadrže po 6 molekula vode. Proces sušenja je najkompliciraniji jer se karnalit i bišofit nastoje pri reakciji hidrolize razložiti u MgO (koji se pri elektroliz taloži na dno ćelije) i HCl (potrebna dodatna obrada), kod relativno niskih temperatura.

### 2.2.2.1. Uklanjanje vode iz karnalita

Uklanjanje vode iz karnalita je lakše nego iz bišofita, pošto  $\text{MgCl}_2$  zbog prisustva KCl i NaCl (kloridi alkalnih metala) manje hidrolizira nego kad je sam.

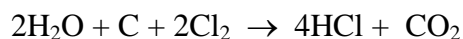
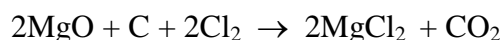
Proces se odvija u dva stupnja:

1. *stupanj* – provodi se u rotacijskoj peći u kojoj je temperatura plinova  $550\text{-}600^\circ\text{C}$ , a dobiveni kruti produkt ima temperaturu  $220\text{-}230^\circ\text{C}$  i sadrži još 3-5%  $\text{H}_2\text{O}$  i 2-3% MgO.

2. *stupanj* – može se provesti na dva načina:

a) Pretapanjem u elektropeći – gdje na  $450\text{-}500^\circ\text{C}$  dolazi do taljenja, a zatim na  $760\text{-}800^\circ\text{C}$  u mikseru dolazi do odvajanja  $\text{MgCl}_2$  od MgO, a produkt je bez vode i sadrži 48-52%  $\text{MgCl}_2$  i 0,65-0,75% MgO.

b) Kloriranjem u rastaljenom stanju uz redukcijsko sredstvo, čime se ujedno nepoželjni MgO klorira i uklanja voda na  $500\text{-}525^\circ\text{C}$ :



Uklanjanje vode iz karnalita u *fluidnom stanju* je kraći put, jer se već u prvom stupnju postižu odlični rezultati, pa nisu potrebna dva stupnja.

### 2.2.2.2. Uklanjanje vode iz bišofita

Uklanjanje vode iz bišofita je teže i nikad se ne može potpuno ukloniti. Bezvodni  $\text{MgCl}_2$  (bišofit) može se dobiti na dva načina:

- uklanjanjem vode iz bišofita
- kloriranjem magnezita

#### *Uklanjanje vode iz bišofita*

$\text{MgCl}_2$  gradi niz hidrata s različitim brojem molekula vode: 12, 8, 6, 4, 2 i 1, i svaki je hidrat postojan u određenom temperaturnom području. To znači da hidrat za svaku danu temperaturu daje samo jedan određen tlak para, pri kojem jedan ili drugi hidrat može egzistirati.

Temperature prijelaza jednog hidrata u drugi su:

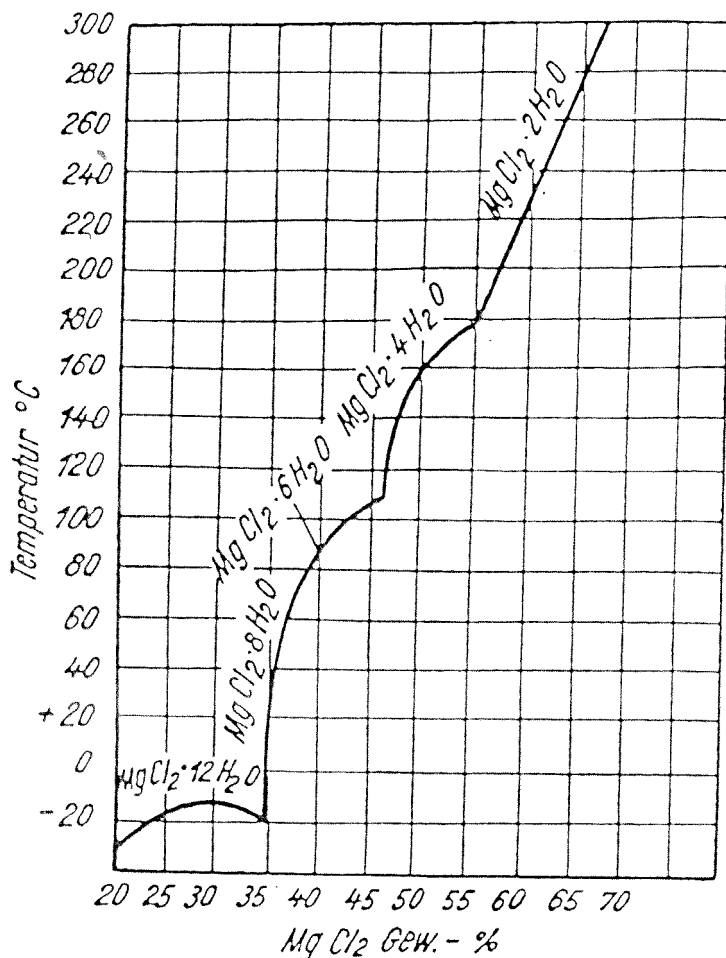
$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	u	$\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$-19,4^{\circ}\text{C}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	u	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$-3,4^{\circ}\text{C}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	u	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$117^{\circ}\text{C}$ (27-28% $\text{MgCl}_2$ ) – uparavanje
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	u	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$185^{\circ}\text{C}$ (58% $\text{MgCl}_2$ ) – uparavanje
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	u	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$242^{\circ}\text{C}$ (u rotacijskoj peći s toplim zrakom)

što je prikazano i na slici 7.

Točke loma na dijagramu odgovaraju temperaturama prijelaza jednog hidrata u drugi. Odstranjivanje vode iz hidrata ovisi o parcijalnom tlaku vodene pare u atmosferi, koja okružuje hidrat. Kada je taj tlak para niži od tlaka para u hidratu kod dane temperature, hidratu će se oduzimati voda. U suprotnom slučaju uzimat će hidrat vodu iz atmosfere koja ga okružuje.

Da bi se proces odstranjivanja vode poboljšao mora se postići maksimalna razlika između tlaka para hidratne vode i one iz atmosfere, koja ga okružuje. To se može postići zagrijavanjem hidrata.

Uklanjanje vode iz magnezij-klorida zagrijavanjem moguće je samo do sadržaja vode od 2 do 1,5 molekule. Daljim povišenjem temperature u prisustvu zraka ne može se ukloniti sva voda jer dolazi do hidrolize  $\text{MgCl}_2$ , odnosno počinje se  $\text{MgCl}_2$  razlagati.

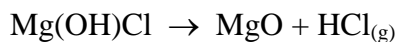


**Slika 7: Dijagram stanja MgCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O**

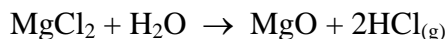
U temperaturnom intervalu 304-554<sup>0</sup> C ravnoteža za hidrolizu može se prikazati kao:



Na 554<sup>0</sup> C razlaže se Mg(OH)Cl prema reakciji:



a iznad 554<sup>0</sup> C hidroliza se može prikazati slijedećom reakcijom:



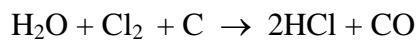
To znači da se običnim zagrijavanjem u prisustvu zraka ne može ukloniti voda iz magnezij-klorida, bez da se on ne raspadne, jer iznad 242<sup>0</sup> C dolazi do hidrolize uz stvaranje MgO i HCl.

Radi spriječavanja hidrolize moraju se stvoriti uvjeti, pri kojima obje navedene reakcije idu na lijevo. To se može postići povećanjem parcijalnog tlaka HCl u plinskoj fazi iznad magnezijevog klorida-hidrata.

Zaključak je da uklanjanje vode iz bišofita ide prvo zagrijavanjem u prisustvu zraka (rotacijska ili novije etažna peć) do monohidrata, a poslije toga se ide na povišenje tlaka HCl u atmosferi peći.

Isti učinak kao HCl imaju i Cl<sub>2</sub> i NH<sub>4</sub>Cl, jer svojim reakcijama stvaraju HCl.

Kada se primjenjuje plinoviti klor ubacuje se i mala količina redukcijskog sredstva na bazi ugljena, te dolazi do reakcije:

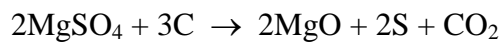


kojom nastaje HCl čime se povećava parcijalni tlak HCl.

Dobiveni produkt sadrži 90% MgCl<sub>2</sub>, 4-5% MgO, do 0,15% H<sub>2</sub>O i nešto MgSO<sub>4</sub>.

Vrlo nepoželjni sastojci su MgSO<sub>4</sub> i MgO, a da bi se oni uklonili, MgCl<sub>2</sub> se još pretapa u šahtnoj peći.

Pretapanjem se razara MgSO<sub>4</sub>:



Tako se ukloni do 97% sumpora, a nastali i od prije prisutni MgO odvaja se tako da se rastaljeni MgCl<sub>2</sub> drži 2,5 sata na 750<sup>0</sup> C te se MgO istaloži na dno, a MgCl<sub>2</sub> se odlije.

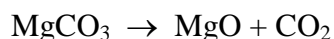
Važno je što bolje odvojiti MgO jer će se inače taložiti u elektrolitu i ometati rad.

Tako dobiveni produkt sadrži sada 95-97% MgCl<sub>2</sub> i 1-1,5% MgO.

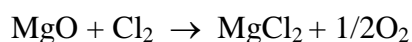
### ***Kloriranje magnezita***

Kloriranjem magnezita također se može dobiti bezvodni magnezij-klorid, bišofit. MgO se dobiva kalcinacijom iz kvalitetnog magnezita, magnezijevog hidroksida ili hidratiziranog karbonata. Klor za kloriranje je onaj klor koji se izdvaja na anodi pri elektrolizi. Najbolji učinak kod kloriranja postiže se kloriranjem prirodnog magnezita.

Kalcinacijom magnezita dolazi do disocijacije:

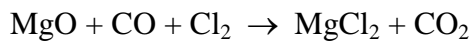
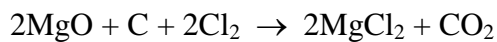
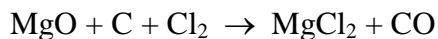


Nastali kaustični magnezit vrlo je reaktivan i trenutno reagira s klorom:



Ta reakcija može se odvijati i na nižoj temperaturi, ali tada ide vrlo sporo, te se uglavnom provodi na 800-900<sup>0</sup> C.

Kloriranje je puno bolje ako se provodi u prisustvu redukcijskog sredstva, koje veže kisik i tako mu snižava parcijalni tlak. Kao reducens služi koks, ugljen i CO:



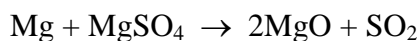
Ova zadnja reakcija može se odvijati i na nižoj temperaturi, ali je tada potreban viši parcijalni tlak klora u plinskoj struji, koji odgovara koncentraciji od 80-90% klora.

Sve reakcije su egzotermne, a da ne bi došlo do pregrijavanja dodaje se nešto  $\text{MgCO}_3$  za čiji raspad je potrebna toplina (endotermna reakcija).

Budućnost ima kloriranje magnezita u *fluidnom stanju*, to jest na temperaturi nižoj od taljenja dobivenog produkta. Šarža se mora briketirati kao kod šahtnih peći, a reakcije u fluidnom stanju su jako intenzivne zbog velikog povećanja površine.

### 2.3. ELEKTROLIZA TALINE

Elektroliza taline provodi se s bezvodnim magnezijevim solima. Ekonomski najpovoljnija sol bila bi sulfat, ali se ne može primjenjivati jer na povišenoj temperaturi reagira s magnezijem prema reakciji:



Ni čisti  $\text{MgCl}_2$  nije pogodan za elektrolit jer ima visoku točku taljenja i malu električnu vodljivost. Zato se kao elektrolit najboljom pokazala smjesa soli, čime se korigiraju nedostaci čistog klorida.

Ako je glavna sirovina karnalit, smjesu čine slijedeće soli:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ . Kada je polazna sirovina bišofit, smjesu čine:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ .

Kada se zna sastav elektrolita, može se zaključiti da se na katodi neće izdvajati natrij, kalij i kalcij jer su elektronegativniji od magnezija (osim kada se jako smanji koncentracija  $\text{MgCl}_2$  ili jako poveća gustoća struje).

Elektrolit ne smije sadržati elemente čiji je potencijal izdvajanja pozitivniji od magnezija (aluminij i svi teški metali).

Za vrijeme elektrolize razlaže se magnezij-klorid pa ga se povremeno mora dodavati.



Temperatura elektrolize je 670-710<sup>0</sup> C (malo iznad točke taljenja magnezija od 650<sup>0</sup> C). Nastoji se raditi sa što nižom temperaturom, a to je moguće zato što eutektici komponenata imaju niže temperature taljenja od čistih komponenata.

Sastav elektrolita utječe na vodljivost, viskoznost i gustoću elektrolita, na smanjenu topivost magnezija u elektrolitu i na iskorištenje struje.

Da bi kapljice dobivenog magnezija lako isplivale na površinu potrebna je što **veća razlika gustoće** metal-elektrolit, što se postiže:

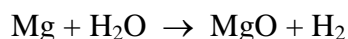
-većim omjerom NaCl/KCl

-povišenjem temperature

-dodatkom BaCl<sub>2</sub> ili CaCl<sub>2</sub> (rjeđe jer ga se mora dodati 20-40%).

Sve te sirovine unose u elektrolit određene primjese, koje štetno djeluju (H<sub>2</sub>O, sulfat, željezo, MgO, borate i fluride).

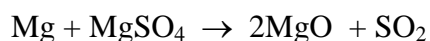
**H<sub>2</sub>O** - je najštetnija primjesa i već 0,1% vode snižava iskorištenje struje 1%. Osim toga, metalni magnezij reagira s vodom:



Nastali MgO čini prevlaku na kapljicama magnezija te se ne dobiva jedinstveni sloj magnezija. MgO također povlači i dio magnezija sa sobom na dno.

Dolazi i do elektrolize vode, čime se na katodi izdvaja vodik a na anodi kisik, čime se također smanjuje iskorištenje struje. Kisik izdvojen na anodi oksidira anodu i uz klor se na anodi izdvaja i CO<sub>2</sub>.

**Sulfati** - ulaze u elektrolit zbog nedovoljno čistih klorida, te reagiraju s magnezijem:



Smanjuje se iskorištenje struje i gubi magnezij, a štetnost MgO je već poznata.

Prisustvo sulfata dovodi do vrenja elektrolita i stvaranja pjene (što nije potpuno objašnjeno). Uslijed vrenja kapljice magnezija dolaze bliže anodi i reagiraju s klorom i kisikom. Sulfat se uklanja s ugljikom:



**Željezo** - također smanjuje iskorištenje struje i nalazi se u stalnom kružnom toku. Kružni tok nastaje tako da magnezij reagira s željezo(III)-kloridom dajući željezo(II)-klorid iz kojeg se željezo izdvaja u spužvastom obliku. Željezna spužva dolazi djelomično na anodu i oksidira se s klorom u željezo(III)-klorid.

**MgO** - ne sudjeluje u reakcijama na elektrodama, ali smanjuje iskorištenje struje, jer se taloži u elektrolitu pri čemu se lijepi na kapljice magnezija, što izaziva gubitak magnezija.

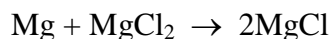
**Borati** - jako smanjuju iskorištenje struje jer se magnezij u njihovom prisustvu izdvaja u spužvastom obliku, kao takav dolazi do anode i oksidira se s klorom.

**Fluoridi** - su korisni jer povećavaju iskorištenje struje, pošto otapaju MgO s kapljica magnezija (NaF). Fluoridi povećavaju i površinsku napetost na granici tekući metal - kruta katoda, što dobro utječe na izdvajanje magnezija, jer se kapi bolje povezuju.

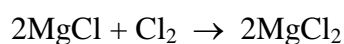
Iskorištenje struje pri elektrolizi magnezija je 80-85%, a iskorištenje energije 40-50%. Na katodi se izdvaja oko  $64 \cdot 10^{-3}$  kg Mg/kWh, a teorijski bi trebalo  $174 \cdot 10^{-3}$  kg Mg/kWh.

Glavni uzroci slabog iskorištenja struje i energije su:

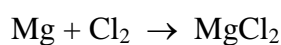
1. temperatura - njenim povišenjem smanjuje se iskorištenje struje, jer se povećava topivost magnezija u elektrolitu
2. sastav elektrolita - također utječe na topivost magnezija u elektrolitu. Magnezij se najviše otapa u čistom  $MgCl_2$ , a najmanje u smjesi klorida alkalnih metala.
3. topivost magnezija u elektrolitu - nastali magnezij reagira s komponentama elektrolita i otapa se u njemu:



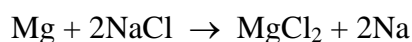
Reakcijom nastali subklorid cirkulira i dolazi u anodni prostor, gdje reagira s klorom:



U anodni prostor djelomično dolazi i dispergirani magnezij, te reagira s klorom:



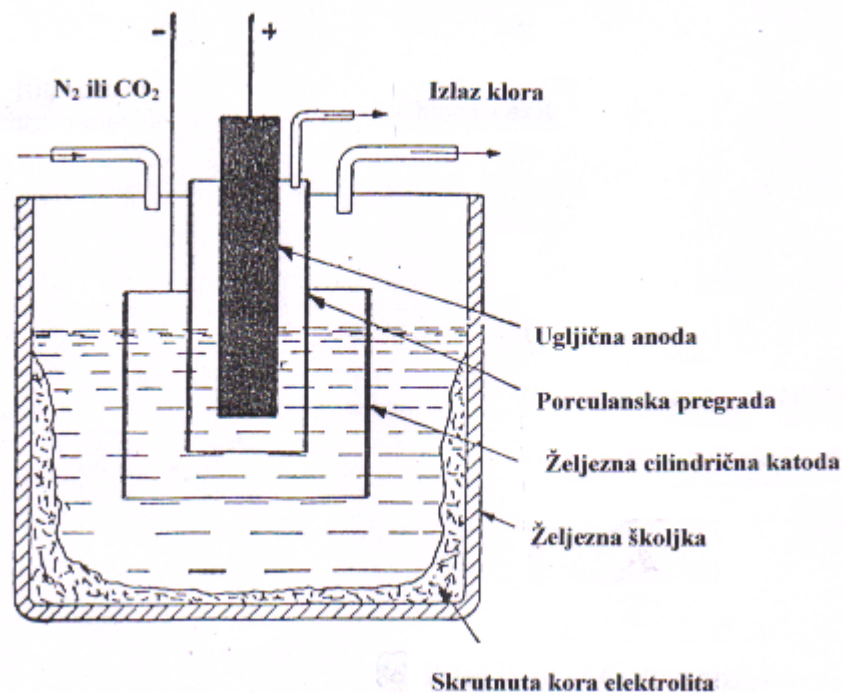
Magnezij reagira i s NaCl stvarajući klorid:



Kao i kod aluminija iskorištenje struje raste s povećanjem gustoće struje i razmaka među elektrodama. Ali, tim povećanjima povećava se napon u ćeliji i raste potrošnja struje, pa se radi s optimalnim vrijednostima ( $4000-6000 \text{ A/m}^2$  i razmakom elektroda  $0,04-0,08 \text{ m}$ ).

### 2.3.1. Čelije za elektrolizu magnezija

Čelije za dobivanje magnezija kompliciranije su od onih za dobivanje aluminija. Zbog izdvajanja klora na anodi, dolazilo bi do zagađivanja okoliša kao i do međusobne reakcije proizvedenog magnezija i klora (koji oboje odlaze na površinu), pa se anodni prostor mora izolirati. Izoliranje (odvajanje) se provodi dijafragmom (pregradom), koja može biti napravljena iz vatrostalnog materijala.



**Slika 8: Elektrolitička ćelija za proizvodnju magnezija**

Čelije su iznutra obložene vatrostalnim materijalom. Anoda je *grafitna*, a s obje strane anode nalaze se *željezne* ili *čelične* ploče, koje imaju ulogu katoda. U elektrolit se između anode i katode stavlja dijafragma, koja odvaja tekući metal, koji pliva na površini, od anodnog klora, koji se odvodi u plinovod. Katode imaju na dnu i vrhu perforacije, da se omogući cirkulacija elektrolita i transport kapljica magnezija u katodni prostor. Elektrolit se miješa uslijed konvekcije kao i uslijed kretanja mjehurića klora, koji se izdvajaju na anodi.

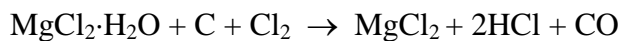
Pogon elektrolize zahtjeva slijedeće održavanje:

- zasipavanje klorida u ćeliju
- vađenje magnezija

- uklanjanje otpadnog elektrolita i troske
- izmjenu anoda.

Zasipavanje bezvodnih soli je obično u rastaljenom stanju, da se izbjegne apsorpcija vlage, a zasipava se iz lonca. Uvijek se zasipava u katodni prostor i to poslije vađenja magnezija.

U Americi se ne zasipava bezvodni klorid, nego s vodom, a uklanjanje vode odvija se u samoj ćeliji. Da bi se to moglo odvijati granulirani klorid se zasipava u anodni prostor gdje dolazi do reakcije:



Takvo ulijevanje je neprekidno.

Vađenje magnezija iz katodnog prostora, gdje magnezij pliva, provodi se jednom dnevno vakuum loncima.

Pri elektrolizi magnezija na jednu tonu proizvedenog magnezija dolazi 6 tona otpadnog elektrolita (4-5%  $\text{MgCl}_2$ , 0,3-0,5%  $\text{MgO}$ , 1-1,5%  $\text{CaF}_2$ , a ostalo  $\text{KCl}$  i  $\text{NaCl}$ ).

Za vrijeme elektrolize stalno se mijenja sastav elektrolita, jer se razlaže  $\text{MgCl}_2$ , pa se provode korekcije sastava elektrolita. Također se povećava i količina elektrolita, koji se povremeno vadi vakuum loncima za vađenje magnezija.

Elektrolit se razlaže zbog prisutnosti određenih primjesa, a pri tome nastaje troska, koja se uglavnom sastoji od  $\text{MgO}$ . Troska ometa normalan proces, taloži se na dno i povlači čestice magnezija, ometa cirkulaciju itd., pa se povremeno uklanja. Uklanja se s perforiranim žlicama.

Zamjena anoda obavlja se zbog njihovog trošenja. Brzina trošenja ovisi o kvaliteti anode i sastavu elektrolita. Anodu najviše troši prisutna voda, jer se stvara kisik i vodena para koji oksidiraju anodu uz stvaranje  $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$ . Nema problema pri okomito postavljenim anodama, a sve operacije su automatizirane.

## 2.4. TOPLINSKA REDUKCIJA MAGNEZIJEVOG OKSIDA

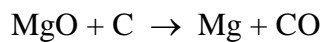
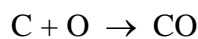
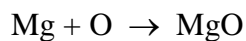
Magnezij se može dobiti i toplinskom redukcijom oksida. Proces je počeo tridesetih godina prošlog stoljeća. Kao redukcijsko sredstvo mogu se primjenjivati metali ( $\text{Si}$  i

Al), te ugljik i kalcijev karbid. Najekonomičniji je postupak pri primjeni ugljika i silicija (u obliku 75%-tnog Fe-Si).

I za toplinsku redukciju moraju se sirovine pripremiti. Magnezit i dolomit se kalciniraju na 700-1000<sup>0</sup> C i zatim fino melju.

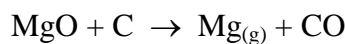
### 2.4.1. Karbotermijska redukcija

Iz dijagrama ovisnosti slobodnih entalpija o temperaturi, za reakcije:



može se zaključiti da redukcija ide tek iznad 1850<sup>0</sup> C.

Princip redukcije s ugljikom je slijedeći:



Temperature redukcije oksida lakih metala (Mg, Ca, B) i nekih teških (Zn, Cd) s ugljikom leže iznad točke vrenja tih metala, pa se ti metali dobivaju u plinovitom stanju.

Proces se provodi u mufolnim, rotacijskim ili specijalnim pećima, tako da se čisti MgO miješa s naftnim koksom (3:1), sitno melje i briketira na veličinu oraha.

Dobiveni magnezij i CO su u plinovitom stanju. Reakcija je reverzibilna i pri hlađenju (kondenzaciji), magnezij se ponovo oksidira. Oksidaciju se nikad ne može potpuno spriječiti. Ali da bi ona bila što manja, pare se moraju što je moguće brže ohladiti. Ohladiti se moraju za oko 1000<sup>0</sup> C. Radi spriječavanja povratnosti reakcije, plinovi se također miješaju s velikim količinama inertnog plina.

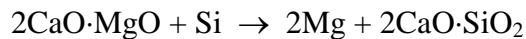
Kondenzacijom magnezijevih para dobiva se fina prašina koja se hvata na filterima. Dobivena prašina ima sastav: 50% Mg, 30% MgO i 20% C. Ta prašina s vrećastih filtera se briketira i destilira u vakuumu, a dobiveni magnezij je čistoće 99,95-99,98%. Problem karbotermijskog dobivanja magnezija je samozapaljivost magnezijevog praha u fazi redukcije, te se mora spriječiti svaki dodir sa zrakom, što poskupljuje proces.

## 2.4.2. Silikotermijska redukcija

To je glavni proces za komercijalnu proizvodnju. Postupak se bazira na reakciji:



Ali takvim načinom ne bi se potpuno iskoristio magnezij, jer se stvara magnezij-silikat (iskorištenje je samo 50%), te je bolje uzeti kalcinirani dolomit, a reakcija je tada:

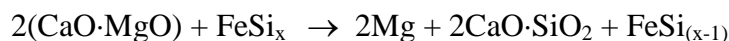


Teorijski, tada se magnezij može potpuno iskoristiti.

Da bi temperatura procesa bila što niža, proces se provodi ili u *vakuum retortnim pećima* ili u *elektrolučnim pećima*. To ukazuje na postojanje dva silikotermijska postupka: **Pidgeon** (u vakuum retortnim pećima) i **Magnetherm** (u elektrolučnim pećima).

### 2.4.2.1. Pidgeon postupak (Ontario, Kanada 1940.)

Kalcinirani dolomit i 75%-tni Fe-Si se melju, pomiješaju u omjeru 5:1 i naprave briketi, koji se ulažu u vakuum peć. Reakcija je slijedeća:

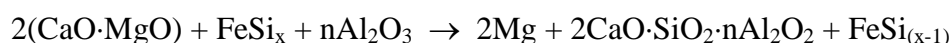


Nastali Fe-Si je 16%-tni.

Temperatura procesa je 1150-1180<sup>0</sup> C, tlak 6,7-8 Pa, a iskorištenje magnezija 65%. Dvije trećine retorte nalaze se u peći a jedna je van peći i ona služi kao kondenzator. Dobivaju se vrlo čisti kristali magnezija (slika 9)

### 2.4.2.2. Magnetherm postupak (Pechiney, 1963.)

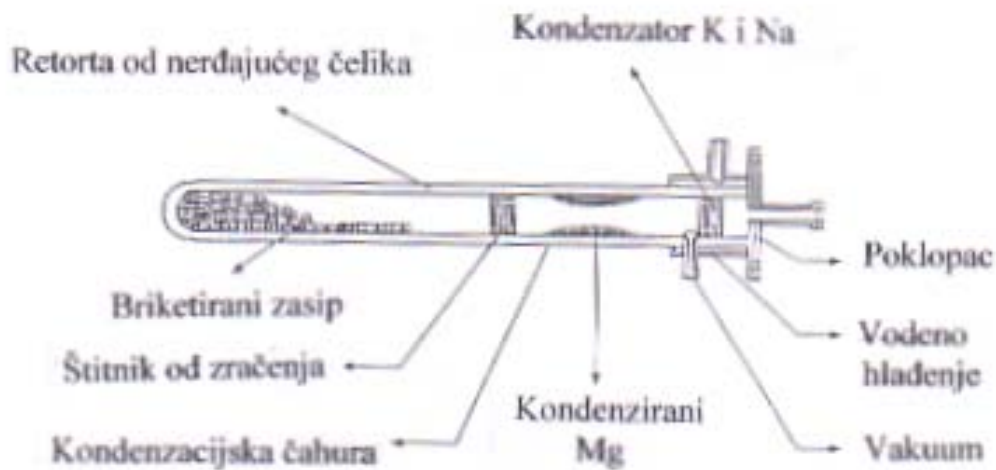
Redukcija se također provodi s Fe-Si, ali u jednofaznoj elektrolučnoj peći na 1600-1700<sup>0</sup> C i kod tlaka od 5 kPa . Osim kalciniranog praha i Fe-Si, šarža sadrži i glinicu, jer je potrebno imati tekuću trosku, zbog električnog zagrijavanja. Dodatkom glinice stvara se lakotaljiva kalcijeva aluminatna troska:



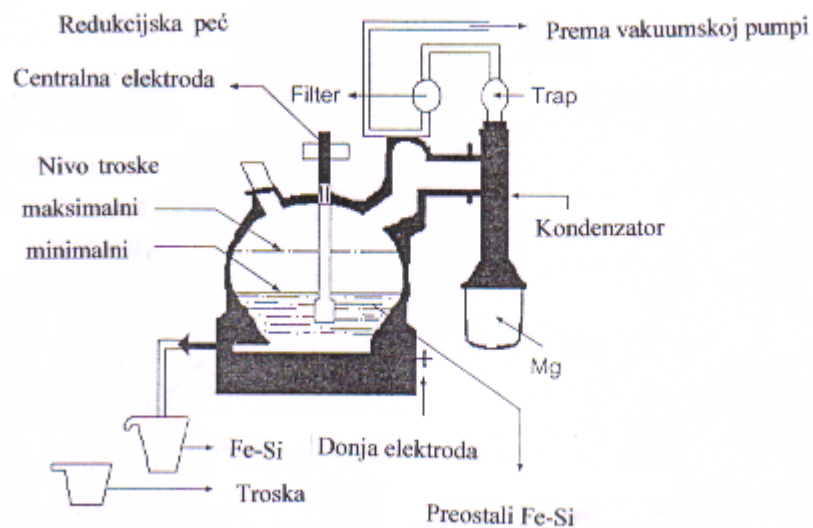
Garancija za odvijanje reakcije u desno je suvišak silicija, pa se zato radi sa 75%-tnim Fe-Si.

Produkt je magnezij, parcijalno rastaljena troska i 20%-tni Fe-Si (služi za dezoksidaciju).

Iskorištenje magnezija je 72%. Troske se dobiva 7 tona po jednoj toni magnezija. Troska ide na granulaciju i upotrebljava se pri proizvodnji cementa. Struje se troši 10000 kWh/t Mg (slika 10).



**Slika 9: Silikotermijski Pidgeon postupak**



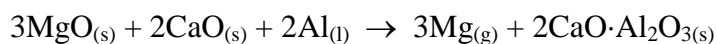
**Slika 10: Silikotermijski Magnetherm postupak**

### 2.4.2.3. Bolzano postupak (Italija, Brazil)

Dolomitni prah koji je kalciniran, komprimira se s reducensom Fe-Si u velike blokove, koji su vodičima priključeni na struju radi zagrijavanja. Zagrijavanje je drugačije nego kod drugih silikotermijskih procesa i toplina prolazi direktno samo u blok a ne u okolinu peći. Temperatura je relativno niska, 1200<sup>0</sup> C, a tlak 0,4 kPa. I potrošnja energije je niska u usporedbi s drugim procesima (7000-7300 kWh/t Mg). Kondenzacija para je u vanjskim kondenzatorima, izvana hlađenim vodom, a produkt je magnezij čistoće 99,99%.

### 2.4.3. Aluminotermijska redukcija

Kalcinirani dolomit (uz nešto magnezita), reducira se s aluminijem:



Temperatura je 1300<sup>0</sup> C a tlak 98 kPa (ili 900<sup>0</sup> C i 1,3 kPa). Prednost je relativno niska temperatura (najniža od svih toplinskih procesa), a mana je visoka cijena aluminija, pa je bolje da je aluminij samo dio redukcijskog sredstva, kao što je slučaj kod Magnetherm procesa. Zato se proces primjenjuje tamo gdje se proizvodi puno aluminijskog otpada koji može služiti kao reducens.

**Heggi proces** – radi na tom principu (aluminotermije). Peć u tom procesu radi prema principu lučne plazma peći. Smatra se da peć radi kod atmosferskog tlaka u atmosferi argona na 1500<sup>0</sup> C. Peć troši samo 6000 kWh/t Mg.

Općenito toplinska redukcija je povoljna jer se može koristiti jeftina sirovina, i nije ju potrebno tako pripremati kao za elektrolizu.

Utrošak energije je podjednak i kod toplinske redukcije i kod elektrolize, samo se kod toplinske redukcije koristi izmjenična struja, a kod elektrolize istosmjerna.

Kod elektrolize, za ekonomsko opravdanje pogon mora imati određenu veličinu, dok je kod toplinske redukcije u principu svaki kapacitet rentabilan.



## 2.5. RAFINACIJA MAGNEZIJA

Magnezij dobiven bilo kojim postupkom još uvijek sadrži niz nepoželjnih primjesa, koje djeluju na mehanička svojstva i smanjuju otpornost na koroziju.

Kod elektrolitičkog magnezija primjese čine: soli elektrolita, željezo i aluminij, kao i elektropozitivniji elementi koji se s magnezijem izdvajaju na katodi, zatim kalij i kalcij kao elektronegativniji, koji se izdvajaju kada se u elektrolitu jako smanji koncentracija  $\text{MgCl}_2$ .

Magnezij dobiven toplinskom redukcijom ima za primjese: Si, Na, Ca, K, Fe i Al, te nereducirani MgO.

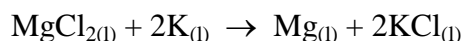
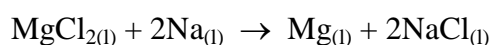
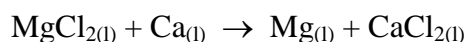
Za odstranjivanje primjesa provodi se rafinacija na više načina.

### 2.5.1. Rafinacija s taljivima

Ta rafinacija gotovo je uvijek sastavni dio dobivanja magnezija. Kao taljiva služe smjese klorida i fluorida. Soli štite metal od oksidacije i nitriranja, te kemijski reagiraju s primjesama i prevode ih u trosku. Jedan primjer sastava taljiva je:

- 55% KCl
- 34%  $\text{MgCl}_2$
- 9%  $\text{BaCl}_2$
- 2%  $\text{CaF}_2$

Zbog mnogo  $\text{MgCl}_2$ , dolazi do reakcija sa prisutnim nečistoćama:



Magnezij-oksidi i nitridi talože se na dno zbog velike gustoće.

Temperatura je  $700\text{-}750^\circ\text{C}$ , talina se miješa 0,5-1 sat, zatim hladi na  $670^\circ\text{C}$  i odljeva rafinirani magnezij.

### 2.5.2. Rafinacija destilacijom

Pri toj destilaciji magnezij se oslobađa od lakše isparljivih metala (alkalnih) i teže isparljivih metala (aluminija i željeza).

Princip je da se primjese s većim naponom para od magnezija, a to su mehaničke primjese, kloridi:  $MgCl_2$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ , lakše izdestiliraju od magnezija, a primjese s manjim naponom para od magnezija, a to su željezo, silicij, bakar i ostali metali, jako se malo destiliraju.

Temperatura destilacije je  $680-700^{\circ}C$  i tlak 7-9 Pa. Proces je u vakuum retorti (to je ustvari sublimacija u vakuumu).

Donji dio retorte električki se zagrijava, a gornji dio se hladi vodom i predstavlja kondenzator ( $475-550^{\circ}C$ ).

Prvo se odvoje lakše isparljive primjese, a tek onda se izdvaja magnezij od teže isparljivih primjesa.

Dobiveni magnezij je u obliku praha, pretapa se i čistoća mu je 99,99% i više.

### 2.5.3. Elektrolitička rafinacija

Rafinacija je troslojna kao kod aluminijske. Elektrolit čine  $MgCl_2$ ,  $KCl$  i  $NaCl$ , a anoda je legura magnezija i bakra.

### 2.5.4. Zonska rafinacija

Rafinacija može biti i zonska iako se uglavnom primjenjuje rafinacija s taljivima i rafinacija u vakuumu.

## 2.6. PRIMJENA MAGNEZIJA I NJEGOVIH LEGURA

Magnezij je najlakši metal od komercijalno upotrebljivih metala, a prednost mu je izvanredna strojna obrada uz mala naprezanja alata. Primjenjuje se na ljevanje, valjanje, izvlačenje (osim hladniog izvlačenja).

Čisti magnezij ima široku primjenu u crnoj i obojenoj metalurgiji.

Služi kao *redukcijsko sredstvo* za dobivanje U, Ti, Zr, Hf, Be, V.

Upotrebljava se kao *legirajući element* u legurama aluminijske, cinka, olova i drugih obojenih metala.

Također služi kao *dezoksidans*.

Pri sagorijevanju magnezija i njegovih legura razvija se intenzivno svjetlo i visoka temperatura, pa imaju primjenu u ratnoj tehnici i pri snimanju. Kao prah služi u *pirotehnici*.

Dodatak 0,12% Mg lijevanom željezu jako poboljšava *mehanička svojstva*, jer se izdvaja grafit u obliku nodula (sivi ljev).

U kemijskoj industriji magnezij služi za *dehidrataciju organskih spojeva*, a važan je i u *organskoj sintezi*.

Čisti magnezij se ne primjenjuje kao konstrukcijski materijal zbog loših mehaničkih osobina.

Glavna mu je primjena (kao legirajućeg metala) za legiranje aluminija.

Legiranjem magnezija s Al, Zn, Mn a posebno Zr, Ce, Th dobivaju se legure koje su idealne za primjenu u avionskoj i raketnoj tehnici, zatim za izradu prometnih i ostalih sredstava, zbog male gustoće i velike čvrstoće na kidanje.

Legure se vrlo dobro lijevaju (komplicirani odljevci), dobro podnose dinamička opterećenja. Legure se lako valjaju, prešaju, kuju, bruse i zavaruju.

Mana im je što nisu dovoljno otporne na koroziju u atmosferi vlažnog zraka, te u običnoj i morskoj vodi. Također legure korodiraju u organskim i mineralnim kiselinama.

Aluminij kao legirajući element povećava čvrstoću.

Cink ide uz aluminij a doprinosi izduženju pri plastičnoj obradi.

Mangan povećava čvrstoću i otpornost prema koroziji.

Silicij se primjenjuje rjeđe. Dodatak od svega 1,1% povećava gustoću i čvrstoću, ali takve legure se slabo lijevaju.

Zadnjih godina kao legirajući elementi dodaju se Zr, Ce, Th. Te legure imaju visoku granicu istezanja, stabilne su na sobnoj i višim temperaturama. Postoje tri vrste tih legura: Mg-Zn-Zr, Mg-Ce-Zn-Zr i Mg-Th-Zr-Zn.

Cirkonij povećava otpornost prema koroziji jer već vrlo mali dodatak cirkonija rafinira leguru od željeza, koje je glavni uzrok korozije.

Cerij povećava vatrostalnost.

Torij još više povećava vatrostalnost.

Najveću vatrostalnost ima legura magnezija s rijetkim zemljama (do 3%) i cirkonijem. Legure magnezija s litijem imaju malu gustoću,  $1,45-1,65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  i veću specifičnu čvrstoću.

## 2.7. PRERADA METALNOG MAGNEZIJA

Pošto magnezij jako reagira s kisikom i dušikom iz zraka, mora se lijevati uz taljiva. Kod odljevaka postoji opasnost od pukotina, jer je razlika u volumenu između krutog i tekućeg magnezija 4%.

Za plastičnu obradu treba se dobro poznavati sastav legura, a prerada heksagonalnog magnezija moguća je tek iznad 225<sup>0</sup> C.

I toplinska obrada prilagođava se sastavu legure.

Pri površinskoj obradi određena kvaliteta površine postiže se *nagrizanjem* (kromatno nagrivanje), zatim se može provoditi *anodna oksidacija*, *galvanizacija*, a mogu se nanašati i *nemetalne prevlake*.

Karakteristično je za magnezij i njegove legure da se lako, brzo i s malo snage strojno obrađuju.

Zavarivanje se ne primjenjuje često i traži iskustvo.

Ostala spajanja slična su kao kod aluminija.

### 3. METALURGIJA TITANA

Po rasprostranjenosti metala, titan se nalazi na sedmom (devetom?) mjestu, ima ga 0,6% u Zemljinoj kori. To je više nego što ima klor, ugljika i sumpora. Ali dobiva se krivi dojam jer ga nigdje nema u većim količinama.

Titan je otkriven 1791.godine (Gregor) u magnetitnom pijesku rijeke Menakon u Cornwallu, i nazvan je menakonit. Njemački kemičar Klaproth ispitivao je 1795. godine rutil, te ustanovio da se radi o oksidu novog elementa koji je on nazvao titan. Tek nakon par godina dokazano je da su titan i menakonit isti elementi.

Čisti titan dobiven je tek 120 godina nakon otkrića, 1920. godine. Primjena je bila vrlo skromna, a intenzivnija proizvodnja počinje poslije Drugog svjetskog rata. Proizvodnja raste od 2,5 t (1948.) preko 76540 t (1980) na 110000 t (2005). U periodu od 1968. do 1980. cijena je porasla pet puta (od 3 na 15\$ po kilogramu za titanovu spužvu s 99,3% Ti).

Točka taljenja titana je  $1668^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $3287^{\circ}\text{C}$  a gustoća  $4,506 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Po izgledu sličan je čeliku, ima dvije kristalne modifikacije, do  $882^{\circ}\text{C}$  je  $\alpha$  titan s heksagonalno površinski centriranom rešetkom, a iznad te temperature je  $\beta$  titan s kubično prostorno centriranom rešetkom.

Osobine titana zavise o prisutnim primjesama. Jako upija plinove: kisik, dušik i vodik. Već vrlo male količine kisika i dušika smanjuju plastičnost titana, dok vrlo malo vodika (0,01-0,05%), jako povećava krtost.

Kod obične temperature titan je postojan, a na  $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$  prevlači se s oksidno nitratnim slojem, koji ga štiti od korozije.

Pri višim temperaturama raste brzina oksidacije i topivost kisika u titanu.

Iznad  $600^{\circ}\text{C}$  titan reagira s dušikom i stvara se sloj nitrda (TiN) i kruta otopina dušika i titana. Nitrid ima veliku tvrdoću a tali se na  $2950^{\circ}\text{C}$ .

Titan otapa i vodik uz stvaranje krutih otopina i hidrida (TiH i  $\text{TiH}_2$ ). Vodik se lako odstranjuje iz hidrida zagrijavanjem na  $1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ .

C, CO i  $\text{CH}_4$  reagiraju s titanom iznad  $1000^{\circ}\text{C}$  stvarajući tvrd i teško topiv karbid TiC, koji jako utječe na osobine titana.

F, Cl, Br i J reagiraju s titanom na niskim temperaturama,  $100\text{-}200^{\circ}\text{C}$  i stvaraju hlapive titanove halogenide.

U antikorozijskom smislu titan je sličan Cr-Ni čelicima. Ne korodira u hladnoj i vrućoj vodi, otporan je na djelovanje  $\text{HNO}_3$  (sve koncentracije) i do 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Neotporan je pri višim koncentracijama sulfatne kiseline, kao i kloridne, ali na višim temperaturama. Otapa se u HF, a otporan je u alkalijama do 20%. Vrlo važno svojstvo je otpornost u morskoj vodi. Kemijska i fizička svojstva slična su cirkoniju.

Titan i titanove legure primjenjuju se zbog male gustoće, velike čvrstoće i otpornosti prema koroziji, te dobrih osobina na višim temperaturama. Razlika od aluminijske je u tome što su titanove legure na sobnoj temperaturi samo nešto manje kvalitetne od visoko kvalitetnih aluminijskih legura, ali na temperaturama 150-400<sup>0</sup> C, aluminijske legure gube svoja mehanička svojstva, a titanove ne. U tom temperaturnom području titanove legure bolje su i od nerđajućeg čelika.

Velika primjena je u avionskoj industriji, gdje se primjenjuju kod temperature 149-427<sup>0</sup> C (ispod 149<sup>0</sup> C se preferira aluminij, a iznad 427<sup>0</sup> C su u prednosti nerđajući čelici i specijalne legure).

Također se primjenjuje za dijelove motora u raketnoj industriji, industriji ostalih transportnih sredstava, u kemijskoj industriji, za uređaje za desalinizaciju morske vode, za izradu elektroda, u industriji drveta, papira, tekstila, crnoj metalurgiji.

U industriji čelika titan se primjenjuje kao dezoksidans i za uklanjanje dušika. Dodaje se i kao legirajući element.

Važne su legure s obojenim metalima. Tako dodatak titana bakru i legurama Cu-Al, poboljšava svojstva i otpornost prema koroziji.

Puno se primjenjuje za tvrde i vatrostalne legure na bazi karbida (rade se alati za rezanje tvrdih čelika).

Od spojeva najviše se upotrebljava  $\text{TiO}_2$ , kao pigment ili titanovo bjelilo (zubne paste, papir, keramika, plastika, kod cementa, poludragog kamenja) zbog dobre zaštite od korozije, dobrog prekrivanja površine i neotrovnosti.  $\text{TiCl}_4$  se primjenjuje kao dimna zavjesa i za ispisivanje reklamnih poruka na nebu, kao katalizator, a  $\text{TiCl}_3$  kao katalizator.

### 3.1. RUDE TITANA

	% $\text{TiO}_2$
Ilmenit, $\text{FeTiO}_3$ ili $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	52,6

Rutil, $\text{TiO}_2$	95,0
Perovskit , $\text{CaTiO}_3$ ili $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$	58,0
Sfen, $\text{CaTiSiO}_5$ ili $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$	40,8
Leukoksen, $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$	60-90
Titanomagnetit, $\text{Fe}(\text{Ti})\text{Fe}_2\text{O}_3$	2-20

Sfen kao i  $\text{BaTiSiO}_3$  imaju veliku dielektričnu konstantu, te služe za proizvodnju kondenzatora.

$\text{TiO}_2$  ima tri alotropske modifikacije: rutil, anatas i brukit ( i brukit ima veliku dielektričnu konstantu).

### 3.2. OBOGAĆIVANJE RUDA TITANA

Da bi se titanove rude mogle koristiti, prvo se moraju obogatiti, što se provodi na više načina: gravitacijom, flotacijom, magnetskom i elektrostatskom separacijom. Time se dobivaju bogati koncentracije (rutilni s 96%  $\text{TiO}_2$  i ilmenitni s do 65%  $\text{TiO}_2$ ).

### 3.3. PRERADA TITANOVIH KONCENTRATA

Iz tako dobivenih koncentrata može se dalje proizvesti:

- a)  $\text{TiCl}_4$
- b)  $\text{TiO}_2$

a) Titanov tetraklorid,  $\text{TiCl}_4$ , je polazna sirovina za dobivanje metalnog titana. Spoj mora biti vrlo čist. Na sobnoj temperaturi  $\text{TiCl}_4$  je bezbojna ili slabo žućkasta tekućina.

b) Zavisno o namjeni, kod  $\text{TiO}_2$  se može postići različita struktura i čistoća. Ako služi za bjelilo mora biti čišći, 94-98,5% (ostalo  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Neki pigmenti zahtjevaju strukturu rutila, a neki anatasu, uz veličinu čestica ispod 1  $\mu\text{m}$ .

$\text{TiO}_2$  za metalurgiju mora imati određeni kemijski sastav, a struktura nije bitna.

Vrlo čisti TiO<sub>2</sub> (min. 99,5%) primjenjuje se pri proizvodnji tvrdih karbidnih legura, a vrlo rijetko, zbog skupoće, za dobivanje metalnog titana.

Glavni proizvođaču rutilnog koncentrata su Australija, Sjeverna Leone, Južna Afrika, Rusija, Šri Lanka i Indija.

### 3.3.1. Reducirajuće taljenje ilmenita

Zbog skupoće, za proizvodnju titana primjenjuju se uglavnom ilmenitni a ne rutilni koncentrat. Kako ilmenitni koncentrat sadrži 42-65% TiO<sub>2</sub> i 40-48% FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prvo se iz njega treba dobiti čisti TiCl<sub>4</sub>, - osnovnu sirovinu za dobivanje titana, da se u slijedećoj stepenici, kloriranju, ne bi trošilo puno klora na kloriranje prisutnog željeza i ostalih primjesa. Zato se ilmenitni koncentrat mora prije prevođenja u titanov tetraklorid, pročistiti.

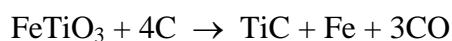
Pročišćava se tako da se **parcijalno reducirajuće tali**. Takvim taljenjem odstranjuje se većina željeza, a produkti procesa su – **sirovo željezo i titanova troska**.

Proces taljenja provodi se, ne u visokoj, nego u elektrolučnoj peći, jer titanova troska ima visoku temperaturu taljenja (iznad 1500<sup>0</sup> C) i vrlo je viskozna. Redukcija je s ugljikom (koks ili antracit). Dodatkom talitelja (CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) može se smanjiti temperatura taljenja troske i viskozitet, ali time se ujedno smanjuje sadržaj titana u troski i povećava potrošnja klora pri kloriranju, pa se proces provodi uz minimalnu količinu talitelja.

Primjer sastava jedne tako dobivene troske je: 86% TiO<sub>2</sub>, 6-7% FeO, 5-6% SiO<sub>2</sub>.

Iz ilmenitnog koncentrata može se, osim titanove troske, proizvesti i **titanov karbid**.

Redukcija se provodi na 1900-2000<sup>0</sup> C s ugljikom:



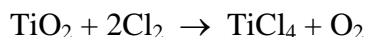
Dobiveni TiC se zatim klorira u TiCl<sub>4</sub>.

Zbog uvijek prisutnog kisika i dušika, ne dobivaju se čisti karbidi nego nastaju i karbonitridi, Ti(O,N), kao i oksikarbonitridi Ti(C,N,O). Produkt se melje, prisutno željezo se elektromagnetski separira, a TiC se zatim klorira. Kloriranje ide vrlo brzo, na niskim temperaturama 300-400<sup>0</sup> C, autogeno, što je prednost prema kloriranju rutila ili titanove troske, pa mnogi proizvođači radije idu na redukciju ilmenita do karbida.

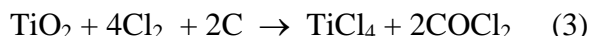
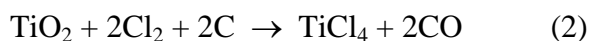


### 3.4. PROIZVODNJA $\text{TiCl}_4$

$\text{TiCl}_4$  se dobiva kloriranjem rutilnih ili ilmenitnih koncentrata i međuprodukata: tehničkog  $\text{TiO}_2$ , titanovih troski, titanovih karbida i dr. Kloriranje se provodi s plinovitim klorom, pri čemu nastaju pare  $\text{TiCl}_4$ , koje se kondenziraju. Proces kloriranja može se prikazati jednadžbom:



Proces je spor čak i na  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ , ali kada se provodi uz prisustvo ugljika, reakcije idu već na  $400\text{-}600^\circ\text{C}$ , a zadovoljavajuća brzina je na  $600\text{-}800^\circ\text{C}$ . Pri tome osim  $\text{TiCl}_4$ , nastaju  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{COCl}_2$ :



O temperaturi zavisi koja će se reakcija odvijati.

Na  $600^\circ\text{C}$  odvija se uglavnom reakcija (1), uz malo (2) i gotovo ništa (3).

Od  $600\text{-}800^\circ\text{C}$  sve više se odvija reakcija (2), još uvijek reakcija (1), a (3) samo neznatno.

Iznad  $800^\circ\text{C}$  ide samo reakcija (2) i malo reakcije (3) i (1).

To ujedno znači da s povišenjem temperature raste potrošnja C (stvaraju se dvije molekule CO), stvara se više plina, a time i smanjuje sadržaj  $\text{TiCl}_4$  u plinskoj fazi.

Pri istoj temperaturi kloriranja, brže se klorira titanova troska nego rutilni koncentrat. To je zato što troska sadrži i niže titanove okside, oksikarbide, koji aktivnije djeluju s klorom nego  $\text{TiO}_2$  iz rutila.

Kloriranje se može provesti na tri načina:

- kloriranje briketirane šarže u nepokretnom sloju
- kloriranje u rastaljenom stanju (slabo se primjenjuje, ali nema briketiranja)
- kloriranje u fluidnom sloju (proces teče kontinuirano –veliki učinak)

#### 3.4.1. Pročišćavanje $\text{TiCl}_4$

Kloriranjem se uz titan kloriraju i drugi elementi, pa se dobiveni tetraklorid mora pročišćavati.  $\text{TiCl}_4$  sadrži od primjesa:

-topive spojeve ( $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $NbCl_3$ ,  $TaCl_5$ , oksikloride:  $VOCl_3$ ,  $CrO_2Cl_2$ ,  $TiOCl_2$ ), i

-tehničke nečistoće: željezo(III)klorid (na  $40^0$  C topi se u  $TiCl_4$  svega 0,003%), C (sitni ugljen) i  $TiO_2$ .

#### 3.4.1.1. Filtracija kroz mehanički filter i sloj drvenog ugljena

Pri tom postupku odstranjuju se mehaničke nečistoće  $FeCl_3$ ,  $TiO_2$  i sitni ugljen.

#### 3.4.1.2. Rektifikacija

To je uobičajeni način uklanjanja svih topivih primjesa (klorida i oksiklorida). Uklanjanje svih primjesa osim  $VOCl_3$  je vrlo dobro.  $VOCl_3$  ima sličnu točku vrenja ( $127^0$  C) kao  $TiCl_4$  ( $136^0$  C), pa da se ne bi zajedno isparavali,  $VOCl_3$  se reducira s bakrom na niži klorid,  $VOCl_2$ , koji je teško isparljiv. Rektifikacija ide u dva stupnja:

- najprije na  $58^0$  C (samo za  $SiCl_4$ ),
- zatim na  $136^0$  C (na vrhu kolone) kada se destilira samo  $TiCl_4$ , uz vrlo malo nečistoća,  $10^{-3}$  –  $10^{-5}\%$  od svake prisutne. Iskorištenje titana je 95%.

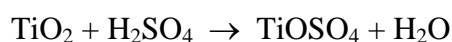
Iz dobivenog  $TiCl_4$  obično se proizvodi titan, a može i  $TiO_2$ .

### 3.5. PROIZVODNJA $TiO_2$

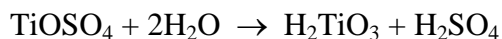
Najviše  $TiO_2$  proizvodi se iz ilmenita a može se dobiti i iz  $TiCl_4$ . Dobiveni  $TiO_2$  može se reducirati na metalni titan, ali najčešće se primjenjuje kao pigment.

#### 3.5.1. Prerada ilmenitnog koncentrata s $H_2SO_4$

Najviše  $TiO_2$  proizvodi se tim načinom. Ilmenit se prvo razlaže s koncentriranom sulfatnom kiselinom, makar koncentracije mogu biti i drugačije. Uz koncentriranu kiselinu na  $150-200^0$ C, proces je vrlo brz (5-10 minuta) a razlaže se 95% koncentrata. Reakcije razlaganja su slijedeće:



Nastali  $TiOSO_4$  hidrolizira:



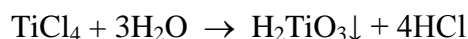
Nastaje metatitanova kiselina, žari se radi uklanjanja vode i  $\text{SO}_3$ . Žarenjem do  $900^\circ\text{C}$  nastaje anatas, a na  $900\text{-}1100^\circ\text{C}$  rutil.

### 3.5.2. Dobivanje $\text{TiO}_2$ iz titanovog tetraklorida

$\text{TiO}_2$  za pigment, može se iz  $\text{TiCl}_4$  dobiti na tri načina:

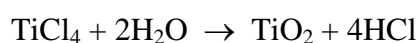
#### 3.5.2.1. Hidroliza vodenih otopina $\text{TiCl}_4$ .

Titanov tetraklorid uvodi se u klornu vodu i  $\text{HCl}$ , a taloženje ide uvođenjem klica ili razrjeđenjem:



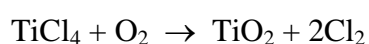
#### 3.5.2.2. Razlaganje plinovitog $\text{TiCl}_4$ s vodenom parom (hidroliza u plinskoj fazi).

Na  $300\text{-}400^\circ\text{C}$  reagiraju pare  $\text{TiCl}_4$  i vodena para:



#### 3.5.2.3. Sagorijevanje klorida u struji zraka ili kisika pri visokim temperaturama

Proces se odvija na  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ , a ujedno se regenerira klor:



U novije vrijeme primjenjuje se kloridni proces, pri kojem se kloriraju ilmenit, rutil (prirodni ili sintetički), titanova troska i anatas na  $700\text{-}1200^\circ\text{C}$ , a  $\text{TiCl}_2$  se separira destilacijom.

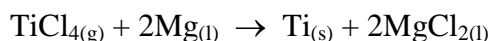
## 3.6. DOBIVANJE METALNOG TITANA

Za dobivanje titana koriste se uglavnom četiri postupka:

- redukcija  $\text{TiCl}_4$  s  $\text{Mg}$  ili  $\text{Na}$  (najčešće)
- redukcija  $\text{TiO}_2$  s  $\text{Ca}$  ili  $\text{CaH}_2$
- elektroliza
- toplinska disocijacija halogenida titana

### 3.6.1. Redukcija s magnezijem – Krollov postupak

Postupak se provodi u hermetički zatvorenom reaktoru koji je ispunjen inertnim plinom, a na dnu se nalazi rastaljeni magnezij.  $\text{TiCl}_4$  se uvodi određenom brzinom u reaktor, pri čemu prelazi u plinovito stanje i reagira s magnezijem:



Proces je egzoterman i odvija se na  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ . U reaktoru se stvaraju tri sloja različitih gustoća:

- a) gornji – tekući magnezij ( $1,47 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ )
- b) tekući  $\text{MgCl}_2$  ( $1,67 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ )
- c) donji – amorfna kruta titanova spužva ( $4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ )

Proces ide dobro dok se ne potroši 50% magnezija, a tada se usporava, jer dio preostalog magnezija nestaje kao plinska faza, a dio ga se uklapa u pore titanove spužve. Proces se usporava i zbog sve veće količine stvorenog  $\text{MgCl}_2$  (od  $1 \text{ dm}^3 \text{ Mg}$  nastaje  $0,354 \text{ dm}^3$  titanove spužve i  $3,68 \text{ dm}^3 \text{ MgCl}_2$ ), da bi na kraju reakcija prestala, što se primjećuje po sniženju temperature i porastu tlaka.

Da bi se reakcija ubrzala povremeno se, u toku redukcije, ispušta  $\text{MgCl}_2$ . Mnogo boljim se pokazalo unošenje magnezija pomalo, nego unošenje cijele količine odjednom.

S  $\text{TiCl}_4$  reagira i željezo, čime se titan onečišćava i uništava reaktor.

Kada u reaktoru ima malo magnezija, dolazi i do stvaranja nižih klorida titana ( $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_2$ ), koji se otapaju u tekućem  $\text{MgCl}_2$ . Oni ne predstavljaju gubitak, jer se pri izljevaju taline ponovno reduciraju s magnezijem, koji se je zadržao u porama spužve. Zbog toga, magnezija se unaša u suvišku od 15-20%. Za omogućavanje što bolje redukcije tih nižih klorida, reaktor se na kraju procesa zadržava još neko vrijeme na temperaturi  $900^\circ\text{C}$ .

Produkt redukcije je **redukcijska masa**, koja sadrži 55-63% titanove spužve, 20-30%  $\text{MgCl}_2$  i 10-20% neizreagiranog magnezija.

Takav produkt mora se pročišćavati, a to može biti:

**Izluživanjem** - melje se na mokro s 1% HCl, da bi se iz pora spužve djelomično odstranio magnezij i  $\text{MgCl}_2$ . Zatim dolazi izluživanje s 10% sulfatnom kiselinom na

45<sup>0</sup> C radi odstranjivanja ostatka magnezija i MgCl<sub>2</sub>. Poslije toga se ispire vodom, suši, magnetski separira željezo.

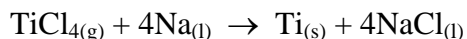
Dobivena sitna spužva sadrži još 0,1-0,3% H<sub>2</sub> O i 0,1% O<sub>2</sub>.

**Vakuum destilacijom** - na 850-900<sup>0</sup> C. Tu je visok tlak para magnezija i MgCl<sub>2</sub>, a nizak titana, pa magnezij i MgCl<sub>2</sub> isparavaju. Spužva je čišća, ali je skupa struja i problem je postizanje vakuum.

### 3.6.2. Redukcija s natrijem

Kao reducens za titan, natrij se primjenjuje od 1955. godine, a ima neke prednosti pred magnezijem. Zbog niske točke taljenja (98<sup>0</sup> C), može se uvoditi u reaktor u tekućem stanju, reakcija redukcije je vrlo brza i natrij se može skoro 100% iskoristiti (magnezij samo 70-90%). Također natrij ne hidrolizira u vodenim otopinama, vrlo malo ga zaostaje u redukcijskoj masi i lako se odstranjuje iz dobivenog produkta, a on je **kristalna spužva** (ili prah).

Redukcija natrijem provodi se obično u temperaturnom intervalu 801<sup>0</sup> C (točka taljenja NaCl) do 883<sup>0</sup> C (točka vrenja NaCl), makar može biti i iznad i ispod tih temperatura.



Natrij se djelomično nalazi i u parnom stanju.

I ovdje se stvaraju niži kloridi titana, koji se također uklanjaju zagrijavanjem reaktora na kraju procesa na 950-970<sup>0</sup> C.

Natrotermija ima i mana, jer je volumen natrija i NaCl veći po toni titana, potrebni su veći reaktori, a stvara se i 70% više topline, pa je otežano hlađenje reaktora. Zbog velike reaktivnosti natrija složenije su i mjere sigurnosti.

Produkt, *kristali metala*, talože se na dno. Sadrže 17% Ti i 83% NaCl, drobe se melju i izlužuju vodom s 1% HCl, da se dobije što čišći titanov prah.

Da bi proces bio toplinski povoljniji, redukcija s natrijem provodi se u dva stupnja, pri čemu se ne stvara suviše topline odjednom.

U prvom stupnju redukcija ide do eutektičkog sastava 2NaCl + TiCl<sub>2</sub>, :



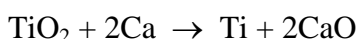
a u drugom stupnju, TiCl<sub>2</sub> se reducira do titana:



### 3.6.3. Redukcija $\text{TiO}_2$ s Ca i $\text{CaH}_2$

Redukcija se provodi s kalcijem i kalcijevim hidridom. Oni su izabrani zato jer redukcija ide preko nižeg oksida, TiO, koji je jako stabilan, a Ca i  $\text{CaH}_2$  imaju veći afinitet prema kisiku od titana.

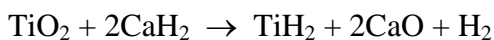
Dobiveni produkt još uvijek sadrži 0,2% kisika, jer je kod tog sadržaja kisika, jednak afinitet kisika prema titanu i prema kalciju, pa se ne može više kisika odstraniti:



Reakcija je egzotermna, ali se još uvijek mora dovoditi toplina. Proces je na 1000-1100<sup>0</sup> C u inertnoj atmosferi. Produkt je *sitnozrnati titanov prah* (čistoće 99%, ali tek poslije izluživanja s vodom i HCl).

Taj produkt služi za izradu kovkog titana metalokeramičkim postupkom ili za titanove legure ili za jodidni postupak.

Ako se kao reducens primjenjuje  $\text{CaH}_2$ , reakcija je:



Dobiveni *titanov hidrid* ima prednost prema titanovom prahu, jer se manje oksidira s kisikom. Vakuumskim žarenjem hidrid se razlaže uz izdvajanje vodika.

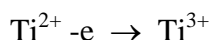
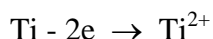
## 3.7. RAFINACIJA TITANA

### 3.7.1. Elektrolitička rafinacija titana i titanovih legura

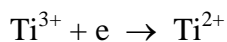
Kod metalotermijske redukcije glavni problem su visoke cijene reducensa, magnezija i natrija (dobivaju se taljevinskom elektrolizom). Jeftinije bi bilo dobivati titan direktno elektrolizom, ali još nije pronađen ekonomski opravdan proces, pa se elektroliza primjenjuje samo za rafinaciju.

Pri elektrolitičkoj rafinaciji titana, anodu čini sirovi titan zaronjen u elektrolit, a katoda je čelična. Elektrolit je smjesa klorida alkalnih metala (NaCl, KCl).

Pri anodnom otapanju titan prelazi u elektrolit kao  $\text{Ti}^{2+}$  ion i djelomično kao  $\text{Ti}^{3+}$  ion:



Na katodi je obrnuto:



Elektroliza se bazira na razlici elektrodnih potencijala titana i njegovih primjesa.

Osnovne primjese u titanu su:

*Kisik* - ostaje u anodnom mulju u obliku titanovih oksida ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )

*Ugljik* - ostaje slobodan na površini elektrolita ili kao karbid u mulju.

*Dušik* - prelazi kao nitrid u mulj ili odlazi s anodnim plinovima.

*Silicij* - uklanja se s plinovima kao  $\text{SiCl}_4$ .

*Željezo, nikal, bakar, kositar i plemeniti metali* odlaze u anodni mulj.

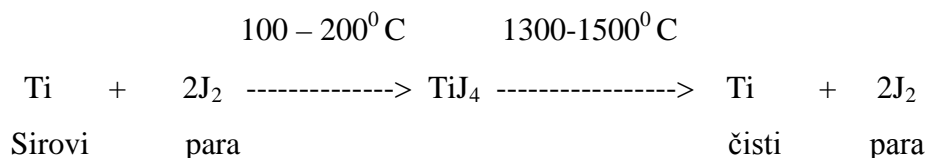
*Aluminij, krom, mangan, vanadij i legirajući elementi* - s različitim potencijalom izdvajanja idu ili u elektrolit ili kada ih se dovoljno nakupi, mogu se s titanom izdvojiti na katodi.

Lako se uklanjaju: kisik, dušik, ugljik, silicij, molibden i kositar, a teško: vanadij, aluminij, mangan.

Rafinacija se provodi na  $850^0 \text{ C}$  u atmosferi argona. Na katodi se izdvaja **krupno kristalni talog titana**. Gustoća struje je  $1000\text{-}5000 \text{ A/m}^2$ .

### 3.7.2. Rafinacija jodidnim postupkom

Vrlo čisti titan, ali u ograničenim količinama (Van Arkel i deBoer metoda), može se dobiti toplinskim razlaganjem plinovitog  $\text{TiJ}_4$  i taloženjem titana na površini zagrijane volframove žice na  $1300\text{-}1500^0 \text{ C}$ :



Titan reagira s jodom na niskoj temperaturi (100-200<sup>0</sup> C). Nastaje titanov jodid, koji disocira na površini zagrijane niti na 1300-1500<sup>0</sup> C. Jod, koji se pri toplinskoj disocijaciji izdvaja, ponovo reagira sa sirovim titanom, koji se nalazi u aparaturi za rafinaciju. Brzina procesa zavisi o prijenosu para TiJ<sub>4</sub> na zagrijanu nit i o prijenosu para joda od zagrijane niti do sirovog titana.

Na žici raste sloj rafiniranog titana. Rafinirani titan su *sitnozrnati* (plastični) ili *krupnozrnati* (manje plastični) *titanovi štapovi*.

### 3.8. DOBIVANJE KOMPAKTNOG, KOVKOG, DUKTILNOG TITANA IZ SPUŽVE ILI PRAHA

Titanova spužva ili prah mora se prevesti u duktilni kovki titan, da bi se mogla primjenjivati. To se može postići:

- taljenjem u elektrolučnoj vakuumskoj peći
- sintermetalurgijom (metalurgijom praha, metalokeramički)

#### 3.8.1. Taljenje u elektrolučnoj peći

Primjenjuje se za masovnu proizvodnju i veće komade (500-1100 mm). Taljenje je teško jer titan reagira s plinovima i bazičnim vatrostalnim materijalom posude u kojoj se proizvodi. U početku se taljenje provodilo u grafitnim posudama u atmosferi argona ili u vakuumu. Pri tome je još uvijek u titanu ostalo nešto ugljika (0,25-0,8%), što je jako utjecalo na fizičko-mehaničke osobine titana. Zato se danas taljenje isključivo provodi u *bakrenim* posudama koje se izvane intenzivno hlade vodom. Peći su vakuumske. Sadržaj vodika u titanu je sada 0,001-0,002% (prije ga je pri taljenju u argonu bilo 10 puta više). Elektrode su *potrošne*, napravljene prešanjem titanove spužve. U vakuumu nastaje električni luk na razmaku 0,10-0,30 m između taline i potrošne elektrode. Struja može biti istosmjerna i izmjenična. Jačina struje je 8000-9000 A, napon 25-30 V, brzina taljenja 3,7 kg/min i potrošnja energije 4500-4800 kWh/t Ti.



### 3.8.2. Sintermetalurgija

Primjenjuje se za gotove dijelove malih dimenzija, a sirovina je spužvu ili prah koji sadrže male količine kisika i dušika (takav titan dobiva se redukcijom  $\text{TiO}_2$  sa  $\text{CaH}_2$ , ili  $\text{TiCl}_4$  s Mg). Spužva se prvo mora usitniti. Usitnjava se tako da se zasiti s vodikom (3-4%), pri čemu nastaje titanov hidrid, koji je kod tog sadržaja vodika vrlo krt i lako se usitnjava. Zasićenje vodikom provodi se u vakuumskim pećima koje se najprije zagrijavaju na  $800^\circ\text{C}$ , zatim hlade na  $400\text{-}450^\circ\text{C}$  i tada se pomalo počinje uvoditi vodik, da bi se stvorio titanov hidrid. Dobiveni hidrid melje se na veličinu zrna  $0,12\text{-}0,5\text{-}10\text{-}3\text{ m}$ , koja imaju optimalnu specifičnu površinu od oko  $74\text{ m}^2/\text{kg}$  (finiji prah bi suviše apsorbirao kisik i dušik).

Hidrirani ili nehidrirani prah preša se u željene oblike pod tlakom od  $340\text{-}780\text{ MPa}$  ( $3,5\text{-}8\text{ t/cm}^2$ ). Zatim dolazi sinteriranje u vakuum pećima na  $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ . Sinteriranjem se povećava gustoća (na primjer od  $3,2\text{-}3,8$  na  $4,45\text{-}4,5\cdot 10^3\text{ kg/m}^3$ ) i smanjuje poroznost. Ako se hoće dobiti veća gustoća potrebno je međufazno kovanje i žarenje.

Metalokeramički postupak može se sastojati i od istovremenog prešanja, sinteriranja i mehaničke obrade pod tlakom. Postupak je slijedeći: prah titana se preša u čeličnim cijevima, krajevi se zavare i provodi se toplo valjanje na  $900^\circ\text{C}$ . Čelična cijev štiti metal od oksidacije i skida se poslije valjanja.

Za razliku od magnezija i magnezijevih legura koje se lako i brzo strojno obrađuju, kod titana je obrnuto. Alati se moraju dobro hladiti ili podmazivati, a gornji tvrdi sloj mora se prvo odstraniti (mehanički ili kemijskim nagrivanjem)

Zavarivanje titana ide, ali pod zaštitnom atmosferom i traži se velika preciznost. Zavarivanje legura je dosta teško.

Mehaničko spajanje može izazvati probleme kontaktne korozije.

Površinske prevlake difuzijom, nanašaju se teško, jer titan ima sklonost ka stvaranju krtih intermetalnih spojeva s većinom metala.

Zasada se još prevlake ne nanose elektrolitičkim putem.

## 4. METALURGIJA BERILIJA

Berilij je otkriven 1797. godine (Vanquelin), a industrijska proizvodnja počinje u 20-tom stoljeću. U Zemlji ga ima 0,006% (prema nekima 0,0001%). Po kemijskim svojstvima sličan je aluminiju i drugim lakim metalima, ali je za trećinu lakši od aluminijska. Točka taljenja mu je  $1287^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $2469^{\circ}\text{C}$  a gustoća  $1,85 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Ima visoku čvrstoću na kidanje, visoki modul elastičnosti i vrlo je tvrd. Ima veliki afinitet prema kisiku, ali je na zraku stabilan zbog stvaranja tankog sloja oksida, koji ga štiti od dalje oksidacije.

Metalni berilij služi za izradu prozora za rentgenske aparate, jer ima 17 puta veću propusnost za X-zrake od aluminijska. Služi za proizvodnju elektroda u neonskim cijevima. U smjesi sa solima radija, prije je berilij služio kao izvor neutrona u nuklearnim reakcijama, ali danas se više primjenjuje BeO.

Berilij je vrlo važna primjesa u legurama (oko 80% proizvedenog berilija troši se za proizvodnju legura s bakrom). Poznata je berilijeva bronca, legura Cu-Be s 1-3% Be. Te legure ne daju iskru pri udarcima, te se primjenjuju u pogonima gdje bi iskra mogla izazvati požar.

Dodatak berilija od 2,5% povećava bakru čvrstoću šest puta. Po čvrstoći i tvrdoći te legure premašuju sve poznate legure obojenih metala (tvrde su kao najtvrdi čelik) i vrlo su otporne prema koroziji. Služe i za izradu opruga.

Slične i vrlo važne su i legure sa Fe, Ni, Co i Cr. Sve više se primjenjuju u avionskoj i raketnoj industriji, jer imaju povoljniji *omjer čvrstoće prema gustoći* od legura na bazi titana i aluminijska.

Berilij ima veliki afinitet prema kisiku te služi kao dezoksidans kod lijevanja (ne u obliku čistog metala nego kao predlegura Cu-Be).

BeO je vrlo važan vatrostalni materijal (za posude, opeke, tehničku keramiku), jer je kemijski stabilan, dobro provodi toplinu, ima veliki električni otpor i stabilan je na visokim temperaturama.

Zbog sposobnosti velikog usporavanja neutrona berilij se primjenjuje kod izrade nuklearnih reaktora.

Problem je što su berilij i njegovi spojevi otrovni, pa se pri proizvodnji moraju poduzeti specijalne mjere zaštite. Djeluje tako da oštećuje dišne putove i kožu, pa se

koncentracija berilija u radnom prostoru strogo kontrolira. Radni prostor se zato provjetrava, odvodi se prašina, postoje zaštitna odijela i niz drugih zaštita i kontrola.

## 4.1. RUDE BERILIJA

U Zemlji postoji oko dvadesetak minerala berilija, a glavni su:

- beril,  $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ , to je smaragd, zelene je boje od oksida kroma, kristali su heksagonske izdužene prizme, koje mogu biti velike, a tvrdoća po Mohsu je 7,5-8.
- fenacit,  $(\text{BeO})_2\cdot\text{SiO}_2$ , ortosilikat, koristi se malo, makar ima najviše BeO (45,6%).
- krizoberil,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ .

Teorijski, beril sadrži 14% BeO ili 3,5% Be, a ručnim odabiranjem može se dobiti koncentrat, koji sadrži 11,8% BeO.

## 4.2. ELEKTROLIZA TALINE

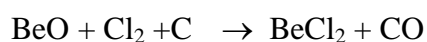
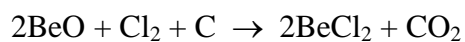
Berilij se može dobiti elektrolizom taline berilijevog klorida, fluorida ili oksida, naravno u smjesi s drugim kloridima i fluoridima. Zbog visoke točke taljenja ne dobiva se u tekućem stanju, nego se izdvaja u obliku *finih kristala ili ljuskica*.

Da bi se ručno separiran koncentrat mogao primjenjivati mora se iz njega prvo dobiti čisti BeO ili hidroksid.

Dobivaju se po *sulfatnom i fluoridnom postupku*.

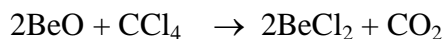
Dobivanje po sulfatnom postupku dosta je komplicirano, ali se dobije čišći BeO, nego po fluoridnom postupku.

Dobiveni oksid može direktno služiti za elektrolizu, ali se češće prevodi u klorid ili fluorid:

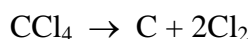


Uz berilij klorira se nešto Fe, Al i Si. Produkti kloriranja su u parnom stanju, te se kondenziraju u specijalnim kondenzatorima. Prvo se kondenzira  $\text{BeCl}_2$ , a zatim kloridi Fe, Al i Si. Kloridi Fe, Al i Si moraju se odstraniti prije elektrolize, a odstranjuju se redestilacijom  $\text{BeCl}_2$  u struji vodika.

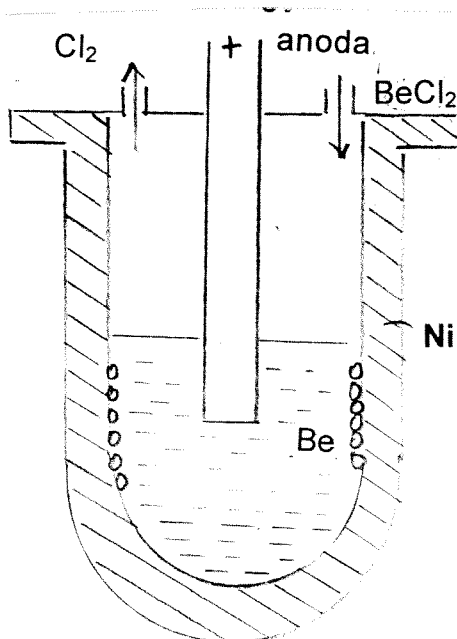
$\text{BeO}$  se može klorirati i s tekućim  $\text{CCl}_4$ :



Takvo kloriranje može se smatrati kao kloriranje s klorom, jer se proces odvija na  $900^\circ\text{C}$ , a već na  $800^\circ\text{C}$ ,  $\text{CCl}_4$  postupno disocira na klor i ugljik:



Elektrolit čine  $\text{BeCl}_2$  i  $\text{NaCl}$  s eutektikom na  $250^\circ\text{C}$ . Inače temperatura elektrolize je  $350^\circ\text{C}$ . Čeliju čini nikalni lonac, čija je unutrašnja strana katoda, na kojoj se izdvajaju **kristali berilija**. Lonac ima poklopac kroz koji ulazi ugljena anoda. Pogon čine dvije serije čelija, pri čemu jedna uvijek radi, a kada se nakon 24 sata završi elektroliza, elektrolit se prepumpa u drugu seriju, dodaje  $\text{BeCl}_2$  i elektroliza nastavlja.



**Slika 11: Elektrolitička ćelija za dobivanje berilija**

Iz prve serije ćelija kristali se izvlače perforiranim žlicama, ispiru vodom, zatim s  $\text{NaOH}$  i  $\text{HNO}_3$ , te suše u centrifugama pri  $1200 \text{ min}^{-1}$ . Kristali se prešaju a dobiveni briketi tale na  $1400^\circ\text{C}$  u struji vodika u loncima od  $\text{BeO}$ . Konačni produkt je **homogeni metal**.

Takav metal se još pretapa u vakuumskim pećima i dobiva se metal čistoće 99,98%, uz glavnu primjesu BeO.

U Rusiji se elektroliza provodi s nikalnim pokretnim katodama, koje se vade, pa se elektrolit ne treba premještati u nove ćelije. Dobiveni berilij je čišći i služi u atomskoj industriji.

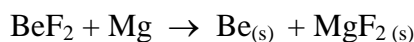
Elektroliza ide i s fluoridima, ali problem je izvođenje na visokim temperaturama pri čemu jako isparava BeF<sub>2</sub>). Za dobivanje fluorida koriste se spojevi fluora kao na primjer Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Najbolji elektrolit je u tom slučaju smjesa berilijevog fluorida i berilijevog oksifluorida, ali problem je i skupi fluor.

Općeniti problem elektrolitičkog dobivanja berilija je njegov mali elektrokemijski ekvivalent izdvajanja,  $0,168 \cdot 10^{-3}$  kg/Ah, pa time i mali kapacitet elektrolize.

Zbog toga je glavni postupak za dobivanje berilija toplinska redukcija.

### 4.3. TOPLINSKA REDUKCIJA

Glavni reducens je magnezij, a sirovina je BeF<sub>2</sub> (koji se dobiva nizom operacija iz BeO ili hidroksida):



Redukcija BeF<sub>2</sub> ide na 900<sup>0</sup> C, proces se odvija u indukcijskoj peći s grafitnim loncima, a produkt je **kruti berilij i kruti magnezijev fluorid**,

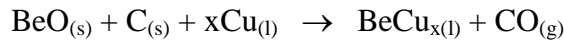
Analogno važi i za BeCl<sub>2</sub>, ali je fluorid pogodniji jer mu je točka vrenja 1327<sup>0</sup> C, a to znači viša od točke taljenja berilija (1284<sup>0</sup> C), te se proces odvija kod atmosferskog tlaka. Točka vrenja BeCl<sub>2</sub> je 520<sup>0</sup> C.

Dobiveni produkti moraju se zagrijavati iznad 1400<sup>0</sup> C (iznad točke taljenja berilija), gdje se veći dio čestica berilija spoji u jedan komad metala, koji ispliva na površinu, dok manji dio ostaje dispergirani u troski.

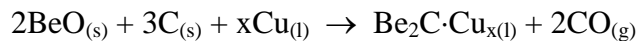
Dobiveni berilij je manje čist od onog dobivenog elektrolizom, te se još pretapa i pročišćava od troske i dijela magnezija.

Ugljik kao reducens se ne primjenjuje jer nastaje karbid, ali ako se uz ugljik upotrijebi neki drugi metal s visokom točkom vrenja, kao produkt dobiva se **legura berilija i tog metala**.

U praksi se kao metal s visokom točkom vrenja primjenjuju bakar ili nikal. Peć je elektrolučna s grafitnim elektrodama. Zasip čine BeO, ugljen, bakarni otpiljci i povratni materijal:



Tom reakcijom dobiva se legura s maksimalno 4-4,5% Be. Pod tim uvjetima ne može se dobiti legura s više berilija jer dolazi do otapanja karbida berilija i legure Cu-Be:



Temperatura stvaranja legure Cu-Be je 1800-2100<sup>0</sup> C, a iznad 2100<sup>0</sup> C dolazi do gubitka bakra i berilija isparavanjem.

Legura Ni-Be sadrži do 10% Be, jer tek tada dolazi do stvaranja karbida.

## 4.4. RAFINACIJA BERILIJA

### 4.4.1. Rafinacija destilacijom

Provodi se radi dobivanja još čišćeg berilija. Proces je u vakuumu na 1400<sup>0</sup> C, a čistoća dobivenog berilija je 99,7%, čak do 99,98%.

### 4.4.2. Elektrolitička rafinacija

Primjenjuje se za dobivanje berilija takve čistoće, da se može primjenjivati u nuklearnoj tehnici.

Berilij ima grubu kristalnu strukturu i na običnim temperaturama jako je ograničena plastična obrada. Toplinska obrada iznad 700<sup>0</sup> C ne može se odvijati na zraku, nego u vakuumu ili u zaštitnoj atmosferi.

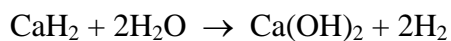
I kod berilija se za izradu kvalitetnijih produkata primjenjuje sintermetalurgija.

## 5. METALURGIJA KALCIJA

Kalcij je zemnoalkalijski metal, gustoće  $1,55 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ , točke taljenja  $842^\circ \text{C}$  i vrenja  $1485^\circ \text{C}$ . U Zemljinoj kori ima ga 3,63%, jedan je od najrasprostanjenijih elemenata u prirodi (peto mjesto). Također je jedan od najelektronegativnijih metala ( $-2,87 \text{ V}$ ), a to znači da je jako aktivan (jaki reducens). Kao reducens služi za dobivanje urana, titana i torija. Danas je glavna primjena kalcija za poboljšanje čelika. Služi za legiranje olova (otvrdnjava ga). Zatim služi za dezoksidaciju bakra i nekih specijalnih čelika, iako se inače, zbog skupoće, ne primjenjuje u crnoj industriji kao dezoksidans. Zbog lake reakcije s plinovima služi za vakuumiranje cijevi, za uklanjanje vlage iz organskih tvari (alkohola).

Ako se leguri za otpornike (80% Ni + 20% Cr), doda 0,03% Ca, trajnost otpornika se produžava nekoliko puta.

Služi, kao  $\text{CaH}_2$  i za transport vodika:



Kao  $\text{CaCl}_2$  primjenjuje se protiv leda i prljavštine na cestama, a kalcijev ciklamat je sladilo.

### 5.1. RUDE KALCIJA

- vapnenac (heksagonski je kalcit a ortorombski je aragonit) – je sirovina za dobivanje većine kalcijevih spojeva:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ .
- Gips –  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  je također važna sirovina.
- Fluorit –  $\text{CaF}_2$ , te niz fosfata, silikata i dr.

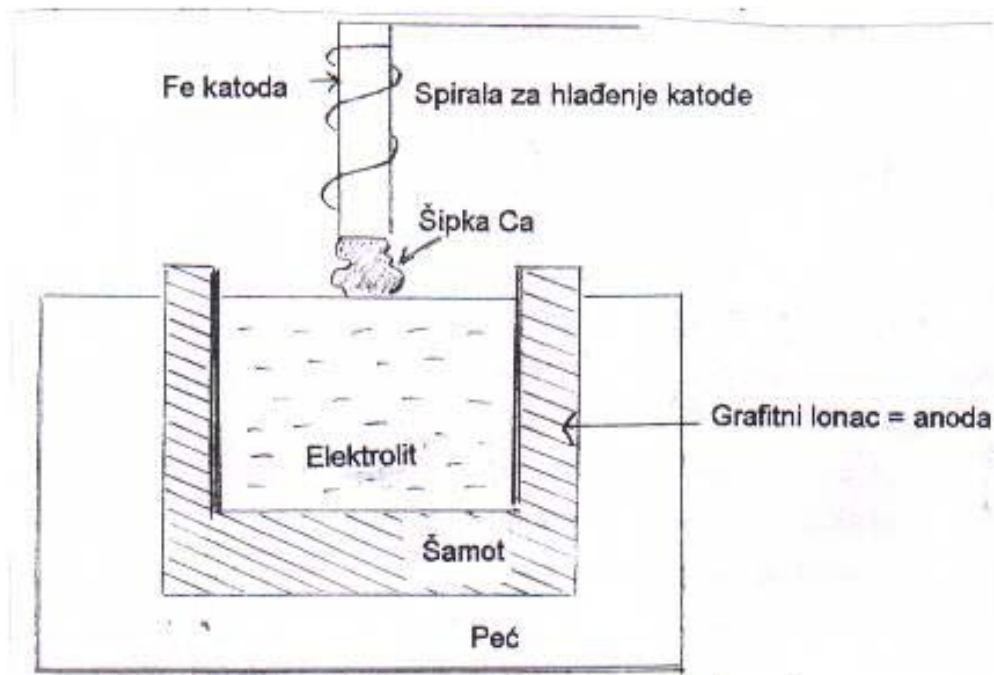
Kalcij je 1808. godine elektrolizom dobio Davy. Tek od 1904. godine ide tehničko rješenje elektrolize  $\text{CaCl}_2$  uz *kontaktnu katodu*, a od II. svjetskog rata proizvodi se *metalotermijski* (s aluminijem). Poslije II. svjetskog rata ide elektroliza  $\text{CaCl}_2$  s *tekućom katodom*.

Danas se najviše kalcija dobiva aluminotermijski a onda elektrolizom taline.

## 5.2. DOBIVANJE KALCIJA ELEKTROLIZOM TALINE

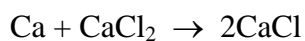
### 5.2.1. Kontaktna katoda

Elektrolit je bezvodni  $\text{CaCl}_2$  uz  $\text{KCl}$ . Prije se bezvodni  $\text{CaCl}_2$  dobivao kloriranjem  $\text{CaO}$  u prisustvu ugljika, a sada se sve više dobiva obradom  $\text{CaCO}_3$  s  $\text{HCl}$ .



**Slika 12: Elektrolitička ćelija za dobivanje kalcija uz kontaktnu katodu**

Anodu čine grafitni zidovi ćelije (dno je šamotno i nije vodič), na kojima se izdvaja klor i specijalno odvodi. Katode su kontaktne (dodirne) od željeza i na njima se kalcij izdvaja kao šipka ili valjak. Kontaktna katoda dodiruje elektrolit, hladi se i stalno izvlači, kako se metal na njoj izdvaja. Kada ne bi bilo izvlačenja, sav izdvojeni kalcij bi se otopio u elektrolitu po reakciji:



Temperatura elektrolize je  $800\text{-}820^\circ\text{C}$ , napon 25 V, utrošak struje 50-60 MWh/t Ca, uz iskorištenje struje do 50%.

Dobivene šipke kalcija sadrže do 20% elektrolita kao mehaničkih primjesa, te se prije lijevanja moraju pretaliti. Pretaljeni blokovi čuvaju se u petroleju ili mineralnom ulju.



Takav metal nije još uvijek dovoljno čist (98,4-98,6%), te se provodi **rafinacija u vakuumu**. Proces je na 800<sup>0</sup>C, a dobiveni kalcija ima čistoću 99,5%. Takav kalcij je plastičan i otporan na koroziju.

### 5.2.2. Tekuća katoda

Za dobivanje čisteg metala primjenjuje se elektroliza s tekućom katodom. Anode su grafitne, a katode su tekući bakar, dok je dobiveni produkt **predlegura Cu-Ca** sa 65% Ca. Iz te predlegure u vakuumu se izdestilira kalcij, a osiromašena legura vraća se u proces. Proces troši manje struje, 15-18 MWh/t Ca, a temperatura elektrolize je 680-720<sup>0</sup> C.

Kao tekuća katoda mogu služiti također *olovo ili cink*, a produkt su legure Pb-Ca (za ležajeve), odnosno Zn-Ca (pjenušavi beton).

Pri takvoj elektrolizi važna je gustoća struje (katodna), da bi sav izdvojeni metal difundirao u katodu i stvorio leguru. Ako je gustoća prevelika, površinski sloj katode se zasiti s metalom, ispliva na površinu elektrolita i reagira u anodnom prostoru s klorom.

## 5.3. DOBIVANJE KALCIJA ALUMINOTERMIJOM

Danas se najviše kalcija dobiva tim postupkom.

Reakcija se odvija u vakuumu na 1200<sup>0</sup> C:



Sirovina je prženi vapnenac, a reducens aluminij u prahu. Oni se izmiješaju na suho, briketiraju i unose u retortu.

U kristalizatoru nastaje produkt **kristali kalcija** vrlo velike gustoće i čvrstoće, pa se zato mogu zagrijavati i presati u šipke ili valjati u lim. Čistoća je 98-99%.

Takav metal može se rafinirati vakuumskom destilacijom kada se dobiva čistoća 99,9%.

## 6. METALURGIJA NATRIJA

Natrija ima u prirodi 2,8%. (deveti po rasprostranjenosti). Točka taljenja mu je  $97,72^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $883^{\circ}\text{C}$ , a gustoća  $0,968 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Pojavljuje se u obliku NaCl,  $\text{NaNO}_3$ , kao i u obliku silikata.

Na vlažnom zraku na natriju se stvara prevlaka od *hidroksida i karbonata*, koja ga ne štiti od dalje oksidacije, te se mora čuvati u hermetički zatvorenim posudama ili u inertnim tekućinama (petroleju), a može i u dušiku, jer na sobnoj temperaturi ne reagira s njim. Vrlo burno reagira s vodom i alkoholom uz stvaranje hidroksida i razvijanje vodika.

Upotrebljava se kao metal i kao kemijsko sredstvo.

Služi za dobivanje **NaCN**, koji se upotrebljava za ekstrakciju zlata iz ruda.

**Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**, natrijev peroksid je sredstvo za izbjeljivanje.

Žarulje s **natrijevim parama** daju žutu svjetlost (za autoputeve gdje ima magle).

Natrij je važna sirovina za dobivanje niza **organskih spojeva**, a najveća primjena je u proizvodnji **tetraetil olova**.

Zbog velikog koeficijenta toplinske vodljivosti, koristi se za **prijenos topline** u nuklearnim reaktorima.

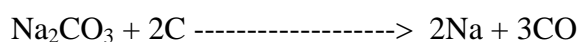
Dobro provodi struju (bolji su samo Ag, Cu, Al i Au).

### 6.1. DOBIVANJE NATRIJA KEMIJSKOM REDUKCIJOM

(Davy)

Metalni natrij prvi je dobio 1807. godine Davy, elektrolizom NaOH. Iako je natrij prvo dobiven elektrolizom, ta metoda nije mogla biti u većoj primjeni, dok na raspolaganju nije bilo dovoljno velikih izvora električne energije. Zato se natrij u početku industrijski dobivao po Davyjevoj metodi, kemijskom redukcijom:

$1300^{\circ}\text{C}$

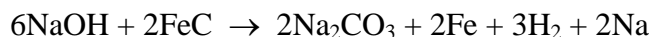


Nastale pare se kondenziraju.

Važnost natrija u početku, bila je kao redukcijskog sredstva za dobivanje lakih metala (specijalno aluminija).

## 6.2. KASTNEROV POSTUPAK DOBIVANJA NATRIJA

1888. godine Kastner je napravio ekonomičniji postupak, koji se može prikazati:

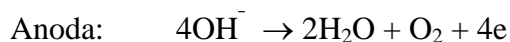
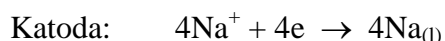


FeC je jako karburizirano željezo.

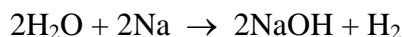
Zbog jeftinijeg natrija, prepolovljena je i cijena aluminija, koji se je dobivao redukcijom  $\text{AlCl}_3$  s natrijem.

## 6.3. DOBIVANJE NATRIJA ELEKTROLIZOM NaOH

1890. godine (do 1924.) Castner uvodi dobivanje natrija **elektrolizom rastaljenog NaOH** (uz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{NaCl}$ ), što je bilo revolucionarno:



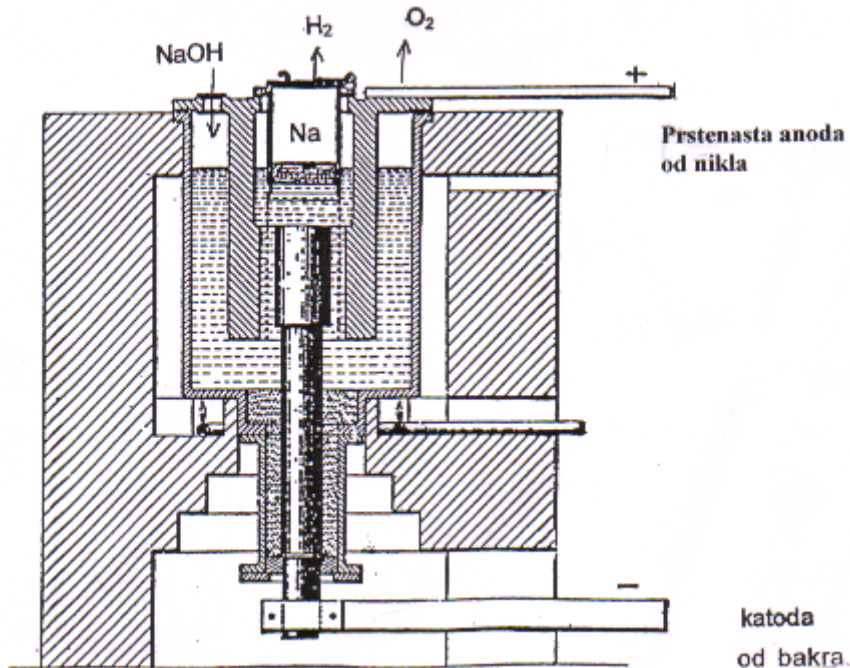
Na anodi se stvarala voda i kada se pretpostavi da će sva voda dospjeti u katodni prostor (difuzijom i konvekcijom), reagirat će s natrijem:



te se pola nastalog natrija gubi. To znači da je slabo iskorištenje struje. Ujedno to znači potrebu uvođenja dijafragme za razdvajanje anodnog i katodnog prostora. Slika ćelije dana je na slici 13.

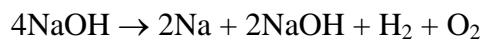
Katoda je od bakra, a anoda od nikla, dok je dijafragma od čelične ili nikalne mrežice. Natrij ima veliki površinski napon, ne vlaži čelik ili nikal, te zbog toga ne može ući u anodni prostor kroz mrežicu.

Kroz otvor u poklopcu izlazi kisik. Na poklopcu je i otvor za dodavanje NaOH. Natrij se sakuplja pod specijalnim poklopcem i kroz njega izlazi vodik koji se zapali i gori.



**Slika 13: Castnerova ćelija**

Ukupna reakcija je:



Natrij se vadi sa šupljim žlicama svakih pola sata.

Radna temperatura je 310-330<sup>0</sup> C, i ne bi smjela prijeći više od 20<sup>0</sup> C iznad točke taljenja NaOH (318<sup>0</sup> C).

Elektrolit je što čišći NaOH te Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i NaCl, koji reguliraju točku taljenja elektrolita i povećavaju električnu vodljivost. Sastav početnog elektrolita je: 85% NaOH, 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i 10% NaCl.

Kada sadržaj Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u elektrolitu dosegne 15% a NaCl 25%, radna temperatura je maksimalna i elektrolit se zamjenjuje.

Nedostatak procesa je skupi NaOH, jer nije prirodni sastojak, nego se dobiva elektrolizom vodene otopine NaCl.

#### 6.4. DOBIVANJE NATRIJA ELEKTROLIZOM NaCl (Downsov proces)

Elektroliza NaOH bila je ekonomičnija od pirometalurškog dobivanja natrija, ali skupa je bila proizvodnja NaOH, bilo je malo iskorištenje struje (do 50%), diskontinuirani proces, te se je nastojalo pronaći novi proces.

Najjeftinija sirovina je NaCl, ali čisti NaCl se tali na  $803^{\circ}\text{C}$ , što je bilo previsoko i dolazilo je do otapanja natrija u NaCl.

Dodatak drugih soli, kao na primjer  $\text{CaCl}_2$  smanjuje se temperatura elektrolize na  $575\text{-}585^{\circ}\text{C}$ . Zato elektrolit sadrži 41-42% NaCl i 58-59%  $\text{CaCl}_2$ .

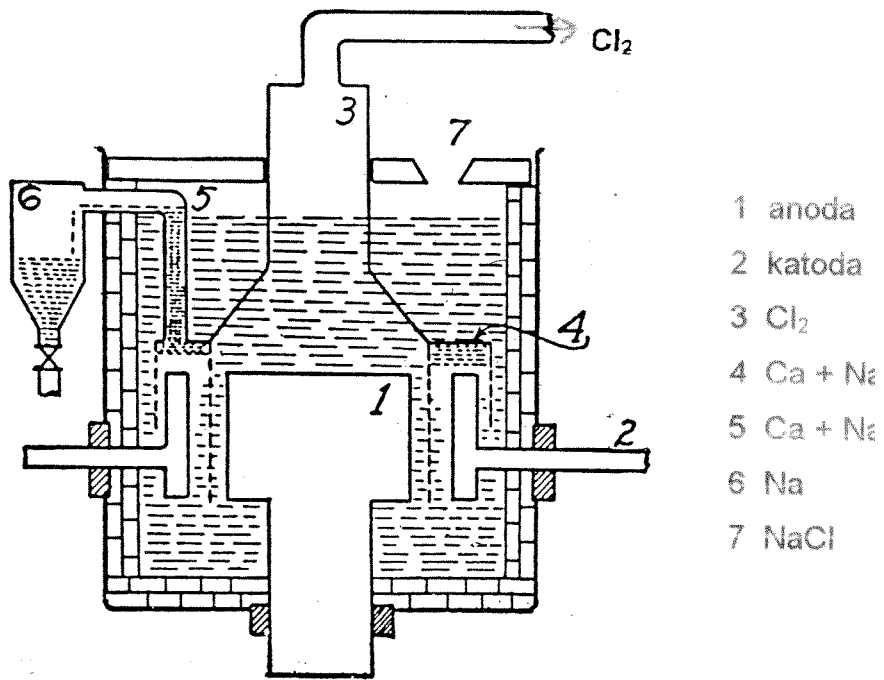


Izdvajanje klora predstavljalo je problem, pa je trebalo konstruirati ćeliju da se može iskoristiti i klor. Morao se je također pronaći pogodan materijal za elektrode. Anoda je grafitna, katoda je čelična a dijafragma nikalna.

Za razliku od prvih ćelija koje su bile slične Kastnerovoj, gdje je katoda bila u centru ćelije, a okolo prstenasta anoda, i gdje se nije mogao dobiti čisti i suhi klor, nego smjesa klora i zraka, Downs je napravio ćeliju gdje je anodu stavio u sredinu, a oko nje prstenastu katodu. Tada je pomoću zvona omogućeno hvatanje nerazrijeđenog klora iznad anode. Također, klor sada nije ulazio, za vrijeme ubacivanja NaCl, u katodni prostor.

NaCl (40%) i  $\text{CaCl}_2$  (60%) moraju biti suhi i što čišći, a operacija pročišćavanja je dosta skupa.

Uz natrij, na katodi se izdvaja i nešto kalcija, ali to ne predstavlja problem, jer natrij se sakuplja u rezervoaru na  $140^{\circ}\text{C}$ , a na toj temperaturi kalcij se oksidira i odfiltrira. Čistoća natrija je 99,9%.



Slika 14: Downsova ćelija za dobivanje natrija

## 7. METALURGIJA LITIJA

U Zemljinoj kori ima ga 0,0065%, točka taljenja je  $180,54^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $1342^{\circ}\text{C}$  a gustoća  $0,53 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Njegova proizvodnja kreće poslije II. svjetskog rata i sada je oko 60 t/godinu.

Pod utjecajem zraka prelazi u smjesu nitrata i oksida, te se mora čuvati u hermetički zatvorenim posudama ili u inertnoj atmosferi.

Eksplozivan je i zapaljiv pri izlaganju na zraku a posebno vodi. Zbog kemijske aktivnosti, brzo apsorbira plinove iz zraka, te služi kao **dezoksidans**, zatim za **odsumporavanje** i općenito **uklanjanje plinova**. Reže se nožem.

Primjenjuje se i za legiranje. Bakru poboljšava kristalnu strukturu, gustoću, električnu vodljivost. Jako poboljšava svojstva legura cinka i aluminija, pa su te legure stabilne prema koroziji i imaju odličnu tvrdoću, čvrstoću na kidanje i antifriksijske su.

Poznate su legure Mg-Li i Mg-Al-Li, koje imaju manju gustoću od magnezijevih legura, postojane su prema koroziji i imaju odlična mehanička svojstva (avijacija).

Super laka legura je Li-Be ( $1-1,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ).

Litij služi i za **prijenos topline u uranovim reaktorima**, jer ima najveću specifičnu toplinu od svih metala, dobru toplinsku vodljivost, veliki interval tekućeg stanja ( $180-1342^{\circ}\text{C}$ ), veliki viskozitet. Primjenjuje se pri proizvodnji baterija, kamera, mikrovalnih peći, tosteri.

Litij služi i kao **katalizator** pri proizvodnji umjetnog kaučuka.

I litijevi spojevi imaju široku primjenu.

LiOH služi kao komponenta elektrolita u alkalnim akumulatorima.

LiH služi za transport vodika.

Staklo s litijevim oksidom propušta ultraljubičaste zrake i ima mali koeficijent širenja.

Soli litija služe u pirotehnici, zatim kao talitelji u kemijskoj industriji, medicini, fotografiji.

### 7.1. RUDE LITIJA

Glavne sirovine za dobivanje litija su silikati (tinjci) i fosfati:

**Spodumen** -  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  8%  $\text{LiO}_2$

**Lepidolit** -  $\text{KLiAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OHF})_2$  4%  $\text{LiO}_2$

<b>Petalit</b> – $\text{Li}(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})$	5% $\text{LiO}_2$
<b>Amblygonit</b> – $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{Fe}, \text{OH})$	10% $\text{LiO}_2$

## 7.2. DOBIVANJE LITIJA

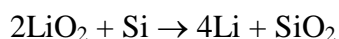
Metalni litij dobiva se elektrolizom taline  $\text{LiCl}$  ili rjeđe redukcijom oksida i karbonata.

### 7.2.1. Dobivanje litija elektrolizom klorida

Klorid za elektrolizu teško je dobiti jer mora biti bezvodni, inače podliježe hidrolizi. Elektrolit je smjesa  $\text{LiCl}$  i  $\text{KCl}$ . Dodatak  $\text{KCl}$  snižava radnu temperaturu na  $450\text{-}500^\circ\text{C}$ , inače bi bila  $614^\circ\text{C}$ . Anoda je grafitna, katoda čelična, a dijafragma iz čelične žice. Nastali litij ispliva na površinu u katodnom prostoru, vadi se žlicom i pretapa u parafinu, te tako dobiven čuva u smjesi parafina i mineralnih ulja. Čistoća mu je 99%. Po potrebi provodi se rafinacija destilacijom. Dvojne legure litija i drugih metala mogu se dobiti s tekućom katodom:  $\text{Li-Al}$ ,  $\text{Li-Zn}$ ,  $\text{Li-Pb}$ .

### 7.2.2. Dobivanje litija redukcijom oksida i karbonata

Litij se novije dobiva i vakuumskim toplinskim postupkom. Reducira se litijev oksid ili karbonat sa silicijem, aluminijem ili magnezijem.



Reakcija ide na desno pri visokim temperaturama i vakuumu, jer tada se nastale pare litija lako odvede iz reakcijske smjese.

Pri redukciji sa silicijem i magnezijem iskorištenje litija je 50%, a s aluminijem 80%.



### 7.3. RAFINACIJA LITIJA

U dobiveni litij uklapaju se mehaničke i otopljene nečistoće.

Mehaničke nečistoće odstrane se držanjem taline neko vrijeme pod zaštitn im slojem parafina, te se nečistoće sedimentiraju. Ili se taline filtrira kroz metalni filter (dobiven sinteriranjem praha željeza, molibdena ili titana).

Otopljene nečistoće odstranjuju se na više načina:

- hidriranjem sirovog litija na  $700-800^{\circ}\text{C}$  uz uvođenje vodika u talinu. Pri tome se stvara hidrid  $\text{LiH}$  a ne stvaraju se hidridi natrije i kalija, znači da se litij od njih pročišćava.
- Destilacijom u vakuumu na  $450^{\circ}\text{C}$ .

## 8. METALURGIJA GERMANIJA

Mendeljejev mu je odredio već 1871. godine mjesto u periodnom sustavu pod nazivom ekasilicij, a otkrio ga je 1886. godine Winkler. Pedesetak godina nije pobuđivao nikakav interes.

Germanij je krt, tvrd polumetal s točkom taljenja  $938,25^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $2833^{\circ}\text{C}$  i gustoćom  $5,323 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Najvažniji mu je primjena kao poluvodiča. Kristalizira kao i dijamant.

Poluvodljivost se postiže pod utjecajem topline (jedan elektron se otrgne iz elektronskog para i kreće kroz međuprostor rešetke) kao i stvaranjem poremećaja pri gradnji kristalne rešetke (ugradnjom u rešetku atoma ili iona drugih elemenata, arsena, bora – dopiranje, ili nepravilnom kristalizacijom poluvodiča).

Čistim germanijem smatra se onaj koji ima svega  $10^{-9}$  % stranih tvari.

Mana je što osobine poluvodiča ne pokazuje na višim temperaturama, pa uređaji ne rade iznad  $100^{\circ}\text{C}$ . Uređaji sa silicijem rade iznad  $200^{\circ}\text{C}$ .

Zbog krtosti ne obrađuje se pod tlakom, nego se potrebni tanki listići režu piljenjem odljevaka dijamantnom pilom.

Na zraku i na sobnoj temperaturi je stabilan, a oksidira tek iznad  $700^{\circ}\text{C}$ .

Klor, fluor i sumpor reagiraju s germanijem na sobnoj temperaturi.

Otopa se sporo u koncentriranoj sulfatnoj kiselini.

Ne stvara karbide pa se može taliti u grafitnim loncima.

Glavna primjena je (uz silicij) kao poluvodiča (za kristalne pojačivače i ispravljache, u radiotehnici, u radarskim uređajima, za automatizaciju).

Djelovanje kristalnog ispravljacha bazira se na tome, što se na dodiru između poluvodiča s različitim tipom vodljivosti, ili na granici poluvodiča s metalom, stvara specijalni sloj, koji propušta struju samo u jednom smjeru, a daje veliki otpor struji u suprotnom smjeru.

Germanijeve pločice primjenjuju se za izradu termistora (otpornik kome se električni otpor smanjuje s porastom temperature – inače kod većine vodiča je obratno). Zbog te osobine da mu električni otpor jako zavisi o temperaturi, (zagrijavanjem za  $1^{\circ}\text{C}$  otpor opada za 3-6%), radi se automatska signalizacija. Nanošenjem tankog sloja germanija (skrame – razlaganjem  $\text{GeH}_4$  na  $370^{\circ}\text{C}$ ) na staklo, kvarc, dobiva se vrlo visok električni otpor – germanijevi slojni otpornici.

Germanijev oksid služi za izradu kvalitetnog optičkog stakla (veliki koeficijent loma, veća disperzija, veća gustoća nego kod kvarcnog stakla).

Služi i za legiranje. Legura sa 74% Al, 21% Ge, 2% Fe i 3% Si služi za izradu preciznih odljevaka, pošto se širi pri skrućivanju.

Lakotaljiva legura Au-Ge s 12% Ge tali se na 35<sup>0</sup> C, služi za prevlake (kao prevlaka na zlatu, koja se nanaša uranjanjem na povišenoj temperaturi).

Germanijeva bronca otporna je na sulfatnu i kloridnu kiselinu, a bronce s 25% Ge otporne su na nitratnu kiselinu, a otapaju se u zlatotopci.

## 8.1. RUDE GERMANIJA

Germanij nije rijedak nego jako rasijan element. U Zemljinoj kori ima ga  $1 \cdot 10^{-4}$  % (7 g/t). Pošto nisu pronađena nalazišta s većim sadržajem germanija, njegovi minerali smatraju se sekundarnim izvorima germanija.

Glavni nositelji germanija su:

Argirodit	$\text{Ag}_8\text{GeS}_6$	5-7% Ge
Germanit	$\text{Cu}_3(\text{Fe,Ge})\text{S}_4$	10% Ge
Renierit	$[(\text{Cu,Fe})_3 \cdot (\text{Fe,Ge,Zn,Sn})(\text{S,As})_4]$	s 6-8% Ge (Kongo)

Najviše germanija je rasijano u silikatima (germanij zamjenjuje silicij zbog sličnosti radijusa), zatim u sulfidima (u ZnS do 0,3%).

Germanija ima i u ugljenima, otpadima kod koksara, prašini plinskih generatora.

## 8.2. DOBIVANJE GERMANIJA

Glavni problem je što se germanij, kao pratitelj u različitim mineralima, nalazi u jako malim koncentracijama, a s druge strane traži se da dobiven metal ima visoku čistoću.

U sirovinama iz kojih se dobiva, donja ekonomska granica iskorištavanja bila bi 0,01-0,1%, a za poluvodiče treba se proizvesti metal čistoće 99,9999999999 %.

Zato je njegova proizvodnja skupa a konačni produkt je monokristalni metal.

Do germanija se dolazi u nekoliko faza:

- Koncentriranje germanija iz polazne sirovine u produkt iz kojeg se može proizvesti  $\text{GeO}_2$
- Dobivanje elektronički čistog  $\text{GeO}_2$
- Dobivanje polukristalnog germanija i germanijevog monokristala s određenim elektroničkim osobinama.

## **8.2.1. Koncentriranje germanija iz raznih sirovina**

### **8.2.1.1. Koncentriranje germanija sublimacijom sulfida**

Bogata sulfidna germanonosna ruda najbolje se koncentrira na  $800^0 \text{ C}$  u atmosferi inertnog (dušika) ili reducirajućeg (vodik, ugljični monoksid) plina. Pri tome germanijevi sulfidi sublimiraju.

Povoljna sirovina je Cu-Pb-Zn ruda s 0,015% Ge (poznat je Tsumeb- koncentrat iz Namibije, koji nakon višekratne flotacije sadrži 0,2-0,45% Ge). Koncentrat se onda sublimira, dobivene pare se kondenziraju i dobiva se sulfidni sublimat koji se oksidirajuće prži. Pri prženju odstranjuje se  $\text{As}_2\text{O}_5$  a germanij prevodi u neisparljiv  $\text{GeO}_2$  u oksidnom ostatku. Germanijev koncentrat sadrži 20-30%  $\text{GeO}_2$  i iz njega se dobiva elektronski čisti  $\text{GeO}_2$ .

### **8.2.1.2. Koncentriranje germanija iz međuprodukata metalurgije obojenih metala**

Međuprodukti od prerade olovno-cinkovih i bakarnih ruda veliki su izvor germanija. Pri prženju cinkovih koncentrata na  $1200\text{-}1300^0 \text{ C}$  uz dodatak NaCl, isparit će 70% olova i 80% kadmija te dobar dio germanija, koji se koncentrira u kadmijevoj prašini na elektrofilterima ili nekim drugim uređajima za hvatanje prašine. Cinkov prženac se tada zagrijava s ugljenom u retortnim pećima na  $1100\text{-}1300^0 \text{ C}$ , pri čemu cink destilira a germanij, zbog visoke točke vrenja ostaje u retortnom ostatku, gdje ga može biti 0,1-0,5%.

Kod hidrometalurške prerade cinka, germanij ostaje u neizluženom ostatku.

Znači da pri preradi cinkovih ruda, germanija ima u svim međuproduktima.

I iz bakrenih ruda, nizom operacija, uz najčešću primjenu hidrometalurških metoda, dobiva se talog s 8-10% Ge, iz kojeg se kasnije proizvodi čisti  $\text{GeO}_2$ .

### **8.2.1.3. Koncentriranje germanija iz otpada pri preradi ugljena**

Germanij se može dobiti iz niza produkata nastalih pri preradi ugljena: pepela, smolnih produkata, amonijeve vode od koksiranja, prašine. Ugljen sadrži do 0,1 kg Ge/t, a zavisno o sagorijevanju ugljena i količini zraka, germanij se raspoređuje različito u nastale produkte. Tako npr. uz višak zraka, u pepeo i trosku prelazi 70% Ge, u prašinu 1%, a gubici u plinovima su 29%.

Germanij se vadi redukcijskim taljenjem uz talitelje, uz male specifičnosti za prašinu, pepeo ili čađu. Uključeno je i kondenzacijsko postrojenje i dobije se produkt s 2-5% Ge, koji se može klorirati i ići na dobivanje  $\text{GeO}_2$ .

### **8.2.1.4. Koncentriranje germanija iz otopina ionskom izmjenom i ekstrakcijom otapalima**

Tim postupcima dobiva se germanij iz otopina koje sadrže stotinke postotka germanija.

Pri ionskoj izmjeni germanij se sorbira na kisele ili bazne ionsko izmjenjivačke smole, s kojih se desorbira s HCl ili NaOH.

Ekstrakcija otapalima provodi se iz kiselih otopina smjesom nekih ugljikovodika, posebno kerozinom a reekstrahira vodom.

## **8.2.2. Prerada metalurškog germanijevog koncentrata radi dobivanja elektronički čistog $\text{GeO}_2$**

Svjetska proizvodnja bazira se na dobivanju čistog  $\text{GeO}_2$  te njegovoj redukcije s vodikom do metala.

Čisti  $\text{GeO}_2$  dobiva se hidrolizom jako čistog  $\text{GeCl}_4$ . Čisti  $\text{GeCl}_4$  dobiva se kloriranjem neke germanijeve sirovine i zatim višestruko pročišćava. Faze dobivanja  $\text{GeO}_2$  su dakle:

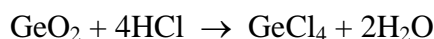
- Kloriranje radi dobivanja sirovog  $\text{GeCl}_4$
- Pročišćavanje  $\text{GeCl}_4$  destilacijom u više stupnjeva ili ekstrakcijom
- Hidroliza čistog  $\text{GeCl}_4$  i dobivanje  $\text{GeO}_2$ .

### 8.2.2.1. Kloriranje radi dobivanja sirovog GeCl<sub>4</sub>

Prema karakteristikama sirovine, kloriranje može biti:

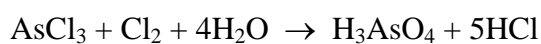
- s koncentriranom HCl
- s plinovitim klorom

Kloriranje s koncentriranom HCl primjenjuje se kada se germanij u koncentratu nalazi kao oksid:



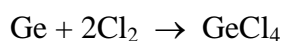
Zbog povratnosti reakcije, koja zavisi o koncentraciji HCl, paralelno se provodi destilacija nastalog GeCl<sub>4</sub>. Proces je na 83<sup>0</sup> C, jer to je temperatura vrenja GeCl<sub>4</sub>. Ali postepeno dolazi do smanjenja koncentracije HCl te kod koncentracije od 20,2% HCl nema daljeg pada koncentracije (jer nastaje azeotropna smjesa s konstantnom točkom vrenja 110<sup>0</sup> C). Da bi se GeCl<sub>4</sub> dalje isparavao, kompletna temperatura se podiže na 110<sup>0</sup> C.

Od nečistoća jedino smeta arsen, kojeg dio ide u smjesu s GeCl<sub>4</sub>, makar je točka vrenja AsCl<sub>3</sub> 130<sup>0</sup> C. Da se spriječi to onečišćavanje, uvodi se klor čime se AsCl<sub>3</sub> provodi u arsenatnu kiselinu, koja ne isparava:



Postupak je u destilacijskom aparatu od vatrostalnog stakla.

Plinoviti klor primjenjuje se za kloriranje, ako je germanij u koncentratu prisutan kao metal ili u nekom drugom obliku:



To je proces suhog kloriranja, reakcija je egzotermna i potrebno je samo inicijalno paljenje. Temperatura je 500<sup>0</sup> C a pare tetraklorida idu u kondenzator, gdje nastaje sirovi GeCl<sub>4</sub>.

### 8.2.2.2. Pročišćavanje GeCl<sub>4</sub>

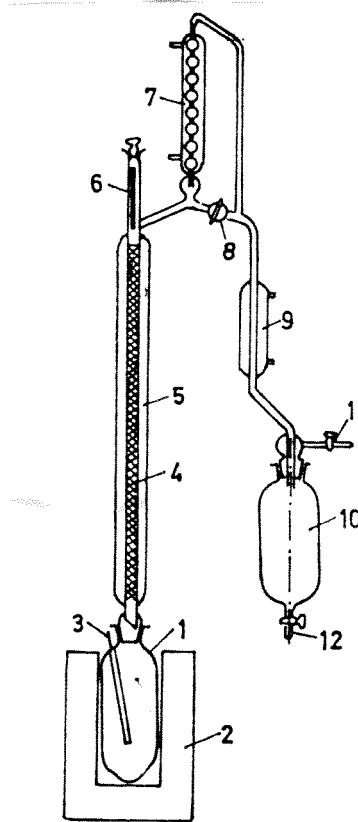
GeCl<sub>4</sub> ima točku taljenja ~50<sup>0</sup> C, i na običnoj temperaturi je obično tekuć. Primjesa, osim arsena, ima vrlo malo, ali se ipak moraju ukloniti, zbog zahtjeva za velikom čistoćom germanija.

**Rektifikacija** je najčešći način pročišćavanja, pri kojem se čisti GeCl<sub>4</sub> prevodi u parnu fazu, a AsCl<sub>3</sub> i niz drugih malih nečistoća ostaje u tekućoj fazi. Višestrukim ponavljanjem destilacije, što omogućuje konstrukcija kolone, dobije se gotovo čisti GeCl<sub>4</sub>.

Rektifikacijska kolona za pročišćavanje  $\text{GeCl}_4$  prikazana je na slici 15. Kolone su od stakla s refluksnim odnosom 50:1. Arsen se pročisti na 10 djelova na  $10^6$  djelova germanija.

Na kraju se može još dodati kolona iz kvarcnom stakla, pri čemu je učinak pročišćavanja arsena 1 dio na  $10^6$  djelova germanija.

1. balon s tehničkim  $\text{GeCl}_4$
2. termostat
3. termometar
4. kolona
5. vakuumska termoizolacijska cijev
6. termometar
7. refluksni kondenzator
8. pipa za regulaciju raspodjele destilata
9. hladnjak
10. sakupljač kondenzata (čisti  $\text{GeCl}_4$ )
11. cijev s pipom za vezu s atmosferom
12. cijev s pipom za ispust kondenzata

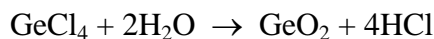


**Slika 15: Rektifikacijska kolona za pročišćavanje  $\text{GeCl}_4$**

**Ekstrakcija**, arsen se može posebno u zadnjoj fazi, dobro odstraniti ekstrakcijom s koncentriranom  $\text{HCl}$ , u kojoj se  $\text{AsCl}_3$  puno više otapa nego u  $\text{GeCl}_4$ . Još bolje je raditi s koncentriranom  $\text{HCl}$  zasićenom s klorom, jer klor oksidira  $\text{AsCl}_3$  do arsenatne kiseline, odnosno arsen-pentaklorida, koji se puno manje otapaju u  $\text{GeCl}_4$  nego  $\text{AsCl}_3$ . Iz tako pročišćenog  $\text{GeCl}_4$  probno se proizvede germanij, uzima njegov prosječni uzorak i ako mu je izmjereni specifični električni otpor veći od  $1 \Omega \text{ cm}$ , to znači da je tetraklorid dobro pročišćen.

### 8.2.2.3. Hidroliza $\text{GeCl}_4$

Hidroliza  $\text{GeCl}_4$  provodi se da bi se dobio  $\text{GeO}_2$ :



Pošto se hidroliza provodi s velikim suviškom vode, produkt je hidratiziran i mora se sušiti.

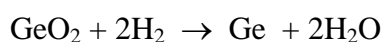
Proces je u polietilenskim posudama uz intenzivno miješanje, a voda je redestilirana i demineralizirana. Volumen  $\text{GeCl}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}$  je 1:4 do 1:50. Nakon ulijevanja cjelokupnog  $\text{GeCl}_4$ , miješanje se nastavlja još neko vrijeme, jer je proces spor. Talog se suši na  $105\text{-}110^\circ\text{C}$ , te se kao takav prodaje ili ide na redukciju.

### 8.2.3. Proizvodnja germanija kao poluvodiča

Redukcija može biti s cinkom u parnom obliku, te s vodikom. Uz cink kao reducens, produkt nije dovoljno čist pa se uglavnom primjenjuje vodik.

#### 8.2.3.1. Redukcija $\text{GeO}_2$ s vodikom

Reakcija redukcije je:



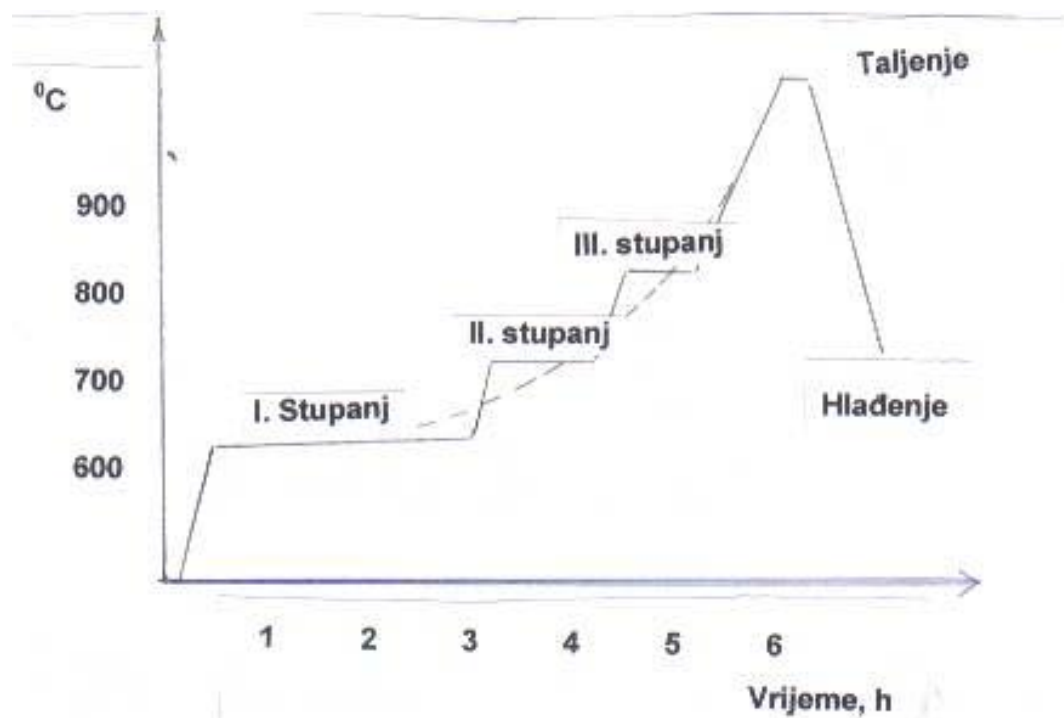
Proces je diskontinuiran u elektrootpornoj cjevastoj peći uz automatsku regulaciju temperature.  $\text{GeO}_2$  se šaržira u kvarcne ili grafitne lađice, koje se unose u kvarcne cijevi koje se nalaze u elektropeći. Vodik se počinje uvoditi prije početka procesa, da se izbaci zrak, i tek tada se uključuje grijanje. Optimalna temperatura je  $630\text{-}650^\circ\text{C}$ .

Pošto je ta temperatura ispod temperature taljenja germanija, produkt je metalni prah. Zbog toga se poslije potpune redukcije, temperatura podiže na  $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ , da se prah germanija otopi i da se dobije homogeni odljevak.

Radi ubrzanja procesa i boljeg izvatka, proces ide u 3 stupnja, kako je prikazano na dijagramu.

- I. stupanj  $630\text{-}650^\circ\text{C}$ , 2/3-3/4  $\text{GeO}_2$  izreducira i onda redukcija prestaje
- II. stupanj  $680\text{-}700^\circ\text{C}$  0,2-1 h i redukcija prestaje
- III. stupanj  $750\text{-}800^\circ\text{C}$ , kratko vrijeme, završetak redukcije



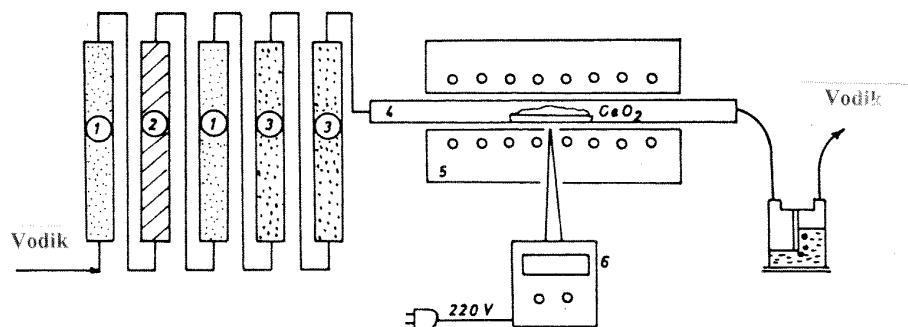


**Slika 16: Dijagram temperaturnog režima redukcije GeO<sub>2</sub> s vodikom**

Zatim se zagrijava do 1100<sup>0</sup> C da se dobije jedan komad, koji se hladi do 300<sup>0</sup> C (nema opasnosti od eksplozije vodika) i tada se vadi iz cijevi.

Danas postoji posebna peć za redukciju, a posebna za taljenje praha u jedan komad, te je učinak bolji.

Vodik za redukciju mora biti jako čist, jer već 0,02% kisika šteti kvaliteti germanija. Zato se prije ulaska u peć vodik propušta kroz sistem pročišćavanja, kako se vidi na slici 17.



- |                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1. kolona sa silika gelom   | 4. reakcijska kvarcna cijev |
| 2. kolona s bakrenim prahom | 5. elektrootporna peć       |
| 3. kolone s KOH             | 6. termoregulator           |

**Slika 17: Shematski prikaz pročišćavanja vodika, i redukcija  $\text{GeO}_2$**

### 8.3. ZONSKA RAFINACIJA GERMANIJA

Već prisustvo jednog dijela nečistoća na  $10^9$  djelova germanija utječe na osobine poluvodiča.

Tražena čistoća postiže se zonskom rafinacijom, koja se bazira na razlikama u topivosti nečistoća u krutoj i tekućoj fazi metala.

Konačni produkt sadrži ukupno  $10^{-6} - 10^{-9}$  % nečistoća. Specifični otpor germanija za poluvodiče mora biti  $>30 \Omega\text{-cm}$  i opada s temperaturom. Teorijski specifični otpor germanija bez nečistoća je  $60\text{-}70 \Omega\text{-cm}$ , a poslije zonske rafinacije  $50\text{-}60 \Omega\text{-cm}$ .

### 8.4. PRERADA GERMANIJEVIH OTPADAKA

Pri izradi poluvodičkih elemenata (dioda, tranzistora) iz monokristalnog germanija, zbog njegove velike krutosti, pločice koje se prave rezanjem, stvaraju veliki otpad koji sadrži 60-80% germanija.

Taj otpad se usitnjava na  $\sim 0,001$  m, klorira u reaktoru obloženom s grafitom. Temperatura je  $300\text{-}400^\circ\text{C}$ , te se nastali  $\text{GeCl}_4$  sakuplja kondenzacijom u sakupljaču.

Obzirom na porijeklo, otpaci se mogu prerađivati i otapanjem u NaOH uz vodikov peroksid ili s koncentriranom HCl uz FeCl<sub>3</sub> kao oksidansom.

Tako dobiveni GeCl<sub>4</sub> se dalje prerađuje već opisanim načinom.

## 9. METALURGIJA GALIJA

1871. godine Mendeljejev ga je opisao i našao mu mjesto u periodnom sustavu elemenata pod imenom ekaaluminij, a otkriven je 4 godine kasnije (de Boisbaudron). Galij postaje interesantan od 1970.-tih godina. To je srebrno bijeli metal s točkom taljenja  $29,8^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $2204^{\circ}\text{C}$  i gustoćom  $5,91 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ , što znači da ima veliki interval tekućeg stanja. Tekući galij ima sličnosti sa živom. Brzim hlađenjem tekući galij se podhladi i zadrži takvo stanje do  $-40^{\circ}\text{C}$ . Prelaskom iz tekućeg u kruto stanje poveća se volumen za 3,2%. Ne oksidira se na zraku kod normalne temperature. Spora oksidacija kreće od  $260^{\circ}\text{C}$ , a stvoreni oksid štiti ga od dalje oksidacije. Potpuna oksidacija je na jako visokim temperaturama. Na visokim temperaturama reagira s amonijakom, klorom i bromom. Sporo se otapa u mineralnim kiselinama, a najbolje u zlatotopci i NaOH.

Stvara legure sa svim metalima, od kojih su one s bizmutom, olovom, kositrom, kadmije, indijem, nisko taljive.

Galij ima različite primjene: za poluvodičke elemente u elektronici, nuklearnoj tehnici, optici, mjernoj tehnici i za legure.

Za poluvodiče – služi za legiranje germanija, zatim za stvaranje niza poluvodičkih spojeva: GaP, GaAs, GaSb, koji te osobine imaju i pri visokim temperaturama ( $450\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ ). U nuklearnoj tehnici služi za prijenos topline. Tu mu je mana korozijsko djelovanje na konstrukcijske materijale.

Lakotaljive legure služe za proizvodnju termoregulatora, protupožarnih signalnih uređaja, strujnih ispravljača i prekidača. Legura s 24% In tali se na  $15,7^{\circ}\text{C}$ , a s 12% Sn na  $17^{\circ}\text{C}$ .

Čisti galij služi za ogledala jer ima visoku reflektivnost.

Specifičnost galija i legura je da služi za spajanje različitih metala, jer vlaži metale, nemetale, oksidne prevlake.

Miješanjem tekućeg galija i finog disperznog praha drugog metala, stvara se tjestasta masa, koja otvrdnjava uslijed difuzije, uz stvaranje čvrstih faza sa znatno višom točkom taljenja nego što ima galij. Na primjer spoj napravljen na  $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$  od legura Ni-Ga (60-65% Ni i 35-40% Ga), Cu-Ga (62-65% Cu i 35-38% Ga) i Al-Ga (5-65% Al i 95-35% Ga), ima čvrstu vezu do  $900^{\circ}\text{C}$ , a mehanička svojstva ne gubi ni pri dinamičkim opterećenjima.

Primjenjuju se i neki spojevi:

Ga-sulfid kao luminiscentni materijal.

Ga-arsenid za optičke uređaje.

Ga-antimonid za termoelemente i td.

## 9.1. SIROVINE ZA DOBIVANJE GALIJA

Tipičan rasijani metal, ali i jako rasprostranjen i u nizu minerala nalazi se kao izomorfna primjesa.

Poznat je samo jedan njegov mineral - galit  $\text{CuGaS}_2$ .

Ima ga u Zemljinoj kori koliko i olova ili molibdena, tri puta više od arsena i 30 puta više od žive.

Najveći postotak (1%) nađen je u germanitu, ali bez ekonomskog značenja.

Ima ga također u ugljenima, a koncentrira se u ugljenoj prašini koja sadrži 0,3-0,5% Ga.

Najviše se dobiva iz međuprodukata od dobivanja aluminija, nešto od međuprodukata pri preradi cinka i prašine od plinifikacije ugljena.

Pri dobivanju aluminija, kod izluživanja boksita po Bayerovom postupku, galij (ima ga 0,003-0,008%) prelazi s aluminijem u otopinu kao natrij-galat ( $\text{NaGaO}_2$ ). Otopina kod Bayerovog procesa, kada se istaloži  $\text{Al(OH)}_3$ , sadrži 0,3% Ga.

Kod suhog postupka kada se  $\text{Al(OH)}_3$  taloži sa  $\text{CO}_2$ , galij odlazi u talog.

Pri taljevinskoj elektrolizi galij se izdvaja s aluminijem na katodi.

Pri rafinaciji aluminija troslojnim postupkom, galij odlazi u anodnu leguru, gdje ga može biti do 0,2%, te može poslužiti kao sirovina za dobivanje galija.

Pri preradi cinkovih ruda, nalazi se u raznim produktima, zavisno o postupku po kojem se cink dobiva.

Najveće rezerve sadrže fosforne rude i ugljeni. Pri dobivanju fosfora galij odlazi u leteću prašinu.

Iz tih sirovina prvo se dobiva galijev koncentrat.

## 9.2. INDUSTRIJSKI POSTUPCI IZDVAJANJA GALIJA IZ POLAZNIH SIROVINA

Postupci su razrađeni na najčešće primjenjivanim sirovinama: povratnoj aluminatnoj lužini od proizvodnje glinice i na anodnoj leguri dobivenoj pri rafinaciji aluminijske.

### 9.2.1. Izdvajanje galija iz aluminatne lužine Bayerovog procesa

Pri dobivanju galija iz aluminatne lužine prvo se treba razdvojiti galij od aluminijske, što se može provesti na više načina. Jedan je zbog različitih uvjeta pri kojim se talože njihovi hidroksidi ( $\text{Ga}(\text{OH})_3$  kod  $\text{pH}=9,4-9,7$ , a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  kod  $\text{pH}=10,6$ ).

Aluminatna lužina može se prerađivati u cilju dobivanja galija na dva načina:

- Elektrolizom (Bretkov postupak)
- Cementacijom galija pomoću aluminij-galama (talina Al u rastaljenom Ga)

#### 9.2.1.1. Elektroliza na živinoj katodi

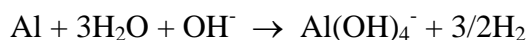
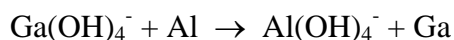
Galij se u aluminatnoj otopini nalazi kao anion  $\text{GaO}_2^-$ . Elektroliza se provodi u ćeliji s rotirajućom čeličnom katodom (valjkom), koja je djelimično zaronjena u živu, i na kojoj se je nahvatao tanak sloj žive. Galij se izdvaja na toj živinoj katodi, difundira u nju i stvara amalgam. Topivost galija u živi na  $30^\circ\text{C}$  je 1,36%. Rotirajuća katoda miješa talinu i na taj način ubrzava proces. Kao anoda služi nikalna mreža u obliku poluvaljka (površine 1/20 od katode). Važni su i drugi parametri: temperatura elektrolize  $40-50^\circ\text{C}$ , gustoća struje  $45\text{ A/m}^2$ , potrošnja električne energije  $155\text{ MWh/t Ga}$ .

Problem je otrovnost žive, pa aluminatna otopina, koja se vraća u Bayerov proces, može biti zagađena živom. Takođe je potrebno puno žive zbog male topivosti galija u njoj.

#### 9.2.1.2. Cementacija

Galami (analogno amalgamima) su otopine metala (u ovom slučaju aluminijske) u rastaljenom galiju. Aluminijev galam dobiva se miješanjem galija s granulama i otpiljcima aluminijske pod slojem natrijevog aluminata. Cementacija galija s aluminij-galamom bazira se na razlici potencijala aluminijske i galija u alkalnim talinama, a

standardni potencijali su: za sistem  $\text{Al}/\text{H}_2\text{AlO}_3^- = -2,33 \text{ V}$  i za sistem  $\text{Ga}/\text{H}_2\text{GaO}_3^- = 1,22 \text{ V}$ .



Izdvajanje preko 99% galija postiže se kod koncentracije aluminija u galamu od 0,5-1%, temperature 40-45<sup>0</sup> C i iz otopine koja ima sastav 0,11 g Ga/dm<sup>3</sup>, 150 g NaOH/dm<sup>3</sup> uz 50 A. Da bi proces išao kako treba i pošto je povoljniji od elektrolize, otopina se najprije treba pročistiti od vanadija i silicija, koji bi inače stvarali velike probleme (vrlo malo iskorištenje galija).

### 9.2.2. Izdvajanje galija iz anodne legure dobivene pri elektrolitičkoj rafinaciji aluminija

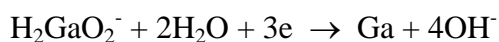
Anodnu leguru pri troslojnoj rafinaciji aluminija čini sirovi aluminij i 25% bakra. Anodna legura obogaćuje se pri elektrolizi s galijem do 0,1-0,3% i iz nje se galij izvlači kiselim i alkalnim postupkom.

Kod alkalnog postupka legura se obrađuje vrućom otopinom NaOH, pri čemu aluminij i galij prelaze u otopinu, a bakar i željezo ne.

Kod kiselih postupaka, anodna legura se obrađuje sa sulfatnom i kloridnom kiselinom. Ako se radi sa sulfatnom kiselinom, u otopinu prelazi galij, aluminij, željezo i bakar. Koncentriranje galija iz tih otopina ide ekstrakcijom otapalima (uz različite organske ekstraktante od kojih su najprihvatljiviji butil i amil acetati), te uz faktor separacije  $\alpha = 10^6$  odvajanje od aluminija je odlično.

## 9.3. DOBIVANJE METALNOG GALIJA

Dobiva se *elektrolizom taline* natrijevog galata koja sadrži 5-100 g Ga/dm<sup>3</sup>.



Temperatura je 50-70<sup>0</sup> C i na katodi se izdvaja tekući galij.

Ćelije su obložene plastikom. Katode su listovi od nerđajućeg čelika, a anode listovi od čelika ili nikla. Tekući galij slijeva se s katode na koso dno ćelije, i metal od tuda

ide u sakupljač. O početnoj koncentraciji galija jako zavisi gustoća struje i elektrodni potencijal izdvajanja galija, pa može biti, zbog bliskosti potencijala problem pri izdvajanju vodika na katodi, što se regulira dodatkom alkalija. Kod nezasićene otopine sadržaj alkalija negativno utječe na elektrolizu galija, a kod prezasićene pozitivno.

## **9.4. RAFINACIJA GALIJA**

Rafinirati se može tehnički galij ali i njegove soli. Tehnički galij ima 0,1-3% primjesa. Njegova površina prekrivena je slojem metalnih oksida. Pranjem s vrućom vodom odstranjuje se nanešeni elektrolit a zatim dolazi filtriranje kroz stakleni ili grafitni filter da se odstrane mehaničke nečistoće. Čistoća mu je tada 98-99,9%

### **9.4.1. Rafinacija tehničkog galija**

#### **9.4.1.1. Kiselo alkalna obrada** (kemijsko pročišćavanje)

Primjese se otapaju selektivno. Pri obradi s HCl otapaju se željezo, bakar i nikal, a s NaOH olovo i cink. Pri tome u otopinu prelazi 5-8% galija.

#### **9.4.1.2. Vakuumska rafinacija** (pročišćenje otparavanjem)

Galij se drži nekoliko sati na 650-800<sup>0</sup> C u vakuumu u kvarcnom ili grafitnom loncu. Pri tome se odstrane otopljeni plinovi i niz lakoisparljivih primjesa: živa, kadmij, cink, magnezij te dijelom kalcij, bakar, olovo, srebro i željezo. Dobije se produkt s 99,9% galija.

#### **9.4.1.3. Elektrolitička rafinacija** (pročišćavanje)

Može se provoditi u kiselim i alkalnim otopinama (najbolje u lužini a zatim u kiselini). Galijeva anoda otapa se u alkalnoj otopini i svi elektropozitivniji metali ostaju u anodnom mulju. Elektronegativnije primjese (Be, Al, Mn, Na, Ca, Mg) prelaze u otopinu, gdje i ostaju a galij se izdvaja na katodi. Koncentracija alkalija je 15-20%, temperatura 50-55<sup>0</sup> C, a gustoća struje 3000 A/m<sup>2</sup>.

Kod rafinacije s kiselinom, elektrolit je 3-4N HCl, a gustoća struje je 200 A/m<sup>2</sup>.



Da bi se dobio što čišći galij, primjenjene alkalije i kiseline moraju biti što čišće, a dobiveni galij ima čistoću 99,999%.

#### **9.4.1.4. Zonska rafinacija (pročišćavanje)**

Provodi se u vakuumu ili u hermetički zatvorenim polivinilnim cijevima ispunjenim galijem. Čistoća dobivenog galija je 99,9999%.

Dobro se odstranjuju srebro, kositar, indij, bakar, cink i željezo, a loše tantal, titan, magnezij i aluminij, pa se za njihovo odstranjivanje primjenjuju još i druge metode.

### **9.4.2. Rafinacija galijevih soli**

Vrlo čisti galij dobiva se i rafinacijom klorida i subklorida.

#### **9.4.2.1. Kloridni postupak**

Iz rastaljenog galija kloriranjem s klorom, dobiva se na 160-190<sup>0</sup> C GaCl<sub>3</sub>, koji se prvo mora pročistiti. Pri tome ne smije biti prisutan kisik, vodena para ili organske tvari, jer galij jako reagira s njima.

Klorid se otapa u vodi i provodi se elektroliza. Galij se izdvaja na galijevoj tekućoj katodi, do koje struju dovodi platinski kontakt. Anoda je čisti grafit ili platina. Čistoća dobivenog galija je 99,999%. GaCl<sub>3</sub> može se rafinirati i zonski.

#### **9.4.2.2. Subkloridni postupak**

Postupak se bazira na povratnim reakcijama galija i galijevog triklorida:



Kod 200<sup>0</sup> C reakcija ide na desno, a na 300-350<sup>0</sup> C proces je obrnut – razlažu se niži kloridi na čisti galij i GaCl<sub>3</sub>.

### **9.4.3. Postupci rafinacije primjenjeni u praksi**

Zahtjevi na čistoću galija za proizvodnju poluvodiča su:

Al, Mg, Pb, Se, S, Fe, Zn < 5·10<sup>-5</sup>, N i P < 2·10<sup>-5</sup>, Cr < 3·10<sup>-5</sup>, Cu < 4·10<sup>-6</sup>, Bi, Cd, Mn < 10<sup>-6</sup>, Fe < 10<sup>-4</sup>, Sn < 2·10<sup>-2</sup>, Si < 5·10<sup>-4</sup>%.

Tako čisti galij dobiva se kombinacijom raznih metoda. Najčešće proces ima faze:

- filtracija metala od mehaničkih nečistoća
- kiselo-alkalno ispiranje
- vakuumska rafinacija
- elektrolitička i zonska rafinacija.

## 10. METALURGIJA INDIJA

Otkrio ga je 1863. godine Richter. U Zemljinoj kori ima ga  $10^{-5}$  %.

Indij je mekan kao vosak, lakotaljiv srebrnasto bijeli metal. Temperatura taljenja je  $156,6^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $2072^{\circ}\text{C}$  a gustoća  $7,31 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Pri valjanju, kovanju i prešanju se ne zagrijava jer rekristalizacija nastaje na sobnoj temperaturi.

Ne oksidira na sobnoj temperaturi, a do oksidacije dolazi tek iznad točke taljenja, uz stvaranje  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Zagrijavanjem s klorom nastaje  $\text{InCl}_3$ , a sa sumporom  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

Kompaktni metal ne reagira s vodom i alkalijama, a u kiselinama se otapa sporo.

Primjena mu je različita:

- Za prevlake na metalima radi zaštite od korozije (pri teškim uvjetima rada). Na primjer za ležajeve nanaša se elektrolitičkim putem (najprije se nanosi sloj srebra i olova, zagrijava se i onda indij difundira u olovo i stvara vrlo stabilnu leguru). Takvi ležajevi služe kod avionskih motora i teških kamiona. Takva prevlaka ostaje sjajna i ne tamni kao ostale.
- Za legure s obojenim metalima (olovom, kositrom, kadmijem i bizmutom). Zbog niske točke taljenja, neke legure služe za protupožarnu signalizaciju (18,36% In, 40,7% Bi, 22% Pb, 10,6 % Sn, 18,6% Cd s točkom taljenja  $46,50^{\circ}\text{C}$ ). Zatim legure In-Pb, In-Pb-Sn i In-Sn-Cd-Bi služe za spajanje metala, stakla, kvarca i keramike. U nuklearnoj tehnici neke legure služe kao apsorbenzi neutrona. Legure imaju dobru toplinsku vodljivost, antikorozivne su i čvrste.
- U tehnici poluvodiča primjenjuje se za diode, triode, germanijeve ispravljače velike snage. Za te svrhe primjenjuje se indij čistoće 99,999% kao i njegovi specijalni spojevi. Spojevi indija s arsenom, antimonio imaju osobine poluvodiča.
- U industriji stakla oksidi i sulfidi indija daju staklu jantarsku boju, pa takvo staklo služi za dekoraciju.

## 10.1. SIROVINE ZA DOBIVANJE INDIJA

Minerali su rijetki:

Rekizit -  $\text{CuInS}_2$

Indit -  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$

Džalindit -  $\text{In}(\text{OH})_3$

Nađen je i samородni indij. Minerali indija nemaju industrijsku važnost. Indija ima u sulfidnim rudama cinka, olova, kositra i antimona, a najveće koncentracije nađene su u mineralima:

kilindritu  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Sn}_6\text{S}_2$  (0,1-1%)

frankeitu  $\text{Pb}_5\text{Sb}_2\text{Sn}_2\text{S}_{12}$  (do 0,1%)

staninu  $\text{CuFeSnS}_4$  (do 0,1%)

Najviše indija ima u hidrotermalnim ležištima, koja su i glavni izvor za proizvodnju indija.

Ponašanje indija pri proizvodnji cinka i olova.

- Pri pirometalurškom dobivanju cinka, 60-70% indija destilira se sa cinkom, 10-15% ostaje u retortnom ostatku, a 15-25% se hvata s prašinom.

Sirovi cink sadrži 0,002 do 0,007% In, i pri rafinaciji (rektifikaciji) indij odlazi, kao teško isparljiv metal u olovnu frakciju u olovnoj koloni.

Kod hidrometalurškog dobivanja cinka, indij zaostaje u neizluženom ostatku – mulju. Mulj se obrađuje pirometalurški radi iskorištavanja cinka. Prvo se reducira a onda isparava cink iz krute faze (Velc proces) ili iz tekuće faze (Fjuming proces). U sublimatu uz 40-65% cinka ima i 0,001 do 0,1% indija.

- Pri dobivanju olova kao izvor indija služi prašina od redukcijskog taljenja u šahtnim pećima, kao i međuprodukti od rafinacije olova – bakrenac, prašina od njegove prerade i oksidna prašina.

## 10.2. VAĐENJE INDIJA IZ OBOGAĆENIH PRODUKATA

Tako obogaćeni produkti služe sada za dobivanje indijevih koncentrata. Odnosno iz tih međuprodukata do indija se dolazi:

- Dobivanjem indijevih koncentrata ( s 1-3% In)
- Proizvodnjom sirovog indija (čistoća 96-99%, koji se mora pročistiti kemijskim postupcima, elektrolitičkom rafinacijom, vakuumskom destilacijom ili zonskim taljenje, a produkt je indij čistoće ~99,999%)

### 10.2.1. Dobivanje indijevih koncentrata

Međuproducti od prerade cinka i olova prvo se podvrgavaju sulfatiziranju, da bi slijedeća faza, izluživanje, bilo što efikasnije. Pri sulfatiziranju sirovina se miješa s koncentriranom sulfatnom kiselinom, zatim se dobivena masa granulira i zagrijava u peći u fluidizacijskom sloju na 300-400<sup>0</sup> C. Pri tome se odstrani arsen u obliku As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a produkt sulfatizacije ide na izluživanje u dva stupnja.

U prvom stupnju – neutralnom izluživanju (s vodom) u otopinu prelazi većina cinka, a indij ostaje u neizluženom ostatku. U drugom stupnju – kiselom izluživanju, u otopinu prelazi indij, preostali cink i niz drugih metala, a u neizluženom ostatku ostaje olovo u obliku sulfata. Rjeđe je da se međuproducti od proizvodnje olova i cinka odmah izlužuju neutralno pa kiselo.

Iz tih sulfatnih otopina indij se izdvaja (i odvaja od ostalih prisutnih sastojaka) na više načina.

#### 10.2.1.1. Taloženje indija kao teško-topivog spoja

*Hidrolitičko taloženje*, na bazi različitih vrijednosti pH taloženja pojedinih hidroksida. Kod pH 3,5-4,8 uz zagrijavanje otopine dolazi do hidrolitičkog taloženja indij-hidroksida In(OH)<sub>3</sub>. Uz indij talože se ipak i neke druge primjese, koje se moraju odstraniti. Nedostatak je nepotpunost taloženja, pa postupak nije pogodan za siromašne otopine (3-5·10<sup>-5</sup> kg In/dm<sup>3</sup>).

*Taloženje indija kao arsenata ili fosfata*, neutralizacijom otopine s puno arsena, indij se u pH području 2-3,5 taloži ne kao hidroksid nego kao bazni arsenat 5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O. Talog se mora pročistiti od primjesa koje su se paralelno istaložile.

Indij se može taložiti i kao fosfat s natrij-fosfatom kod pH 3,2.

Taloženje u obliku arsenata i fosfata je potpunije nego hidroksida.

### 10.2.1.2. Selektivna cementacija indija

Indij se može istaložiti cementacijom na cinkovom prahu, jer je normalni potencijal izdvajanja cinka dovoljno elektronegativniji.

Primjenjuje se i cementacija sa cink-amalgamom, pri čemu nastaje indij-amalgam, koji se zatim otapa i prevodi u otopinu, iz koje se taloži na katodu.

### 10.2.1.3. Izdvajanje (koncentriranje) indija ekstrakcijom otapalima

Dobrim sredstvom se je pokazala D2EHPA u kerozinu a izvadi se 98-99% indija pri omjeru organske prema vodenoj fazi 1:4. Reekstrakcija se provodi s HCl uz omjer volumena faza organske prema vodenoj 20:1. Problem je pri toj metodi onečišćenje kiselih otopina s organskim tvarima, što stvara probleme u slijedećoj operaciji - elektrolizi.

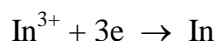
## 10.2.2. Dobivanje sirovog indija

Iz pročišćene otopine indij se izdvaja *cementacijom na cinkovom ili aluminijskom limu*. Brzina procesa zavisi o koncentraciji sulfatne kiseline i indija u otopini. Proces je kod 60<sup>0</sup> C a produkt je indijeva spužva koja se skida s aluminijevih listova.

Indijeva spužva ispire se vodom, preša u brikete i tali pod zaštitnim slojem NaOH.

Dobiveni sirovi indij ima čistoću 96-99%.

Metalni indij dobiva se i *elektrolitičkim izdvajanjem na katodi*:



Tim načinom osim dobivanja čistog metala, nanašaju se i indijeve prevlake.

Čišći indij dobiva se elektrolizom na živinoj katodi. Uz indij na katodi se izdvaja i niz drugih elemenata. Zatim slijedi anodno razlaganje amalgama a produkt je indij gotovo bez primjesa.

## 10.3. RAFINACIJA SIROVOG INDIJA

Za industriju poluvodiča veliki su zahtjevi na čistoću indija, a mogu se ostvariti:

- Kemijskim postupcima rafinacije indija
- Elektrolitičkom rafinacijom

- Vakuumskom destilacijom
- Zonskom rafinacijom

### **10.3.1. Kemijski postupci rafinacije**

#### **10.3.1.1. Taljenje pod slojem NaOH**

Indijeva spužva se nakon ispiranja i prešanja pretaljuje pod NaOH na 320-350<sup>0</sup> C u čeličnim loncima, pri čemu cink, aluminij, olovo i kositar prelaze u otopinu NaOH

#### **10.3.1.2. Taljenje pod slojem ZnCl<sub>2</sub> i NH<sub>4</sub>Cl**

Jedna od mogućnosti je selektivno izvlačenje primjesa u talinu klorida na 250<sup>0</sup> C i disproporcioniranje nižih indijevih klorida uz izdvajanje metala. Problem je malo iskorištenje.

#### **10.3.1.3. Taljenje pod slojem glicerina s NH<sub>4</sub>Cl**

Temperatura je 160-170<sup>0</sup> C, koncentracija glicerina 15-17%. U glicerinu se prevodi niz elemenata, koji imaju veći afinitet prema kloru od indija. Za 1 kg indija troši se 120-200 mg glicerina.

#### **10.3.1.4. Taljenje pod slojem glicerina s KJ**

Tim postupkom odstranjuju se kadmij i talij, koji imaju veći afinitet prema jodu od indija, te prelaze u glicerinu u obliku K<sub>2</sub>CdJ<sub>2</sub> i TIJ.

#### **10.3.1.5. Uklanjanje olova kao sulfata**

Olovo se ne može dovoljno ukloniti ni zonskom rafinacijom ni elektrolizom, nego samo taloženjem kao sulfat iz kloridne otopine indija. Taložno sredstvo je BaSO<sub>4</sub> u čiju rešetku ulazi olovo i taloži se s njime.

### **10.3.2. Elektrolitička rafinacija indija**

#### **10.3.2.1. Anoda od sirovog indija**

Elektrolit je kloridna otopina dobivena otapanjem indijevih strugotina u HCl, uz NH<sub>4</sub>Cl + NaCl.

Anode su ploče iz sirovog indija, omotane u filter papir i stavljaju se u papirnate vreće, u koje se sakuplja anodni mulj. Katode su listovi iz čistog indija, aluminijski ili titana.

Ćelija je iz organskog stakla, a anodna gustoća struje  $200 \text{ A/m}^2$ .

U anodni mulj prelaze elementi plemenitiji od indija (Cu, Bi, Pb, Sn) a u otopinu prelazi indij i neplemenitiji metali (Zn, Al, Mn).

Uz indij na katodi se izdvaja nešto kadmija zbog sličnosti potencijala.

Katodni talog indija se skida, ispire od elektrolita i pretapa pod slojem glicerina +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u grafitnim loncima.

Anode se izvlače svakodnevno da se odstrani anodni mulj, a elektroliza se provodi dok im debljina ne padne na 1 mm.

Elektrolizom u dva stupnja, prisutnih nečistoća ostaje  $<10^{-4}\%$ .

Elektroliza može biti s dijafragmom uz dobivanje vrlo čistog indija.

#### **10.3.2.2. Anode od amalgama indija**

Indij s anode ide prvo u elektrolit, a zatim se na živinoj katodi stvara amalgam. U srednjem dijelu ćelije amalgam se anodno razlaže i indij ide opet u elektrolit. To amalgamiranje i otapanje ponavlja se dok se indij ne očisti od primjesa i istaloži na platinskoj katodi. Većina nečistoća, osim kadmija i talija, se pri tome izdvaja. Najveći učinak ima trodjelna ćelija uz dvije živine bipolarne elektrode. Iz indija polazne čistoće 99,96%, dobije se metal čistoće 99,9995%. To je bolji rezultat nego pri običnoj elektrolizi.

#### **10.3.3. Vakuumska rafinacija indij**

Taljenjem indija u vakuumu na  $600-900^\circ \text{C}$ , uklanjaju se lakohlapive primjese kadmij, cirkonij, živa, uz vrlo male gubitke indija.

#### **10.3.4. Zonska rafinacija indija**

Primjenjuje se za dobivanje vrlo čistog indija. Indij se tali u lađicama ili loncu iz čistog kvarca ili grafita, u vakuumu ili inertnoj atmosferi, a zatim kristalizira. Dobro se mogu odstraniti nikal, srebro i bakar.

U praksi uvijek se primjenjuje više metoda rafinacije.



## 11. METALURGIJA SELENA I TELURA

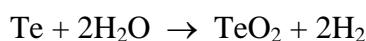
Telur je otkrio Miller 1782. godine i nazvao ga prema latinskom nazivu za zemlju (tellus), a 1817. godine otkrio je Berzelius selen, i naznao ga prema latinskom nazivu za mjesec (sellen). U Zemljinoj kori selena ima  $6 \cdot 10^{-5} \%$  a telura  $1 \cdot 10^{-6} \%$ .

Točka taljenja selena je  $221^{\circ} \text{C}$ , telura  $449,51^{\circ} \text{C}$ , a vrenja  $685^{\circ} \text{C}$  odnosno  $988^{\circ} \text{C}$ , te gustoće  $4,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  za selen i  $6,24 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  za telur.

Vrlo čisti *selen* spada u grupu poluvodiča. Po svojim svojstvima nalazi se između sumpora i metaloida telura. Električna vodljivost selena zavisi o njegovoj čistoći i svjetlu. Na danjem svjetlu električna vodljivost je 1000 puta veća od one u mraku (na toj osobine se bazira područje jedne primjene).

Selen jako burno reagira s fluorom i klorom stvarajući halogenide. Brojne spojeve stvara i s kisikom, sumporom, fosforom i dr.

Kemijska svojstva *telura* i selena su slična ali fizička nisu. Električna vodljivost telura ne zavisi o svjetlosti. Metalna svojstva telura više su izražena nego kod selena. Na zraku je stabilan, pri zagrijavanju reagira s kisikom i gori sivim plamenom. Na  $50\text{--}100^{\circ} \text{C}$  razlaže vodu:



Selen i telur imaju široku primjenu.

*Selen* se primjenjuje u slijedećim područjima:

- proizvodnji poluvodičkih elemenata (50%) (zbog fotoelektričkih i poluvodičkih osobina: automatski prekidači svjetla, zapisivači zvuka na filmovima, protupožarna signalizacija, televizija, a najviše za suhe selenske ispravljače struje)
- kemijskoj industriji, kao katalizator, fungicid i baktericid (20%),
- farmaceutskoj industriji (6%),
- staklarskoj industriji (15%) – za bojanje u elementarnom koloidnom obliku (svjetlosna signalizacija),
- legiranje čelika (5%),
- pri preradi nafte - kao katalizator.

Najveću primjenu *telur* ima kao dodatak olovu da mu poboljša antikorozijska i mehanička svojstva. Legura olova s 0,5% Te služi za oblaganje postrojenja za proizvodnju sulfatne kiseline.

Zatim telur služi za elektrotehničke legure, koje se primjenjuju za vojne svrhe. Njegovi spojevi primjenjuju se kao dekorativne boje. Služi i kao katalizator u organskoj sintezi.

## 11.1. SIROVINE ZA DOBIVANJE SELENA I TELURA

U prirodi su poznati samo spojevi selena i telura s teškim elementima, dok ih s lakima elementima nema.

Najjednostavniji su selenidi teških metala, HgSe, PbSe, FeSe, CuSe, Hg<sub>2</sub>Se, BiSe.

Izomorfni su sa sulfidima, pa je selen obično pratitelj pirita, halkopirita, sfalerita.

Najveća nalazišta selena i telura su ležišta bakreno-cinkovih sulfidnih ruda. Selena obično ima 2-3 puta više nego telura. Telura ima više u polimetalničnim i zlatonosnim rudama.

Glavni izvor dobivanja selena i telura je *anodni mulj od rafinacije bakra* (sadrži 7-8% Se i 4-5% Te od polazne količine u rudi) i *mulj iz postrojenja za proizvodnju sulfatne kiseline*. Muljevi od proizvodnje sulfatne kiseline sadrže selen i telur u elementarnom obliku.

Selen i telur dobivaju se i kao nusprodukti pri vađenju zlata i srebra.

I prašina od pročišćavanja plinova pri preradi koncentrata bakra, nikla, olova i cinka sadrži selen (0,01-0,40%) i telur (0,003-0,20%).

## 11.2. DOBIVANJE SELENA I TELURA IZ ANODNIH MULJEVA

Anodni muljevi od elektrolize bakra i prašina od prerade sulfidnih ruda čine 90% sirovina za dobivanje selena i telura. Količina mulja je 0,4-1% od mase anode. Selen i telur nalaze se u mulju u obliku selenida i telurida zlata, srebra i bakra (Ag<sub>2</sub>Se,

CuAgSe, Cu<sub>2</sub>Se Ag<sub>2</sub>Te, (Ag,Au)Te<sub>2</sub> itd.). Mulj još sadrži olovo, nikal, arsen, antimon te cink. Nakon vađenja selena i telura vade se plemeniti metali.

Izbor postupka za preradu anodnog mulja zavisi osim o sastavu mulj i o obliku u kojem se selen i telur nalaze u njemu.

### 11.2.1. Postupci za preradu anodnog mulja

Prerada anodnih muljeva započela je prvenstveno zbog vađenja plemenitih metala. Pri tome se je mulj prerađivao direktno.

Danas kada se vade i drugi sastojci mulja, prerada nije direktna. Za uspješnu preradu mulja prvo se mora odstraniti bakar (mehanički ili kemijski), jer on otežava taljenje na Ag-Au leguru.

Kako se selen i telur nalaze u mulju u obliku jednostavnih ili složenih netopivih spojeva (selenida i telurida) koji se ne mogu izluživanjem prevesti u otopinu, prvo se provodi oksidirajuće prženje radi njihovog prevođenja u lakotopive spojeve.

Teluridi i selenidi prevode se u oksidirane produkte:

- **Oksidirajućim prženjem mulja** (od 350 do 700<sup>0</sup> C a nastaju SeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, CuSeO<sub>3</sub>...)
- **Sulfatizirajućim prženjem mulja** (SeSO<sub>3</sub>, TeSO<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, SeO<sub>2</sub>, CuTeO<sub>3</sub>...)
- **Prženjem mulja s kalciniranom sodom uz zrak** (Na<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>, NaCuTeO<sub>4</sub>...)
- **Taljenjem sa sodom i salitrom ili propuhivanjem zraka kroz talinu** (Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, SeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>...)

Ako je pri oksidaciji nastao SeO<sub>2</sub>, on izlazi van kao plin i hvata se u skruberima, jer se lako otapa u vodi. Pri tome telur ostaje u pržencu kao TeO<sub>2</sub> i može se izvaditi naknadnim izluživanjem sa sulfatnom kiselinom ili natrijevom lužinom.

Ako se oksidacija vodi uz stvaranje neisparljivih selenovih spojeva, selen se vadi izluživanjem iz prženca ili troske.

Primjena hidrometalurške obrade pri preradi anodnih muljeva obuhvaća kisele i alkalne procesa. Pri tome se kod kiselih postupaka stvara elementarni selen i telur ili njihovi oksidi, dok kod alkalnih procesa oba metala prelaze u otopinu. Selenidi i

teluridi zlata se pri tim procesima ne razlažu nego se tale uz oksidirajuće uvjete u troske selena i telura a zlato, srebro i platinski metali se vade kao buljon.

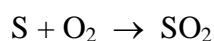
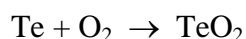
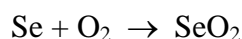
### **11.3. DOBIVANJE SELENA I TELURA IZ MULJA OD PROIZVODNJE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

To je mulj koji nastaje pri proizvodnji sulfatne kiseline, i to pročišćavanjem plinova od prženja sulfidnih ruda i koncentrata. Prženjem selen prelazi u SeO<sub>2</sub>, a zbog prisutnog SO<sub>2</sub> plina (nastao oksidacijom sumpora), SeO<sub>2</sub> se reducira u elementarni oblik, te se u tornjevima za hlađenje sakuplja kao selenasti mulj.

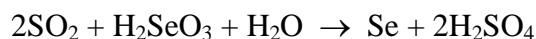
Muljevi iz tornjeva imaju različite sastave zavisno o početnoj sirovini, pa im je i prerada različita. Način prerade najviše ovisi o sadržaju arsena. Mulj s do 1% As ide direktno na prženje, a ako ga ima puno (do 60%), prvo ga se mora odstraniti (otapanjem).

#### **11.3.1. Dobivanje tehničkog selena postupkom prženja**

Pri prženju selen, telur i sumpor se oksidiraju:



SeO<sub>2</sub> i dio selena koji je ostao u elementarnom obliku, uvode se u vodu (koja ima prisutnog SO<sub>2</sub>) radi otapanja i stvaranja selenitne kiseline. H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> se taloži a prisutni SO<sub>2</sub> reducira selen do elementarnog oblika:



Talag selena se odfiltrira, suši i šalje na rafinaciju.

#### **11.3.2 Dobivanje tehničkog telura iz prženca**

Za vrijeme prženja mulja radi oksidacije i sublimacije selena, oksidira se i telur, ali pošto je teško isparljiv, ostaje u pržencu. Prženac se višestruko izlužuje s HCl. Iz

otopine s određenom koncentracijom HCl, u koju je uz telur prešao i selen, prvo se sa SO<sub>2</sub> taloži selen, a onda se otopina razrijeđuje i isto sa SO<sub>2</sub> taloži telur, ispire vodom, suši u vakuumu i pakira.

### 11.3.3. Dobivanje tehničkog selena i telura sulfidnim postupkom

Izluživanje selena i telura iz anodnog mulja može se postići s Na<sub>2</sub>S na 60-80<sup>0</sup> C uz miješanje.

Iz dobivene otopine prvo se taloži selen propuhivanjem zrakom, filtrira i šalje na dalju preradu. Zatim se otopina obrađuje sa suhim Na<sub>2</sub>S da se istaloži telur koji se filtrira, suši i šalje na rafinaciju.

## 11.4. DOBIVANJE ČISTOG SELENA

Tehnika poluvodiča zahtjeva veliku čistoću sirovine. Selen smije sadržavati manje od po 1 g/t Te, S, As, Fe, Pb, a manje od po 0,1 g/t Cu, Ag, Mg, P, Cl.

85% tehničkog selena (u obliku praha) primjenjuje se za proizvodnju čistog selena (za ispravljače), a 15% ga se troši u industriji stakla i za proizvodnju boja.

Najčišći selen dobiva se kemijskim i fizičkim metodama rafinacije (fizičke metode se primjenjuju u završnoj fazi).

U mnogim metodama uključene su slijedeće faze:

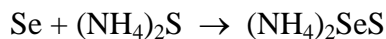
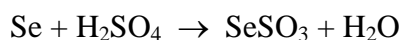
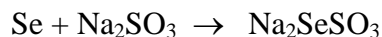
- **Oksidacija tehničkog selena** (s HNO<sub>3</sub>, carskom vodicom)
- **Rafinacija dobivenog SeO<sub>2</sub>** (sublimacija teških metala i njihovo taloženje iz selenitne kiselina kao selenita)
- **Redukcija rafiniranog SeO<sub>2</sub>** (sa SO<sub>2</sub>, mravljom kisleinom, hidrazinom idr)

Destilacijom pri sve višim temperaturama do iznad temperature vrenja, dobije se selen čistoće 99,999% koji se koristi u industriji stakla.

Zonskom rafinacijom ipak se dio nečistoća ne može odstraniti, a razlog je podhlađivanje tekućeg selena, pa se on tada skrućuje u staklastom obliku.

Vrlo čisti selen dobiva se stvaranjem i razlaganjem selenovog hidrida.

Čisti selen dobiva se i otapanjem tehničkog selena u otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  i koncentriranoj  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Razrjeđivanjem ili zakiseljavanjem dobivenih otopina, ravnoteža se pomiče u lijevo uz razlaganje spoja i dobivanje čistog selena uz 0,008% primjesa.

## 11.5. DOBIVANJE ČISTOG TELURA

Tehnički telur sadrži slijedeće primjese:  $\text{TeO}_2$ , Se, S, Pb, Cu, Na, Al, Fe, Sn, As,  $\text{Cl}_2$ , Au, Ag a pročišćava se:

- Kemijskim postupcima
- Fizičkim postupcima
- Kombinacijom kemijskih i fizičkih postupaka

### 11.5.1. Kemijski postupci

Osnivaju se na pretaloživanju ili prekrystalizaciji telura i njegovih spojeva.

#### 11.5.1.1. Frakcijska redukcija telura iz kisele otopine

Oksido-redukcijski potencijali redukcije četverovalentnih soli telura i selena su različiti, a zavise o kiselosti medija. Zato se prvo reducira selen (kod određene kiselosti), nastaje talog koji se odvoji i onda reducira telur. Dio primjesa ostaje u otopini, a zbog onih koji ostaju u teluru, on se mora pretaliti.

#### 11.5.1.2. Pretaloživanje $\text{TeO}_2$ iz kisele ili bazne otopine

$\text{TeO}_2$  je amfoteran i malo se otapa u pH području 1-9, dok se selen otapa dobro, pa se zato mogu separirati, makar ostaju teški metali.

### **11.5.1.3. Prekristalizacija telurovih spojeva**

Za odstranjivanje primjesa prekristalizacijom najviše se koriste bazni telur-nitrat i teluritna kiselina. Različite su topivost telurovih nitrata i nitrata primjesa.

I ionska izmjena je djelotvorna za pročišćavanje telura od selena.

## **11.5.2. Fizički postupci**

### **11.5.2.1. Destilacija telura u struji inertnog plina**

U struji argona, helija, dušika i ugljik(IV)-oksida dobije se telur čistoće 99,9-99,99%.

### **11.5.2.2. Sublimacija i destilacija telura u vakuumu**

Vakuum omogućava znatno sniženje temperature isparavanja telura.

### **11.5.2.3. Destilacija telurovih spojeva**

Iskorištavaju se kloridi jer se lako odstranjuje selen, pošto je točka vrenja  $\text{SeCl}_4$   $192^{\circ}\text{C}$ , a telura  $392^{\circ}\text{C}$ .

### **11.5.2.4. Zonska rafinacija**

Primjenjuje se nakon drugih rafinacija kada se traži posebna čistoća.

### **11.5.2.5. Usmjereni kristalizacija**

Za odstranjivanje malih količina primjesa (Cu, Ag, Pb).

## 12. METALURGIJA URANA

1789. godine otkrio je Klaproth uranov oksid a element nazvao po planeti koja je istovremena otkrivena. 1841. godine elementarni uran dobio je Peligot, redukcijom uranovog tetraklorida s magnezijem. Točka taljenja urana je  $1132,2^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $4131,1^{\circ}\text{C}$  a gustoća  $19,1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Radioaktivnost mu je otkrio 1896. Becquerel, a 1898. su Maria i Pierre Curie izdvojili uran iz smolinca a u ostatku su pronašli nove elemente radij i polonij.

Uranove rude koristile su se u početku samo radi proizvodnje radija (Joachimov, Kongo, Kanada, USA), i do pred II. svjetski rat primjenjivale su se uranove soli zbog živopisnih boja za ukrašavanje stakla, keramike, za pojačavanje osjetljivosti foto papira i kao katalizator pri sintezi amonijaka.

1938. Irene Curie i Frederic Joliot izazvali su umjetno raspad urana, čime se je došlo do velikog oslobađanja energije, te uran postaje fisijski materijal i vrijedno gorivo.

Uran, kao jedan od tri elementa, uz plutonij i torij, za izvor nuklearne energije putem fisije atomske jezgre, jedini se nalazi u prirodi. Plutonij i torij nastaju kao produkt bombardiranja urana.

U prirodi uran se nalazi kao tri izotopa:

- $\text{U}^{238}$       99,275% - polazna sirovina za dobivanje  $\text{Pu}^{239}_{94}$ , a onda je Pu fisijski materijal
- $\text{U}^{235}$       0,720%    izravni fisijski materijal – gorivo za rakete
- $\text{U}^{234}$       0,005%

U tablici 2 prikazani su energetske ekvivalenti za 1 kg prirodnog urana i 1 kg izotopa  $\text{U}^{235}$ .

Talica 2: **Enegetski ekvivalenti prirodnog urana i izotopa  $\text{U}^{235}$**

	Prirodni uran	Izotop $\text{U}^{235}$
Kameni ugljen, tona	21	3000
Benzin, tona	14	2.000
Zemni plin, $\text{m}^3$	42000	6.000.000
Električna energija, kWh	170000	24.000.000



Vidi se da je urana gorivo izvanredno koncentrirane snage.

Uran služi za proizvodnju radioaktivnih izotopa s velikom primjenom u industriji, poljoprivredi, medicini i biologiji.

U metalurgiji radioizotopi omogućavaju proučavanje i mjerenje difuzije atoma u metalima, u legurama, raspodjelu elemenata između faza, kinetiku reakcija troske i metala, termodinamske konstante, brzine kretanja plinova i fluida itd.

Većina zemalja svijeta nastoji imati proizvodnju urana, koji se najviše koristi u

- vojne svrhe (kao fisijski materijal)
- kao nuklearna energija (nuklearke)

Dana se koriste dva tipa nuklearki:

- one koje koriste obogaćeni uran sa sadržajem  $U^{235}$  2-4% (reaktori s običnom vodom)
- one koje koriste prirodni uran s prirodnim sadržajem  $U^{235}$  od 0,7% (reaktori s teškom vodom) .
- Usavršavaju se i reaktori koji bi koristili  $U^{238}$ .

Uran se proizvodi komercijalno iz ruda s manje od 0,1% U.

## 12.1. RUDE I LEŽIŠTA URANA

Urana ima u Zemljinoj kori  $7 \cdot 10^{-8}$ - $8 \cdot 10^{-5}$  % , i to najviše u kiselim stijenama, posebno granitima. U moru ga ima  $1-3 \cdot 10^{-3}$  g/t. Ima ga i u tekućim radioaktivnim vodama, a koncentracije su različite (dosta velike) jer sama radioaktivnost ne potječe samo od otopljenih soli, nego i od raspada produkata urana.

Rasprostranjen je u zemlji koliko i kositar, arsen i molibde, a više od zlata, srebra, olova, bizmuta, žive, kadmija i antimona.

Zbog velikog afiniteta prema kisiku, uvijek se nalazi u spojevima s kiskom (oksidi, sulfati, fosfati, karbonati, silikati). Ne nalazi se u obliku sulfida.

Amfoteran je i pojavljuje se u oko 150 minerala, u kojima je najčešće šesterovalentan manje četverovalentan makar može biti u obadva oblika (zbog toga se sadržaj urana uvijek izražava kao  $U_3O_8$  -  $UO_2 \cdot 2UO_3$ ).

Minerali urana dijele se na primarne i sekundarne.

Glavni nositelji **primarnih** (pretežno četverovalentni i veće značenje za proizvodnju urana) minerala su:

Uranov smolinac oksid (pehblenda) s 50-80%  $U_3O_8$  .

Uraninit  $UO_2$  s (50-85%  $U_3O_8$ )

Uranotorit, oksid urana i torija, teško topiv

Branierit, s 40-50%  $U_3O_8$  i 30-40%  $TiO_2$

Samarskit oksid urana i torija uz Nb, Ta, Ti, Sn

Betafit hidratizirani miješani oksid U, Ca, Nb, Ti, Ta

Predstavnici **sekundarnih** (više su šesterovalentni, ima ih više a nastali su iz primarnih izvora raspadom zbog utjecaja atmosferilija) minerala su:

Kanaitit,  $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$ , je najvažniji sekundarni mineral koji se u 90% slučajeva koristi pri sekundarnoj proizvodnji urana. Sadrži 50-65%  $U_3O_8$ .

Tijamunit, umjesto  $K_2O$ , sadrži CaO, a sadrži 48-55%  $U_3O_8$ .

Tobernit,  $[Cu(UO_2)_2 \cdot (PO_4)_4 \cdot 10H_2O]$  s 60%  $U_3O_8$

Uranofan,  $CaO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 7H_2O$  s 65%  $U_3O_8$

Šrekingerit  $Na_2Ca_3(UO_2)_3(SO_4)F \cdot 10H_2O$  s 30%  $U_3O_8$

Primarna ležišta nastala su mineralizacijom iz magme koja je prodirala u pukotine zemljine kore. U početku ta su se ležišta najviše iskorištavala a sada sve više na važnosti dobivaju sekundarna.

Glavni nositelji primarnih ležišta su:

- žilna ležišta - to su pukotine u koje je ušla magma, te su to najbogatija ležišta
- konglomerati - ne sadrže veliku koncentraciju urana, ali su rasprostranjeni
- pegmatiti - su rasprostranjeni a glavni su nositelji berila, spodumena, fosfata a uran se ovdje koristi kao nusprodukt
- graniti - uvijek su radioaktivni, a sadržaj urana je uglavnom do 10 g/t, puno rjeđe do 100 g/t  $U_3O_8$

Sekundarna ležišta urana nastala su utjecajem atmosferilija na primarne minerale koji su se oksidirali i otapali i ponovo taložili. Sekundarni minerali su se istaložili u:

- sedimentne stijene i pješčenjake; ima ih svuda po svijetu i imaju sve veći udio u proizvodnji

- fosfate, sadrže 5-300 g U/t  $U_3O_8$ . Sadržaj urana je proporcionalan sa sadržajem fosfata, a obrnuto proporcionalan sa sadržajem kalcija (jer uran zamjenjuje kalcij u apatitu).
- bitumenske škriljce, vrlo rasprostranjeni ali s vrlo malo urana
- ugljene, uran sadrže obično mlađi ugljeni (lignit), ali u malim količinama.

## 12.2. PREDKONCENTRIRANJE URANOVIIH RUDA

Zbog raznovrsnosti ruda i različitih koncentracija urana u njima, od nekoliko desetina grama do nekoliko postotaka, prvo se provode postupci fizičkog predkoncentriranja, čime se proizvode soli kao koncentracije (s 70-90%  $U_3O_8$ ). Postupci su:

- ručno sortiranje (prošlost, a baziralo se na ručnom sortiranju krupnih komada koji su sadržavali uran)
- separacija mljevenjem i klasiranjem (zbog krтости uran stvara sitniju frakciju od jalovine)
- mokra gravitacijska separacija (uran odlazi u težu frakciju)
- Radiometrijska separacija (moguća zbog radioaktivnosti)
- flotacija (ima manju primjenu jer je ona bolja za sulfidnu rudu).

Zbog različitosti uranovih ruda, postupci prerade urana radi dobivanja tehničkih uranovih soli prolaze slijedeće faze:

- pirometalurška priprema rude i predkoncentrata
- izluživanje urana iz ruda – uran se prevodi u otopinu i odvaja od jalovine
- odvajanje otopine s uranom od neizlužene jalovine
- koncentriranje urana u otopini i odvajanje od nečistoća, koje su također prešle u otopinu
- taloženje urana iz otopine kao tehničkih soli.

## 12.3. PIROMETALURŠKA PRIPREMA

Neke rude mogu ići direktno ( s ili bez koncentriranja) na izluživanje, a neke (obično sekundarne) moraju proći pirometaluršku pripremu (prženje, toplinsko razlaganje i sagorijevanje organskih tvari).

### **12.3.1. Prženje**

Prženjem uz talitelje prevodi se uran iz nekih teškotopivih u lako topive spojeve. Rezultat ovisi o načinu pržđenja, temperaturi (650-850<sup>0</sup>C), atmosferi (pretežno oksidna).

### **12.3.2. Toplinsko razlaganje (dehidratacija)**

Zbog nekih minerala jalovine (koji sadrže glinaste tvari), koji bi pri izluživanju stvarali koloide i otežavali razdvajanje kruto-tekuće, razlaganje se provodi do 600<sup>0</sup> C. Do te temperature većina hidrata, koji bi kasnije smetala, se razloži.

### **12.3.3. Sagorijevanje organskih tvari (ugljičnih)**

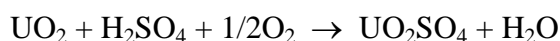
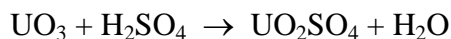
Tim postupkom koncentrira se najviše radioaktivni ugljen kao znatna potencijalna sirovina za uran. Ujedno se smanjuje, inače velika potrošnja sredstva za izluživanje za tu sirovinu. Ide se do 600<sup>0</sup> C jer iznad te temperature stvarali bi se teško topivi spojevi (može se ići i na više temperature ali onda samo kratko vrijeme da nema vremena za stvaranje teško topivih spojeva).

## **12.4. IZLUŽIVANJE URANA IZ RUDA**

Uran iz rude ili predkoncentrata prevodi se izluživanjem u otopinu. Zato se, prema vrsti rude, mora pravilno izabrati sredstvo za izluživanje, njegova koncentracija, temperatura, način miješanja.

### **12.4.1. Izluživanje urana s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (kiseli postupak)**

Pri izluživanju, uranovi oksidi iz rude prelaze u otopinu kao uranil-sulfati:

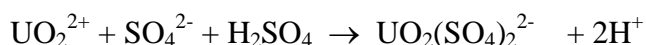


$\text{UO}_2$  teško se izlužuje s koncentriranom  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ali uz prisustvo kisika ili zraka,  $\text{UO}^{4+}$  oksidira se u  $\text{U}^{6+}$ , pa se može otapati i u kiselinama i u bazama.

Uranil-sulfat zatim ionizira u vodenoj otopini:



I sa sulfatnom kiselinom stvara kompleksni ion uranil-sulfat:



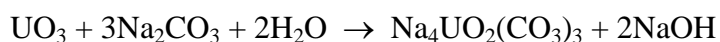
Uran se poslije izluživanja nalazi u otopini kao  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$  i  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ , a učinak izluživanja i koliko će kojeg biti zavisi o više faktora:

- Oksidaciji  $\text{U}^{4+}$  u više topiv  $\text{U}^{6+}$  ( $>50^0$  C) (s  $\text{MnO}_2$  najčešće, zatim kisikom,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Oksidacijsko sredstvo troši se i na oksidaciju prisutnih nečistoća.
- Koncentraciji kiseline, zavisi o vrsti rude. Za teže topivu rudu treba viša koncentracija. Također i prisutne nečistoće troše kiselinu za izluživanje, pa se nastoji izluživati sa što je moguće nižom koncentracijom. Mora se paziti i na krajnju koncentraciju kiseline u otopini radi daljeg procesa, a važan je i izbor omjera krute prema tekućoj fazi.
- Temperaturi izluživanja, utječe na brzinu otapanja. Treba uzeti u obzir da se porastom temperature izlužuje i više primjesa, a i jače je korozijsko djelovanje.
- Krupnoći zrna, o njoj zavisi veličina aktivne površine pri dodiru kruto-tekuće.
- Načinu izluživanja; perkolacija, agitacija, aeracija i miješano.

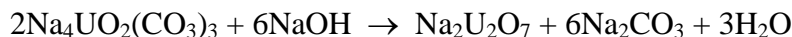
#### 12.4.2. Izluživanje urana otopinom karbonata (alkalni postupak)

Služi kada ruda ima baznu jalovinu. Karbonat sporije otapa uran pa treba dulje vrijeme, viša temperatura i sitnija ruda. Ali otopine su čišće od onih dobivenih kiselim izluživanjem i manja je korozija uređaja.

Četverovalentan uran se prvo mora oksidirati u šesterovalentan, jer otopina natrij-karbonata djeluje samo s njim. Ta oksidacija se provodi ili prethodnim prženjem ili u samoj otopini uz neko oksidacijsko sredstvo. Mehanizam otapanja je slijedeći:

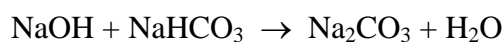


Vidi se da nastaje u vodi lako topiv natrij-uranil-karbonat i NaOH. Koncentracija NaOH postepeno raste i kod određene vrijednosti dolazi do reakcije ta dva produkta:

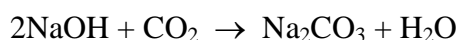


Nastali natrij-diuranat je teško topiv, taloži se i smanjuje iskorištenje urana.

Da ne dođe do te reakcije u toj fazi rada, nastali NaOH se mora neutralizirati, zbog čega se dodaje  $\text{NaHCO}_3$ :



ili  $\text{CO}_2$ :



I ovdje na proces izluživanja utječe više faktora:

- Oksidacija - mora biti potpunija jer je karbonat slabije otapalo, pa treba dosta oksidacijskog sredstva (ako se oksidacija provodi za vrijeme izluživanja). Proces je u autoklavu kod povišene temperature i tlaka.
- Koncentracija otapala - zavisi o vrsti rude u uvjetima izluživanja, a iznosi 40-60 g/dm<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i 5-25 g/dm<sup>3</sup>  $\text{NaHCO}_3$
- Temperatura izluživanja - povišenjem temperature raste izluživanje do određene optimalne granice, jer poslije toga opada topivost kisika u otopini, pa je izluživanje manje.
- Krupnoća rude - ruda treba biti finija nego za kiselo izluživanje, a zbog ubrzavanja inače sporog procesa s alkalijama, proces se provodi kod povišenog tlaka i temperature.

U praksi se zbog siromašnih sirovina izluživanje provodi u više stupnjeva. Ako se izlužuje dobro topiva ruda, izluživanje je pod atmosferskim tlakom, a ako je ruda teško topiva, onda se izluživanje provodi iznad 100<sup>0</sup> C i pod povišenim tlakom.

## 12.5. ODJELJIVANJE KRUTO-TEKUĆE

Neizluženog ostatka ima 85-95% pa je važno odijeljivanje od otopine s uranom. Odjeljivanje se provodi na različite načine kao što su:

- dekantacija
- flokulacija,

- vakuumska filtracija
- centrifugiranje.

Tim postupkom završava se prvi dio metalurgije urana, čime se postiže i maksimalno obogaćivanje.

## 12.6. TALOŽENJE TEHNIČKIH URANOVIH SOLI IZ OTOPINE

Za izdvajanje uranovih soli iz otopina primjenjuju se slijedeći postupci:

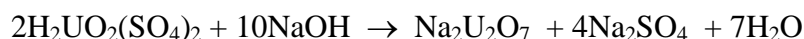
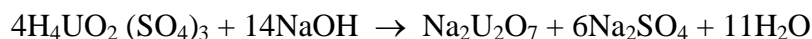
- Direktno kemijsko taloženje
- Taloženje redukcijom s vodikom
- Koncentriranje otopine ionskom izmjenom i zatim taloženje uranovih soli iz obogaćenih otopina
- Koncentriranje otopine ekstrakcijom otapalima i zatim taloženje uranovih soli iz obogaćenih otopina

Prva dva postupka koriste se za bogate otopine s 2-3 g U/dm<sup>3</sup>, a druga dva za obogaćivanje siromašnih otopina iz kojih se zatim talože soli po jednom od prva dva postupka.

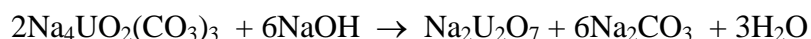
### 12.6.1. Direktno kemijsko taloženje

Princip je u stvaranju teško topive soli natrij-diuranata u određenom mediju.

- Iz kiselih medija taloženje se provodi s NaOH kod pH 3:



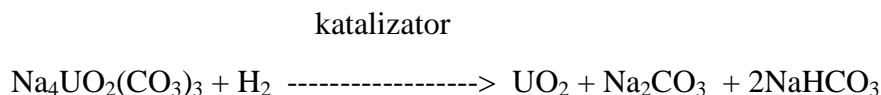
- Iz karbonatnih medija taloženje je isto s NaOH ali kod pH 11:



U oba slučaja taloži se natrij-diuranat. Potrošnja NaOH je dosta velika zbog sporednih reakcija. Ipak ekonomičnije je taloženje iz karbonatnih otopina, jer se karbonatna otopina ponovno koristi za izluživanje rude.

### 12.6.2. Redukcija s vodikom

Taloženje s vodikom je potpuno a može se u određenim uvjetima provesti selektivna redukcija. Uz katalizator, iz karbonatne otopine reducira se  $U^{6+}$  s vodikom u  $U^{4+}$  :



Reakcija zavisi o parcijalnom tlaku vodika, temepraturi otopine i katalizatoru. Proces je u reaktoru pod tlakom i na povišenoj temperaturi a kao katalizator služi niklani prah ili isprepletana nikalna žica (češće radi lakšeg odvajanja).

Nastali  $\text{UO}_2$  je u tim uvjetima netopiv, ali je isto u obliku praha pa se kao talog odvaja dosta teško od otopine i nikalnog katalizatora

### 12.6.3. Koncentriranje otopine ionskom izmjenom

Iz siromašnih otopina, taloženje urana opisanim načinima bilo bi nepotpuno uz veliku potrošnju reagensa, a i dobivene soli bile bi siromašne, pa je ionska izmjena dobar način *koncentriranja* urana iz siromašnih otopina. Povoljnim ionskim izmjenjivačima pokazali su se kvaternarne amino smole. Na njih se dobro sorbiraju uranil-sulfatni i uranil-karbonatni ioni. Iskorištenje je gotovo 100%.

Eluiranje, desorpcija urana sa smola provodi se pomoću otopine NaCl.

### 12.6.4. Koncentriranje otopina urana ekstrakcijom otapalima

Dobrim ekstraktantima pokazali su se TBP, amini i esteri, jer s uranil-sulfatima stvaraju stabilne sisteme i vežu uran iz vodene faze te ga prevode u organsku.

Iz organske faze uran se reekstrahira s HCl, amonijakom ili sodom.

Iz tako dobivenih otopina, uran se taloži na već opisan način (s NaOH kao  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  ili vodikom kao  $\text{UO}_2$ ).

Tim postupcima dobivene su tehničke uranove soli  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  i  $\text{UO}_2$  (žuti kolač).



## 12.7. PROIZVODNJA TEHNIČKIH URANOVIIH SOLI IZ $H_3PO_4$

Treba spomenuti da postoje velike rezerve fosfornih ruda, koje sadrže 50-200 gU/t, pa mogu biti važan izvor urana. Iz fosfata uran se ne izdvaja direktno nego iz nitratne kiseline. Na osnovi proizvodnje nitratne kiseline mogu se procijeniti i kapaciteti dobivanja urana.

Postoji nekoliko komercijalnih postupaka za vađenje urana iz kiseline ekstrakcijom otapalima. Najboljim se je pokazao postupak uz primjenu organskih ekstraktanata D2EHPA-TOTP u kerozinu. Dvostrukom ekstrakcijom uran prelazi u organsku otopinu, iz koje se reekstrahira jednom s kiselinom a drugi puta s amonijevim karbonatom. Iz tih otopina uran se taloži sa  $CO_2$  i  $NH_3$  u obliku amonijevog uranil trikarbonata, koji je i konačan produkt vađenja urana iz fosfatnih sirovina.

## 12.8. PROČIŠĆAVANJE TEHNIČKIH URANOVIIH SOLI

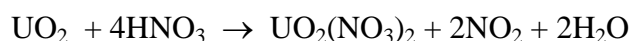
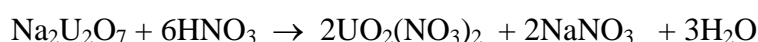
Iz dobivenih tehničkih uranovih soli ( $UO_2$  i  $Na_2U_2O_7$ ), preskupo bi bilo dobiti nečisti metal pa ga onda rafinirati. Povoljnije je zato pročistiti te soli, te tada ići na dobivanje urana. Čistoća soli mora zadovoljavati određene kriterije, ustvari one trebaju imati veći stupanj čistoće od dobivenog metala.

Pročišćavanje prolazi kroz slijedeće stepenice:

- otapanje tehničkih soli
- pročišćavanje dobivenih otopina
- taloženje nuklearno čistih soli iz pročišćenih otopina.

### 12.8.1. Otapanje tehničkih uranovih soli

Za otapanje  $UO_2$  i  $Na_2U_2O_7$  soli u praksi se primjenjuje  $HNO_3$  te uran prevodi u otopinu kao uranil-nitrat:



Izborom koncentracije nitratne kiseline i temperature izluživanja, može se utjecati da se uz uran otopi što manje nečistoća. Znači da i u tom stupnju dolazi do

pročišćavanje, ali ono nije primarno, nego je primarno otapanje. Proces ide s tehničkom  $\text{HNO}_3$  na  $90\text{-}100^\circ\text{C}$  u zatvorenoj posudi. Poslije izluživanja pulpa se filtrira a nitratna otopina ide na pročišćavanje od primjesa.

## **12.8.2. Pročišćavanje otopine ekstrakcijom otapalima**

U ovoj drugoj fazi glavni efekt je pročišćavanje nitratnih otopina ekstrakcijom otapanjima a ekstraktanti su isključivo dietileter i tributil fosfat (TBP).

### **12.8.2.1. Ekstrakcija s dietileterom**

Bazira se na dobrom otapanju uranil-nitrata u dietileteru, te vrlo malom otapanju drugih komponenata iz vodene otopine. Također je vrlo dobro odvajanje etera od vodene faze (razdvajanje faza). Reekstrakcija uranil-nitrata iz organske faze provodi se jednostavno s destiliranom ili demineraliziranom vodom. Ekstrakcija i reekstrakcija se ponavljaju više puta. Dobiveni uranil-nitrat je jako pročišćen a eter ponovo služi za ekstrakciju. Onečišćenje u pročišćenom produktu je 600-1000 puta manje od koncentracije u početnoj otopini.

Problem je zapaljivost i isparavanje etera, pa se primjenjuje sve manje.

### **12.8.2.2. Ekstrakcija s TBP**

Zbog velike viskoznosti i gustoće bliske onoj od vode, TBP ( $0,79 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ), se primjenjuje razrijeđen s nekim inertnim organskim otapalom (kerozin, heksan). Nerazrijeđen bi stvarao emulziju i teško se odvajao.

TBP je jako selektivan za uran, ali mora imati određenu koncentraciju (20-40%), kao što mora biti i određena koncentracija urana u otopini ( $200\text{-}350 \text{ g/dm}^3$ ).

Reekstrakcija se provodi vodom.

## **12.8.3. Taloženje nuklearno čistih uranovih soli**

To je treća i zadnja faza pri dobivanju čistih soli.

### **12.8.3.1. Taloženje u obliku uranil-nitrata-heksahidrata**

Poslije reekstrakcije otopina uranil-nitrata sadrži  $100\text{-}250 \text{ g U/dm}^3$ . Ta otopina ide na uparavanje dok se ne postigne koncentracija uranil-nitrata od 78%, a to odgovara

sastavu spoja koji treba iskristalizirati – uranil-nitrat-heksahidrat  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ . Proces se provodi u dva isparivača.

### 12.8.3.2. Taloženje s $\text{H}_2\text{O}_2$ (u obliku uran-peroksida)

Taj postupak služi za nedovoljno pročišćene otopine a kada se trebaju dobiti vrlo čiste soli.

$\text{H}_2\text{O}_2$  taloži uran selektivno i na  $40^\circ\text{C}$  nastaje hidratizirani uran-peroksid:



Učinak taloženja je  $>99\%$ , a potrebno je dvostruko više peroksida od teorijski proračunatog. Postupak je skup zbog skupog  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 12.8.3.3. Taloženje s amonijakom (u obliku amonij-diuranata)

Taloženje se odvija uvođenjem u otopinu plinovitog amonijaka ili otopine amonij-hidroksida:



Na kvalitetu dobivenog taloga utjecaj ima temperatura ( $60^\circ\text{C}$ ), miješanje suspenzije i brzina uvođenja taložnog sredstva.

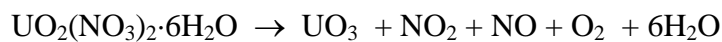
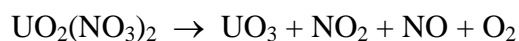
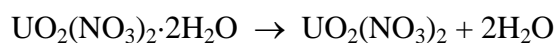
## 12.9. KALCINACIJA URANOVIIH SOLI

Dobivene nuklearno čiste uranove soli su polazna sirovina za pirometalurgiju urana. Kalcinacijom se izdvaja kristalna voda, amonijak, dušikovi oksidi i peroksid. Produkt kalcinacije je  $\text{UO}_3$  ili smjesa  $\text{UO}_3$  i  $\text{U}_3\text{O}_8$ , što zavisi o temperaturi a i o zahtjevu.

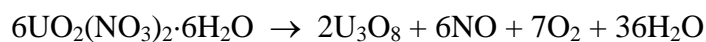
### 12.9.1. Kalcinacija uranil-nitrata-heksahidrata (denitracija)

Pri zagrijavanju uranil-nitrata-heksahidrata kalcinacija ide prvo dehidratacijom soli i onda njenim toplotnim razlaganjem do oksida. Zagrijavanjem na  $60^\circ\text{C}$  uranil-nitrat se otapa u vlastitoj kristalnoj vodi. Daljim zagrijavanjem prelazi u trihidrat, pa u dihidrat a ovaj ide u anhidridni uranil-nitrat. Zagrijavanjem do  $450^\circ\text{C}$  uranil-nitrat se razlaže do  $\text{UO}_3$ :

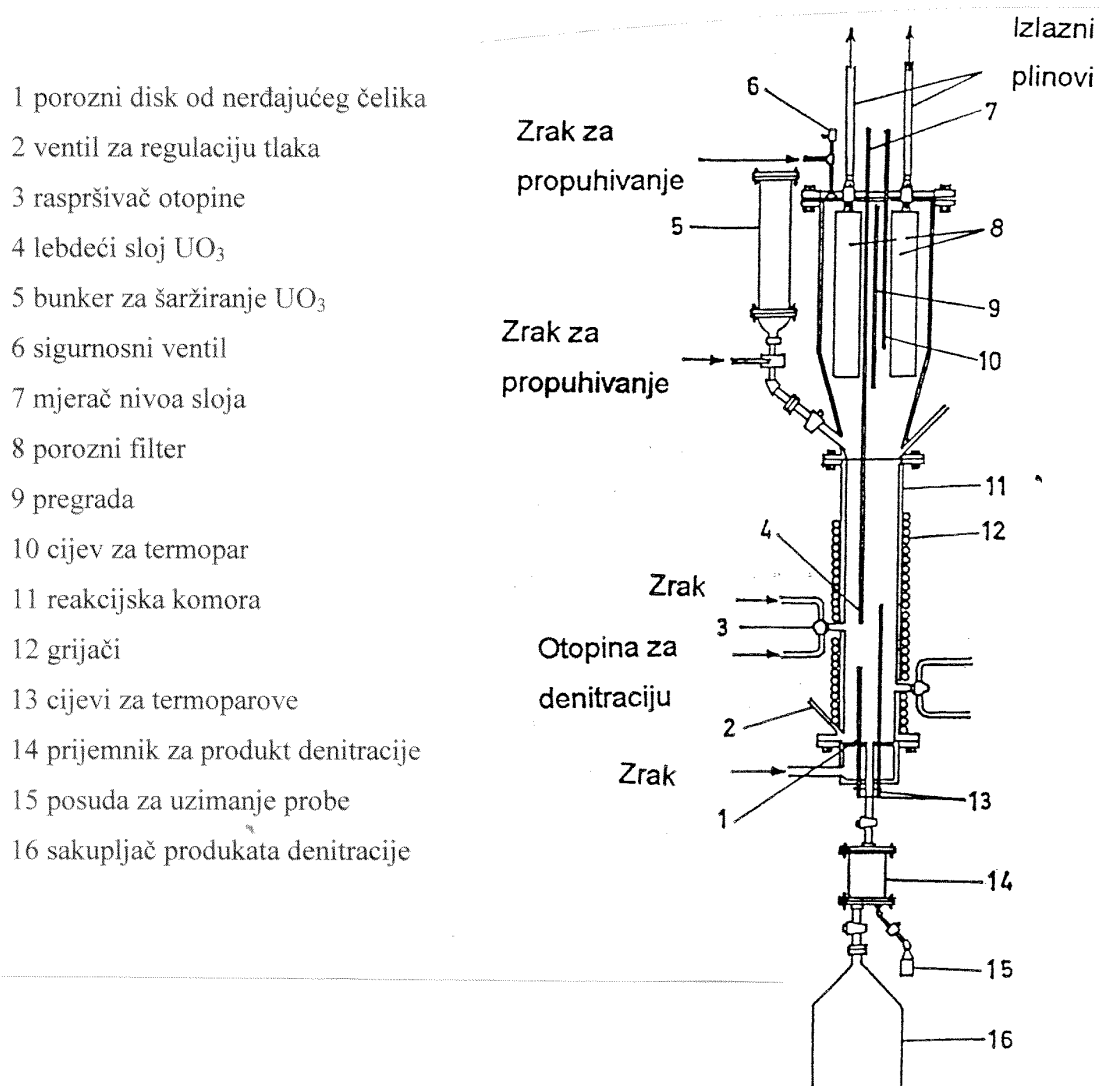




Ako je kalcinacija iznad  $450\text{-}600^\circ\text{C}$  dolazi i do stvaranja  $\text{U}_3\text{O}_8$ , a kod  $600\text{-}900^\circ\text{C}$  nastaje samo  $\text{U}_3\text{O}_8$  :



Novije se  $\text{UO}_3$  ne dobiva kalcinacijom soli, nego direktno denitracijom koncentrirane otopine uranil-nitrata u fluo solid reaktorima.



**Slika 18: Prikaz eksperimentalnog denitratora**

Sa strane se ubrizgava otopina za denitraciju sa zrakom a s dna reaktora uvodi se zrak kroz sloj  $\text{UO}_3$  da se postigne njegova fluidizacija.

### 12.9.2. Kalcinacija uranovog peroksida

Taj mehanizam tumači se različito jer se o strukturi uran-peroksida govori različito:

- da je hidrat  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- da je kiselina  $\text{H}_4\text{UO}_6$
- da je adicijski spoj uranovog trioksida,  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ipak se može prikazati da se do  $200^\circ\text{C}$  kalcinacija odvija po reakciji:



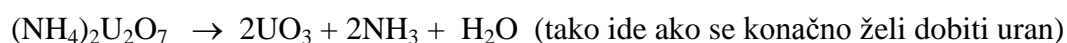
a iznad  $200^\circ\text{C}$  (do  $400\text{-}450^\circ\text{C}$ ):



Temperatura utječe na fizičke osobine dobivenog oksida, posebno na specifičnu površinu i nasipnu gustoću.

### 12.9.3. Kalcinacija amonijevog diuranata

Na  $300\text{-}450^\circ\text{C}$  dolazi do toplotnog razlaganja:



Kalcinacijom do  $450^\circ\text{C}$  uvijek se dobiva  $\text{UO}_3$ , ali njegove osobine zavise o vrsti početne sirovine.

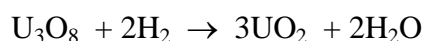
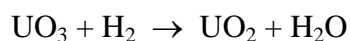
Kalcinacija između  $600\text{-}900^\circ\text{C}$  ide prema :



## 12.10. REDUKCIJA VIŠIH URANOVIH OKSIDA DO $\text{UO}_2$

U ovoj fazi potrebno je dobiti  $\text{UO}_2$ , jer je samo taj oksid pogodan za fluoriranje do  $\text{UF}_4$ , u slijedećoj stepenici rada, a čijom redukcijom se konačno dobiva uran.

$\text{UO}_3$  i  $\text{U}_3\text{O}_8$  reduciraju se do  $\text{UO}_2$  s vodikom, a novije i s amonijakom:



Ove reakcije su egzotermne dok su inače većina reakcija redukcije endoterne. Proces ima svoje specifičnosti a provodi se u fluo solid reaktoru.

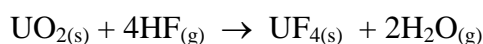
## 12.11. FLUORIRANJE $UO_2$

Iz  $UO_2$  mora se fluoriranjem s HF *dobiti*  $UF_4$  iz kojeg se onda redukcijom dobiva uran. Drugi uranovi oksidi nisu pogodni za fluoriranje, jer se ne dobiva  $UF_4$ .

Proces fluoriranja ide na dva načina:

### 12.11.1. Suho fluoriranje

To je najčešći način a provodi se s plinovitim HF:



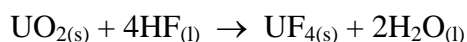
Reakcija je jako egzotermna i treba kontrolirati temperaturu u području  $450-500^{\circ}C$ , da ne dođe do sljepljivanja čestica i nepotpunog fluoriranja. Zato proces mora teći sporo, 20-40 sati. Problem je korozijsko djelovanje HF na reaktor, pa se može primjenjivati manje agresivan amonij-bifluorid ( $NH_4HF_2$ ).

Dobiveni  $UF_4$  je u obliku praha.

Neki proizvođači nastoje paralelno provesti redukciju do  $UO_2$  i fluoriranje, a dobri rezultati postignuti su redukcijom i fluoriranjem  $UO_3$  sa smjesom amonijaka i HF kod  $500-700^{\circ}C$ .

### 12.11.2. Mokro fluoriranje

Reakcija se provodi s HF kiselinom (obično 40%):



Reakcija je jako egzotermna, pa se mora paziti da temperatura ne prijeđe  $60^{\circ}C$ .

Produkt je hidratizirani  $UF_4$  ( $2UF_4 \cdot 5H_2O$ ). Sušenjem do  $100^{\circ}C$  nastaje  $UF_4 \cdot H_2O$ , a na  $400^{\circ}C$   $UF_4$  (zelena sol - mora biti pod vakuumom da ne dođe do hidrolize).

Manje je djelovanje kiselina na reaktor, pa i produkt ima manje nečistoća.

Proces je u fluo solid reaktorima.

S HF kiselinom mogu se fluorirati i druge soli osim  $\text{UO}_2$  (natrij-uranat, uranil- nitrat), ali tada se paralelno primjenjuje i redukcija da bi se na kraju dobio  $\text{UF}_4$ .

Da se pojednostavi proces dobivanja urana nastoji se fluoriranje provesti direktno na koncentratu (znači prije taloženja nuklearno čistih soli).

Na svojstva dobivenog  $\text{UF}_4$  postavljaju se određeni zahtjevi obzirom na to hoće li se primjenjivati za dobivanje urana metala ili nekih soli.

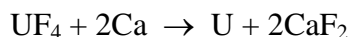
Za proizvodnju metala,  $\text{UF}_4$  mora imati čistoću bar 96%, a ostalo su oksidi urana. Od drugih primjesa dozvoljeni su u g/t: 55 Fe, 35 Ni, 9 Cr, 10 Mo, 10 Mn, 0,1 Cd.

## 12.12. REDUKCIJA $\text{UF}_4$ DO METALA

Koriste se samo kalcij i magnezij, jer ostali potencijalni reducensi, natrij i kalij, imaju niže točke vrenja nego što uran ima taljenja, pa bi došlo do nepotrebnih problema.

### 12.12.1. Redukcija s kalcijem

Kalcij je jako dobar reducens zbog većeg afiniteta prema fluoru nego što ima uran:



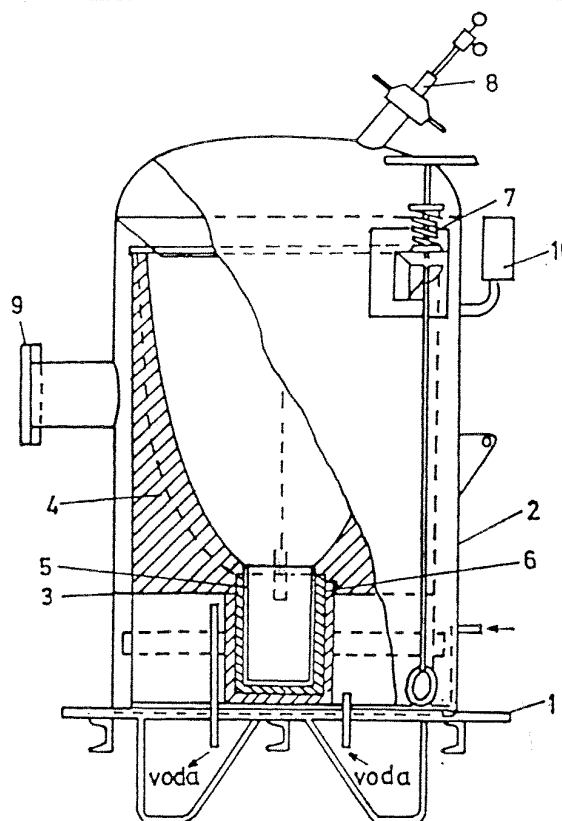
Reaktor je prikazan na slici 19. Reakcija je egzotermna i potrebno je samo inicijalno paljenje. Kalcij mora biti čist, pa su ograničenja na prisutnost pojedinih nečistoća u njemu, koje bi mogle zagaditi uran (u g/t: 0,1 B, 1 Cd, 3 Cu, 3 Ni, 3 V, 15 Mo, 30  $\text{N}_2$ , 40 Fe, 40 Si, 40  $\text{Cl}_2$ ).

Kalcij se unosi u suvišku od 10-20%, u obliku strugotina, pomiješan s  $\text{UF}_4$ . Da ne dođe do zagađenja urana pri kontaktu s reaktorom, reaktor se oblaže s pogodnim materijalom. Najpogodnijim se je pokazao  $\text{CaF}_2$ , makar može biti i grafit ili CaO.

Pri reakciji nastaje puno gustog dima, koji sadrži najviše  $\text{CaF}_2$ . Taj dim u početku štiti uran od kontakta s atmosferom a kasnije tu ulogu preuzima rastaljena troska -  $\text{CaF}_2$ . Temperatura je do  $1800^\circ\text{C}$ . Reakcija je brza i poslije njenog završetka talina se hladi u struji argona. Na dnu reaktora nastaje ingot urana, a iznad je troska, koji se kasnije dobro razdvajaju. Iskorištenje urana je 98%.

Radnici pokraj reaktora zaštićuju se od prašine dobrim ekshaustorima.

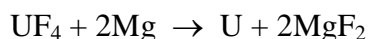
- 1 čelična ploča
- 2 čelični plašt
- 3 čelična reakcijska posuda
- 4 vatrostalna obloga
- 5 posuda od CaF<sub>2</sub>
- 6 vanjska čelična posuda
- 7 opružni sigurnosni zatvarač
- 8 uređaj za paljenje šarže
- 9 bočni otvor
- 10 manometar



**Slika 19: Shema reaktora za redukciju UF<sub>4</sub> s kalcijem**

### 12.12.2. Redukcija s magnezijem

Najviše urana proizvodi se redukcijom s magnezijem:



Proces je u zatvorenim reaktorima, jer je točka vrenja magnezija 1126<sup>0</sup> C, a to je niže od točke taljenja urana (1130<sup>0</sup> C) i MgF<sub>2</sub> (1260<sup>0</sup> C). Magnezij mora imati određenu granulaciju i samo dozvoljenu količinu primjesa da se ne onečisti uran (u g/t: 25 Fe, 50 Mn, 125 Si, 3000 Zn, 0,5 Cd, 0,3 B, 25 Cl<sub>2</sub>).

UF<sub>4</sub> se prije ulaganja u reaktor dobro izmješa s 5% suviška magnezija i stavlja u zagrijanu peć. Kada dođe do samozapaljenja (na ~710-760<sup>0</sup> C) reakcija je dalje egzotermna.

Kada reakcija završi reaktor se hladi zrakom do 500<sup>0</sup> C a onda vodom do sobne temperature, kada se uran vadi van. Iskorištenje je 97%, ako je čistoće UF<sub>4</sub> bila 98%, a ostalo je bio uranov oksid.



Magnezij se primjenjuje češće jer je 5-10 puta jeftiniji od kalcija, manje ga se troši i lakše se od kalcija dobiva čist.

Problem je rad u zatvorenom reaktoru.

### **12.13. VAKUUMSKO TALJENJE I LIJEVANJE URANA**

Uran dobiven prethodnim redukcijama sadrži nešto čestica troske, plina i drugih primjesa, koje se moraju odstraniti.

Većina nečistoća može se odstraniti vakuumskim taljenjem. Pri tome isparavaju čestice troske ( $\text{MgF}_2$ , Mg) i plinovi ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  i dr.)

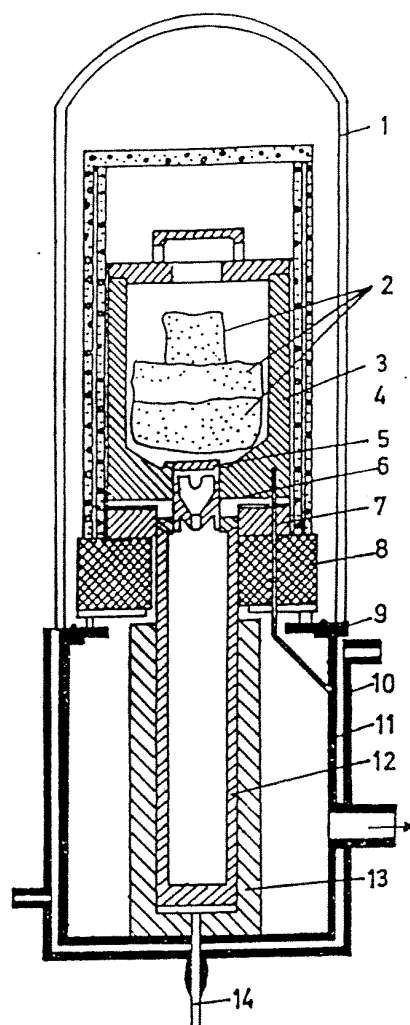
Prije ulaganja u peć s urana se mehanički skidaju nečistoće, koje su se na njega nalijepile.

Indukcijska peć za taljenje i lijevanje urana zagrijava se na  $1200^0\text{ C}$ , a njen shematski prikaz dan je na slici 22.

Peć za taljenje ima u sklopu konstrukcije i kokile za lijevanje metala. Lijevanje metala provodi se sa  $1320\text{-}1340^0\text{ C}$  u kokile koje moraju biti zagrijane tako da je na dnu  $700^0\text{ C}$  a vrhu  $1100^0\text{ C}$ , jer tako se uran postepeno skrutnjava i otpušta zaostale plinove.

Pri lijevanju uran se može, radi postizanja određenih osobina, i legirati sa Zr, Mo, Cr, Nb.

- 1 kvarcni poklopac
- 2 komadi urana
- 3 grafitna posuda
- 4 toplinska izolacija
- 5 grafitni čep
- 6 uređaj za podizanje grafitnog čepa
- 7 grafitni podupirač
- 8 izolacijska opeka
- 9 nosač kvarcnog poklopca
- 10 termopar
- 11 vodeni hladnjak
- 12 grafitni kalup
- 13 postolje za grafitni kalup
- 14 šipka za podešavanje visine grafitnog kalupa



**Slika 20: Indukcijska peć za taljenje i lijevanje urana**

## 12.14. HIGIJENSKO-TEHNIČKA ZAŠTITA U METALURGIJI URANA

Stroge mjere poduzimaju se zbog radioaktivnog zračenja urana i njegovih spojeva.

Postoji tri stupnja radioaktivnog zračenja:

- visoka radioaktivnost (preko 1C) ( $>3,7 \cdot 10^{10}$  Bq)
- srednja radioaktivnost (od 1C do 1mC) ( $3,7 \cdot 10^{10}$ - $3,7 \cdot 10^7$  Bq)
- niska (ispod 1 mC) ( $<3,7 \cdot 10^7$  Bq)

Kod jakog zračenja (nuklearni reaktori), zaštita su betonski zidovi debljine 1-2,5 m. Srednje zračenje je kod rada s radioaktivnim izotopima i tvarima, i ograničeno je vrijeme izlaganja i udaljenost od izvora.

Niska radioaktivnost nalazi se u većini laboratorija, rudnika i postrojenja za preradu urana, a zaštita je dobro provjetravanje, zaštitna odjeća, rad u posebnim komorama.

Pri preradi uranovih ruda zagađuje se i atmosfera s plinovima i prašinom, pa postoje specijalne ventilacije, materijal hale je od materijala koji se lako pere.

U mjere zaštite uključeni su i detektori radioaktivnosti, za otkrivanje intenziteta i doziranja zračenja.

**L i t e r a t u r a :**

1. C.B.Gill, Nonferrous Extractive Metallurgy, R.E.Krieg, Publishing Company, Malibu, Florida, 1988.
2. K.Motzfeldt, H.Kvande, A.Schei, K.Grjotheim, Carbothermal production of aluminium, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1989.
3. K.Grjotheim, H.Kvande, Introduction to Aluminium Electrolysis, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1993.
4. F.Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy, (Vol.1-4), Wiley\_VCH, Weinheim, New York..., 1997.
5. K.Krone, Aluminium recycling, Vereinigung Deutscher Schmelzhütten e.V., Düsseldorf, 2000.
6. J.Thonstad, P.Fellner, G.M.Haarberg, J.Hiveš, H.Kvande, A.Sterten, Aluminium Electrolysis, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2001.
7. Ch.Gupta, Chemical Metallurgy, Wiley\_VCH Verlag GmnH&Co.KgaA, Weinheim, 2003.
8. H.Friedrich, B.L.Mordike, Magnesium Technology, Springer-Verlag, Berlin, 2006.
9. B.Đurković, D.Đurković, Ekstrakcija retkih metala, Beograd, 1990.