

**METALURŠKI FAKULTET SISAK**

**METALURGIJA OBOJENIH METALA I**

**Zdenka Lenhard**

**Sisak, 2008.**

# S A D R Ź A J

	Stranica
<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. METALURGIJA BAKRA.....</b>	<b>3</b>
<b>RUDE BAKRA.....</b>	<b>4</b>
<b>PIROMETALURŠKI POSTUPCI DOBIVANJA BAKRA.....</b>	<b>6</b>
Mehanička priprema zasipa.....	6
Metalurška priprema zasipa.....	6
Sušenje.....	6
Prženje.....	6
Taljenje na bakrenac.....	9
Visoke peći.....	10
Plamene peći.....	11
Elektropeći.....	13
Taljenje u lebdećem stanju.....	13
Kontinuirani procesi tajeња.....	14
Konvertiranje bakrenca na sirovi ili blister bakar.....	17
2.2.4.1.Prvi period.....	17
2.2.4.2.Drugi period.....	19
2.2.5. Rafinacija blister bakra.....	20
2.2.5.1. Plamena rafinacija.....	20
2.2.5.2. Elektrolitička rafinacija.....	21
<b>HIDROMETALURŠKI POSTUPCI DOBIVANJA BAKRA.24</b>	
Otapala za izluživanje.....	24
Sulfatna kiselina.....	25
Željezo(III)-sulfat + sulfatna kiselina.....	25
Amonijak i amonijev karbonat.....	26
Izdvajanje bakra iz luga.....	26
Elektroliza.....	26
Cementacija.....	27
Izdvajanje sumporovodikom.....	27
Destilacija.....	27
Ekstrakcija otapalima.....	28

<b>3. METALURGIJA OLOVA.....</b>	<b>29</b>
<b>RUDE OLOVA.....</b>	<b>29</b>
<b>POSTUPCI ZA DOBIVANJE OLOVA.....</b>	<b>30</b>
<b>Pržno-redukcijski postupak.....</b>	<b>30</b>
3.2.1.1.Prženje.....	30
3.2.1.2.Taljenje.....	31
3.2.2. Pržno-reakcijski postupak.....	34
3.2.3. Taložna metoda dobivanja olova.....	35
3.2.4. Direktno taljenje olovnih koncentrata.....	36
3.2.4.1.Boliden process.....	36
3.2.4.2. KIVCET-CS.....	36
<b>3.3. RAFINACIJA SIROVOG OLOVA.....</b>	<b>37</b>
3.3.1. Plamena rafinacija.....	37
3.3.1.1.Odbakravanje.....	38
3.3.1.2.Omekšavanje.....	38
3.3.1.3.Odsrebravanje.....	40
3.3.1.4.Odcinkavanje.....	40
3.3.1.5.Odbizmutavanje.....	41
3.3.1.6.Završna rafinacija.....	41
3.3.2. Elektrolitička rafinacija.....	42
<b>4. METALURGIJA CINKA.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1. RUDE CINKA.....</b>	<b>43</b>
<b>4.2. POSTUPCI ZA DOBIVANJE CINKA.....</b>	<b>43</b>
4.2.1. Pirometalurški postupci dobivanja cinka.....	44
4.2.1.1.Diskontinuirana toplinska redukcija prženje blende u ležećim retortama.....	44
4.2.1.2.Kontinuirana toplinska redukcija.....	47
4.2.1.3.Elektrotermijska redukcija .....	48
4.2.1.4.ISP process (Imperial Smelting Process).....	49
4.2.2. Rafinacija cinka.....	50
4.2.2.1.Rafinacija pomoću pretapanja.....	50
4.2.2.2.Rafinacija pomoću redestilacije-rektifikacija.....	51
4.2.3. Hidrometalurgija cinka.....	52

4.2.3.1. Elektrolitičko dobivanje cinka.....	52
<b>5. METALURGIJA ŽIVE.....</b>	<b>57</b>
<b>RUDE ŽIVE.....</b>	<b>58</b>
<b>PRIPREMA I DOBIVANJE ŽIVE.....</b>	<b>58</b>
Flotacija i sušenje.....	58
Peći s direktnim grijanjem.....	59
5.2.2.1. Scottova presipna peć.....	60
5.2.2.2. Čermak-Spirekova peć.....	61
5.2.2.3. Rotacijske peći.....	61
5.2.2.4. Etažne peći.....	62
5.2.2.5. Fluo-solid reaktori.....	62
5.2.3. Peći s indirektnim grijanjem.....	62
5.2.4. Kondenzacija živinih para.....	63
5.2.5. Dobivanje žive iz stupe.....	64
5.2.6. Rafinacija žive.....	65
<b>6. METALURGIJA ZLATA I SREBRA.....</b>	<b>67</b>
<b>POSRTUPCI DOBIVANJA ZLATA I SREBRA.....</b>	<b>68</b>
Ispiranje.....	68
Izluživanje.....	69
6.1.2.1. Amalgamacija.....	69
6.1.2.2. Klorinacija... ..	69
6.1.2.3. Brominacija.....	69
6.1.2.4. Cijanizacija.....	70
6.1.2.5. Bromocijanizacija.....	71
6.1.3. Dobivanje zlata i srebra kao nusprodukata.....	71
<b>6.2. RAFINACIJA ZLATA I SREBRA.....</b>	<b>72</b>
6.2.1. Kemijska rafinacija.....	72
6.2.2. Elektrolitička rafinacija srebra i zlata.....	72
6.2.2.1. Thumova ćelija.....	73
6.2.2.2. Moebiusova ćelija.....	73
6.2.2.3. Wohlwillov postupak.....	74

<b>7. METALURGIJA KOBALTA.....</b>	<b>76</b>
<b>PIROMETALURGIJA KOBALTA.....</b>	<b>76</b>
<b>Taljenje.....</b>	<b>76</b>
7.1.1.1.Taljenje oksidnih ruda.....	76
7.1.1.2.Kobaltno-arsenske rude i koncentracije.....	77
7.1.2. Rafinacija.....	77
7.1.2.1.Kemijska rafinacija.....	77
<b>7.2. HIDROMETALURGIJA KOBALTA.....</b>	<b>77</b>
7.2.1. Prženje.....	77
7.2.2. Izluživanje.....	78
7.2.2.1.Izluživanje kobaltnih sulfide.....	78
7.2.2.2.Izluživanje kobaltnih oksida.....	78
7.2.2.3.Izluživanje miješanih oksidnih i sulfidnih Co-ruda.....	78
7.2.3. Taloženje.....	78
7.2.4. Rafinacija.....	79
7.2.4.1.Rafinacija kobaltnih sulfide.....	79
7.2.4.2.Rafinacija kobaltnih oksida.....	79
<b>8. METALURGIJA NIKLA.....</b>	<b>80</b>
<b>RUDE NIKLA.....</b>	<b>80</b>
<b>PIROMETALURGIJA NIKLA.....</b>	<b>81</b>
<b>Prženje.....</b>	<b>81</b>
<b>Taljenje.....</b>	<b>81</b>
8.2.2.1.Taljenje prženca $Ni_3S_2$ .....	81
8.2.2.2.Taljenje neprženih koncentrata nikalnih sulfide.....	81
8.2.2.3.Taljenje garnierite.....	81
8.2.2.4.Taljenje oksidnih ruda.....	82
8.2.3. Konvertiranje.....	82
8.2.3.1.Peirce Smithov konvertor.....	82
8.2.3.2.Rotacijski konvertor s upuhivanje odzgo.....	83
8.2.4. Proizvodnja i rafinacija metalnog nikla.....	83
8.2.4.1.Plamena rafinacija.....	83
8.2.4.2.Elektrolitička rafinacija.....	84
8.2.4.3.Kemijska rafinacija.....	86

8.2.5. Taljenje oksidnih ruda na Fe-Ni.....	87
<b>8.3. HIDROMETALURGIJA NIKLA.....</b>	<b>87</b>
8.3.1. Prženje.....	87
8.3.2. Izluživanje.....	88
8.3.2.1. Nikalni lateriti.....	88
8.3.2.2. Nikalni sulfidi.....	88
8.3.3. Taloženje.....	89
8.3.3.1. Nikalni lateriti s puno magnezija.....	89
8.3.3.2. Nikalni lateriti s malo magnezija.....	89
8.3.3.3. Otopine od izluživanja nikalnih sulfide.....	90
8.3.4. Rafinacija.....	90
8.3.4.1. Nikalni lateriti.....	90
8.3.4.2. Nikalni sulfidi.....	90
<b>9. METALURGIJA VOLFRAMA.....</b>	<b>91</b>
<b>VOLFRAMOVE RUDE.....</b>	<b>92</b>
<b>PROIZVODNJA WO<sub>3</sub>.....</b>	<b>92</b>
9.2.1. Volframitni koncentrat.....	92
9.2.1.1. Prženje ili taljenje sa sodom.....	92
9.2.1.2. Razlaganje volframita otopinom NaOH.....	93
9.2.1.3. Taloženje volframovih spojeva iz pročišćenih otopina.....	93
9.2.2. Šelitni koncentrat.....	93
9.2.2.1. Prženje ili taljenje sa sodom.....	93
9.2.2.2. Razlaganje otopinom sode u autoklavu.....	94
9.2.2.3. Razlaganje s koncentriranim kiselinama.....	94
9.2.3. Pročišćavanje tehničke H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> i dobivanje WO <sub>3</sub> .....	94
<b>9.3. DOBIVANJE METALNOG VOLFRAMA.....</b>	<b>95</b>
9.3.1. Redukcija s vodikom.....	95
9.3.2. Redukcija s ugljikom.....	96
<b>9.4. PROIZVODNJA KOMPAKTNOG KOVKOG VOLFRAMA.....</b>	<b>96</b>
9.4.1. Prešanje praha u određeni oblik (briket).....	96
9.4.2. Sinteriranje briketa.....	96
9.4.3. Recikliranje volframovog otpada.....	97

<b>10. METALURGIJA VANADIJA.....</b>	<b>98</b>
<b>RUDE VANADIJA.....</b>	<b>98</b>
<b>DOBIVANJE VANADIJA.....</b>	<b>99</b>
<b>Dobivanje vanadija iz željeznih i titanomagnetitnih ruda.....</b>	<b>99</b>
10.2.1.1.Dobivanje troske bogate vanadijem.....	99
10.2.1.2.Dobivanje vanadija iz troske.....	99
10.2.1.3.Dobivanje metalnog vanadija.....	100
<b>11. METALURGIJA MOLIBDENA.....</b>	<b>101</b>
11.1. RUDE MOLIBDENA.....	102
11.2. OKSIDIRAJUĆE PRŽENJE MOLIBDENITNIH KONCENTR....	102
11.3. PROIZVODNJA ČISTOG MoO <sub>3</sub> .....	103
11.3.1. Isparavanje MoO <sub>3</sub> .....	103
11.3.2. Kemijska prerada MoO <sub>3</sub> .....	105
11.3.2.1.Neutralizacija.....	105
11.3.2.2.Taloženje amonijevog paramolibdata uparavanjem...105	
11.4. DOBIVANJE MOLIBDENA IZ SIROMAŠNIH KONCENTRATA I OTPADNIH SIROVINA.....	106
11.5. REDUKCIJA MoO <sub>3</sub> S VODIKOM.....	106
11.6. PROIZVODNJA KOMPAKTNOG KOVKOG MOLIBDENA.....	107
11.6.1. Sintermetalurgija.....	107
11.6.2. Elektrolučno taljenje.....	107
<b>12. METALURGIJA CIRKONIJA.....</b>	<b>109</b>
12.1. RUDE CIRKONIJA.....	109
12.2. PRERADA CIRKONIJEVIH KONCENTRATA.....	110
12.2.1. Raščinjavanje cirkonovih koncentrata.....	110
12.2.1.1.Taljenje s NaOH.....	110
12.2.1.2.Raščinjavanje cirkona prženjem s vapnom.....	111
12.2.2. Izdvajanje cirkonija iz kloridnih i sulfatnih otopina.....	111
12.2.2.1.Izdvajanje cirkonijevog oksiklorida.....	111
12.2.2.2.Hidrolitičko taloženje baznih Zr sulfata.....	111
12.2.2.3.Izdvajanje cirkonija kao cirkonil-sulfatne kiseline..112	
12.2.3. Prerada cirkona prženjem s kalijevim heksafluorosilikatom112	

12.2.4. Raščinjavanje cirkona redukcijom s ugljikom i dobivanje cirkonijevog karbida.....	112
12.2.5. Proizvodnja cirkonijevog tetraklorida.....	113
12.2.5.1.Kloriranje cirkonovog koncentrata.....	113
12.2.5.2.Kloriranje $ZrO_2$ .....	113
12.2.5.3.Kloriranje ZrC ili karbonitrida.....	113
12.3. POSTUPCI RAZDVAJANJA HAFNIJA I CIRKONIJA.....	114
12.4. PROIZVODNJA METALNOG CIRKONIJA.....	114
12.4.1. Metalotermija.....	115
12.4.1.1.Krollov postupak (kao I za titan).....	115
12.4.1.2.Redukcija $K_2ZrF_6$ s natrijem.....	116
12.4.1.3.Redukcija $ZrO_2$ sa Ca i $CaH_2$ .....	116
12.4.2. Elektroliza taline.....	117
12.4.3. Toplinska disocijacija.....	117
12.5. DOBIVANJE KOMPAKTOG CIRKONIJA.....	118
12.5.1. Taljenje u elektrolučnim pećima.....	118
12.5.2. Sintermetalurgija.....	118
13. METALURGIJA NIOBIJA I TANTALA.....	119
13.1. RUDE TANTALA I NIOBIJA.....	119
13.2 OBOGAĆIVANJE TANTALOVIH I NIOBIJEVIH RUDA.....	120
13.3. PRERADA TANTALO-NIOBIJEVIH KONCENTRATA.....	120
13.3.1. Taljenje tantalo-niobijevih koncentrata s NaOH.....	120
13.3.2. Rščinjavanje s HF.....	121
13.4. PRERADA TITANO-TANTALO-NIOBIJEVIH KONCENTR...121	
13.5. RAZDVAJANJE NIOBIJA I TANTALA UZ DOBIVANJE ČISTIH SPOJEVA.....	122
13.5.1. Selektivna kristalizacija kompleksnih fluoride.....	122
13.5.2. Ekstrakcija s organskim otapalima.....	122
13.5.3. Frakcijska destilacija klorida.....	123
13.5.4. Selektivna ionska izmjena.....	123
13.6. POSTUPCI PROIZVODNJE NIOBIJA I TANTALA METALA.123	
13.6.1. Redukcija halogenida s aktivnijim metalima (Na, Mg, Ca)..123	
13.6.1.1.Redukcija kompleksnih fluoride s natrijem.....	123



13.6.1.2. Dobivanje tantala i niobija redukcijom njihovih klorida.....	124
13.6.2. Elektroliza taline.....	124
13.6.3. Karbotermijsko dobivanje niobija.....	124
<b>13.7. PROIZVODNJA KOMPAKTNOG KOVKOG TANTALA I NIOBIJA.....</b>	<b>125</b>
13.7.1. Sintermetalurgija.....	125
13.7.2. Pretaljivanje niobija i tantala.....	125
13.7.2.1. Elektrolučno.....	125
13.7.2.2. Taljenje elektronskim snopom.....	125
<b>L i t e r a t u r a:.....</b>	<b>126</b>

# 1. U V O D

Metalurgija je umjetnost i znanost o izdvajanju i separaciji metala iz njihovih ruda, te njihovo preoblikovanje i prerada radi primjene.

Zbog pojavljivanja u prirodi u samorodnom obliku, prvi poznati metali bili su zlato, srebro i bakar.

Bakar, olovo i kositar ubrajaju se u klasične ili pretpovijesne metale. Podatak o primjeni bakra u Egiptu i Fenikiji, datira od oko 4500. godine p.n.e., olova od oko 3000. godine p.n.e. kao i bronce, a kositra od 2500. godine p.n.e.

Na području Hrvatske bakar se je počeo intenzivno primjenjivati između 3500. i 2200. godine p.n.e. To je doba nastanka Vučedolske kulture na sjeveroistoku Hrvatske, koja se počinje širiti po Balkanu pa sve do srednje Europe. Primjena bronce širi se od 2300. do 1100. godine p.n.e. kada dolazi do velikog procvata metalurgije. Iz tog doba pronađene su brončane sjekire (kod Koprivnice, Varaždina, Nove Gradiške) i brončani srp. Također su nađeni kalupi za lijevanje bronce, ingoti od bronce, brončane pogače, dijelovi raznih predmeta...

Kolijevkom metalurgije smatrao se je Bliski Istok, ali u Rudnoj Glavi (Srbija) pronađeni su predmeti koji datiraju iz 3800-3200. godine p.n.e., koji to pobijaju.

Metali se dijele u dvije grupe:

- crne
- obojene.

Kroz povijest, obojeni metali klasificirani su prema različitim polazištima. Jedna od klasifikacije je na primjer:

**Plemeniti met.   Teški ob.met.   Laki ob. met.   Rijetki met.   Zemnoalk. i  
alk. met.**

---

<b>Ag, Au</b>	<b>Cu, Ni, Co</b>	<b>Al, Mg,</b>	<b>Re, U, Ra</b>	<b>Na, K, Li</b>
<b>Pt-metali</b>	<b>Zn, Sn, Sb,</b>	<b>Ti, Be</b>	<b>In, Ge, Tl,</b>	<b>Cs, Sr, Ba,</b>
<b>(Pd, Ir, Os,</b>	<b>Pb, Bi, Hg,</b>		<b>Se, Te, Ga</b>	
<b>Ru, Rh)</b>	<b>Cd</b>		<b>Th, Zr, Hf</b>	

---

Za razliku od metalurgije željeza, gdje se za dobivanje koriste rude s visokim sadržajem željeza (do 68%), u obojenoj metalurgiji nema ruda ni približno sličnog sadržaja metala. Rude obojenih metala su obično polimetalične i sadrže do 5% metala, a često i ispod 1%. Sve važniji izvor za dobivanje obojenih metala su sekundarne sirovine (razni industrijski otpaci, troske, pepeli, prašine...). Do 50% nekih metala dobiva se iz sekundarnih sirovina.

Problem obojene metalurgije je veliko zagađivanje okoliša, a zbog sve strožih zakona o zaštiti okoliša, cijena njihove proizvodnje raste. Također potrošnja energije za dobivanje obojenih metala je velika (posebno za lake obojene metale).

Rude obojenih metala moraju se također obogaćivati, a obogaćivanje se sastoji iz drobljenja i mljevenja, gravitacijskih metoda, magnetske separacije i flotacije.

Metalni spoj u rudi ili koncentratu nije uvijek u najpovoljnijem obliku za dalju preradu, pa se preliminarnom kemijskom obradom prevodi u povoljniji oblik (tako se sulfidi prevode u okside, sulfate ili kloride, a karbonati u okside).

Obojeni metali mogu se proizvoditi pirometalurškim ili hidrometalurškim metodama.

**Pirometalurške metode** uključuju obradu u pećima na visokim temperaturama, da se metal odvoji od jalovine koja se odstranjuje u obliku troske.

**Hidrometalurške metode** uključuju izluživanje rude ili koncentrata s vodenim otopinama kiselina, lužina ili soli. Pri tome željeni metal prelazi u vodenu otopinu, iz koje se može izdvojiti na različite načine. Jalovina pri tome obično ostaje neizreagirana.

Posebnu važnost među obojenim metalima imaju rijetki metali. Njihova svojstva dolaze do izražaja ako su jako čisti, što je teško postići zbog njihovog velikog afiniteta prema kisiku, dušiku, siliciju, ugljiku, što opet poskupljuje njihov proces dobivanja.

## 2. METALURGIJA BAKRA

Naziv bakra potječe od latinske riječi *cuprum*, koja vuče porijeklo od asirskog naziva za otok Cipar, gdje je nađen samородni bakar.

Bakar se je u početku vjerojatno proizvodio iz samородnog bakra, a kada ga je ponestalo, koristile su se bogate, ručno odabrane oksidne rude. Rude su se stavljale na ognjišta s užarenim drvenim ugljenom, a dobiveni produkt morao se još kovati.

Vremenom su se ta ognjišta počela obzidavati, prvo kamenom a kasnije vatrostralnom opekom, te su tako nastale šahtne peći. U njima je ruda redukcijski taljena s drvenim ugljenom. Zidovi tih prvih šahtnih peći bili su slabe kvalitete, ali ugradnjom hladnjaka, te mane su odstranjene.

Bakar je crveni, sjajni metal, istežljiv, s velikom električnom i toplinskom vodljivošću. On i njegovi spojevi su nemagnetični i nema alotropskih modifikacija. Na zraku se prekriva slojem baznih soli (hidroksikarbonata, hidroksisulfata, hidroksiklorida), koje ga štite od dalje korozije. Otapa se u kiselinama i amonijaku. Točka taljenja bakra je  $1084,62^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $2562^{\circ}\text{C}$ , a gustoća  $8,96 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Bakar se primjenjuje zbog slijedećih osobina:

- velike električne vodljivosti (odmah iza srebra)
- dobre toplinske vodljivosti
- velike otpornosti prema koroziji
- stvaranja mesinga (legura sa cinkom)
- stvaranja bronce (legura s kositrom)
- visoke vrijednosti otpada (recikliranje)

Bakar i njegove legure dobro se lijevaju, lako obrađuju na toplo i hladno (proizvode se limovi, trake, cijevi, šipke, profili, žice i razni odljevci). Podjela bakra i njegovih legura radi se obično prema kemijskom sastavu, a jedna od podjela može biti:

1. Tehnički bakar, mora sadržati minimum 99,5% Cu. Vrste su: katodni s 99,9% Cu, niskovodljivi elektrolitički bakar, visokovodljivi dezoksidirani bakar, visokovodljivi bakar bez kisika.

2. Bakar s manjim dodacima, mora sadržati >98% Cu, a kvalitetu poboljšavaju dodaci drugih elemenata (0,1-2%): Ag, Cd, Te, Be, Si, Sn, Ni, Mg. Među tim legurama postoji još podjela prema karakteristikama i specijalnim namjenama na: Ag-bakar (do 0,1% . Ag), Cd-bakar (0,1-1%), Cr-bakar, Te-bakar, Be-bakar...
3. Mesinzi, legure Cu-Zn (najčešće primjenjivane legure). Mesinzi se dijele na čiste mesinge i mesinge s dodacima. Čisti mesinzi su:  $\alpha$  mesing s do 36% Zn,  $\alpha$ - $\beta$  mesing s do 45% Zn i  $\beta$  mesing s do 50% Zn. Iznad 50% Zn javlja se krta  $\gamma$  faza, te su takvi mesinzi neupotrebljivi. Ako mesing sadrži > 72% Cu, naziva se *tombak*; crveni s 90% Cu i 10% Zn, te zeleni s 85% Cu i 15% Zn. Mesinzi s više od 85% Cu su otporni prema koroziji. Mesinzi s dodacima sadrže najčešće: Pb, Sn, Al, Fe, Mn, koji im daju određene karakteristike.
4. Kositrena bronca, obično sadrži 4-10% Sn (bolja mehanička svojstva od mesinga). Valjačka bronca sadrži do 6% Sn, fosforna do 9% Sn ( ne sadrži fosfor, nego se on samo primjenjuje kao dezoksidacijsko sredstvo), bronca za lijevanje sa cinkom i olovom, bronca za zvona s 20% Sn i zrcalni metal – speculum s 30-40% Sn.
5. Aluminijska bronca, ustvari ne sadrži kositar, ali se naziva broncom zbog lijepe brončane boje. Primjenjuje se u bižuteriji, za novac, limove, cijevi.
6. Legure bakra i nikla, *kunial* (s Al), *ambrac* (sa Zn), *novo srebro* (Cu-Ni-Zn). U elektrotehnici se za trake i žice primjenjuje *cunife* (60% Cu, 20% Ni, 20% Fe) i *cunico* (50% Cu, 21% Ni i 49% Co).
7. Legure bakra i silicija, nazivaju se i *silicijeve bronce*, a primjenjuju se u kemijskoj industriji.
8. Legure bakra i mangana, s 10-25% Mn, čvrste su i tvrde.

## 2.1. RUDE BAKRA

Najvažnije su sulfidne rude. Bogatih ruda ima još u Americi (pred pedesetak godina bogatom se je smatrala ruda sa 6% bakra) i Kongu (sa čak 15% bakra). Razvojem flotacije danas se prerađuju i rude s manje od 0,2% bakra.

Najveća svjetska nalazišta su zapadne strane Andi i Kordiljera, a rudnik Čukikamata u Čileu je najveće svjetsko nalazište. Poznata su i nalazišta u Boliviji, Peruu, Meksiku, Montani, Arizoni, Utahu, Nevadi, New Mexico, Britanskoj Kolumbiji i Aljasci. Na istočnoj obali Amerike nalazišta su Lakedistrict (USA), Sudberry u Ontariju, te Noranda u Quebecu.

Najbogatije rude su u Africi. U Europi najveća nalazišta su u Španjolskoj (Rio Tinto), Poljskoj i Srbiji (Bor i Majdanpek uz Veliki Krivelj, koji je proradio 1983.). Velikih nalazišta bakra ima i Australija. Najveći svjetski proizvođači bakra su: Čile (40%), Kanada (29%), Peru (8%), Zambija (7%) i Kongo (7%).

Poznate rude bakra su:

Vrsta rude	Ime	Formula	%Cu
<b>Sulfidi</b>	halkopirit	$\text{CuFeS}_2$	34,5
	bornit	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63,3
	kovelin	$\text{CuS}$	66,4
	halkozin	$\text{Cu}_2\text{S}$	79,8
<b>Sulfoarsenati</b>	energit	$3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$	48,3
	tenantit	$4\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$	57,3
<b>Sulfati</b>	halkantit	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	24,5
	brohantiti	$\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56,0
<b>Sulfoantimonati</b>	tetraedrit	$3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$	52,1
<b>Oksidi</b>	melakonit	$\text{CuO}$	79,8
	kuprit	$\text{Cu}_2\text{O}$	88,8
<b>Silikati</b>	hrizokola	$\text{CuSiO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	35,0
<b>Karbonati</b>	malahit	$\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$	57,2
	azurit	$2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$	55,3
<b>Samorodni bakar</b>		$\text{Cu}$	

Za preradu ruda bakra primjenjuje se tri vrste postupaka:

- **Suhi ili pirometalurški** (za bogate i srednje bogate rude)

- **Mokri ili hidrometalurški** (za siromašne rude)
- **Elektrometalurški** (ako ima jeftine električne energije, uz napomenu da se elektroliza redovito primjenjuje za rafinaciju)

## **2.2. PIROMETALURŠKI POSTUPCI DOBIVANJA BAKRA**

Nakon dobivanja koncentrata s 20-30% Cu (najbolje flotacijom) dolaze slijedeće pirometalurške stepenice rada:

- Mehanička priprema zasipa
- Metalurška priprema zasipa (sušenje i prženje, koje ne mora biti nužno).
- Taljenje na bakrenac
- Konvertiranje na sirovi ili blister bakar
- Rafinacija sirovog ili blister bakra:
  - plamena rafinacija
  - elektrolitička rafinacija.

### **2.2.1. Mehanička priprema zasipa**

Pripremu čine miješanje koncentrata, talitelja, međuprodukata – neće se obrađivati.

### **2.2.2. Metalurška priprema zasipa**

Ta faza obuhvaća sušenje i prženje

#### **2.2.2.1. Sušenje**

Ne treba biti posebna operacija nego se obično provodi u sklopu prženja. Sirovine s 5% vlage mogu se prerađivati direktno. Sušenjem, vlaga se odstranjuje na ispod 1%, ali problem pri tome je stvaranje leteće prašine.

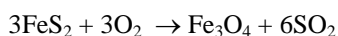
#### **2.2.2.2. Prženje**

Prženje sulfidnih koncentrata bakra provodi se u slijedećim agregatima:

- višetažnim pećima
- fluidizacijskom sloju
- sinter aparatima

U svim agregatima dolazi do istih kemijskih reakcija, a to je prvenstveno oksidacija dijela vezanog sumpora i njegovo odstranjivanje u obliku SO<sub>2</sub>.

Stabilnost sulfida bakra u sirovini za prženje je nešto veća od stabilnosti željeznog sulfida kao nečistoće, a afinitet kisika prema željezu je veći nego prema bakru. Zato će se koristan kisik najprije vezati sa željezom a tek onda s bakrom. Zbog toga će gotovo sav bakar ostati u pržencu kao sulfid, Cu<sub>2</sub>S, a oko polovice prisutnog željeza se oksidira, i taj željezni oksid, u slijedećoj operaciji taljenju, čini komponentu nastale oksidne troske.



### ***Višetažne peći***

Peć može biti raznih dimenzija (na primjer: promjer od oko 7 m, visina oko 12 m i 12 etaža). Na svakoj etaži nalaze se ručice za miješanje zasipa, koje se okreću brzinom 1,5 min<sup>-1</sup>. Potreban kisik za oksidaciju sulfida dolazi dijelom od zraka za hlađenje a dijelom od usisavanja zraka kroz vrata na donjoj etaži. U zasip za prženje mogu se umiješati i talitelji. Nastali plin s dosta prašine, odlazi u postrojenje za taloženje prašine, koja se zatim šalje u plamenu peć. Sadržaj sumpora u plinu, zbog relativno mnogo zraka, je samo 4,5-6,5% SO<sub>2</sub>, a to je donja granica da se može primijeniti za proizvodnju sulfatne kiseline. Peć je prikazana na slici 1.

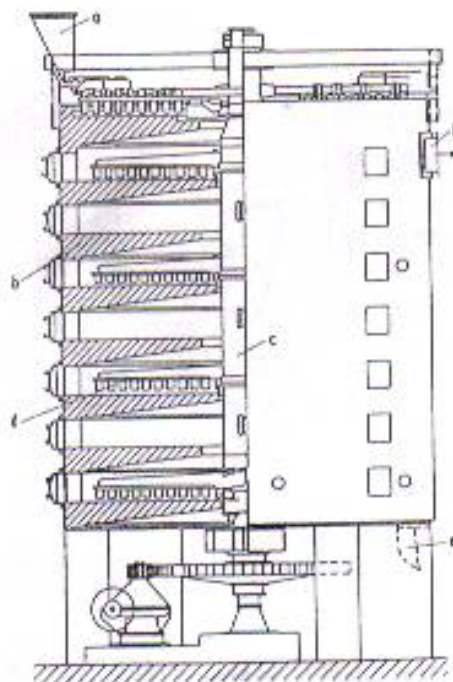
### ***Prženje u fluidizacijskom sloju***

Aparati za prženje u fluidizacijskom sloju imaju veliki kapacitet i može se reći da su zamijenili višetažne peći. Aparat ima čeličnu školjku visine oko 5 m, promjera oko 4 m, s konusnim vrhom i kompresorom. Kroz niz sapnica injektira se zrak pod tlakom od oko 30 kPa. Iskorištenje kisika je 100%. Mora se kontrolirati brzina punjenja zasipa, da se održi potrebnih 650<sup>0</sup> C. Čak do 85% prženog zasipa može izaći s plinovima, ali zato postoje ciklone gdje se on odvaja. Plin sadrži 10% SO<sub>2</sub> i odlazi u postrojenje za proizvodnju sulfatne kiseline.

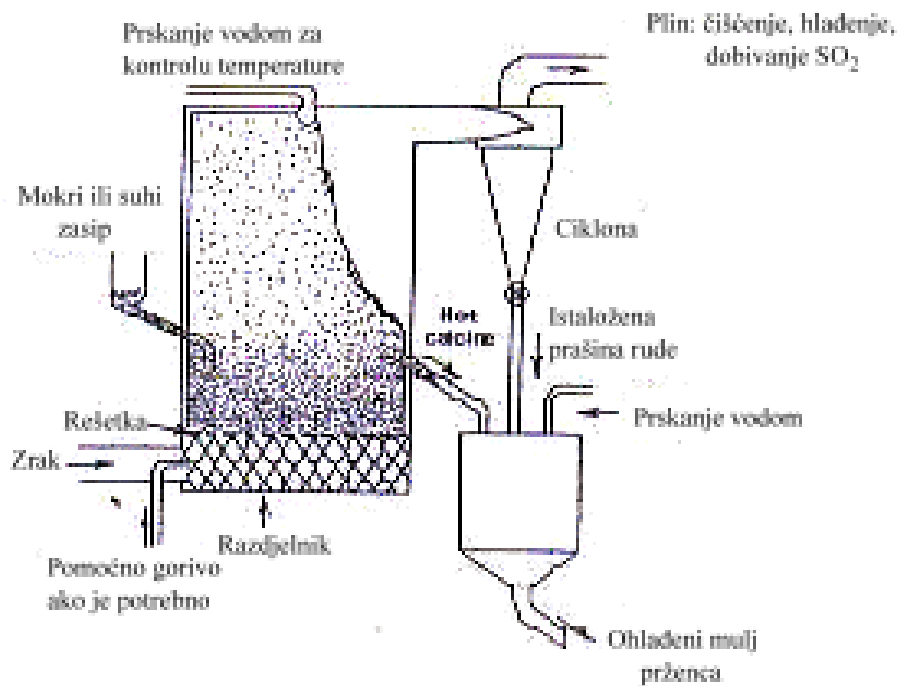
Peć za prženje u fluidizacijskom sloju prikazana je na slici 2.



- a – šaržiranje
- b – etaže
- c – osovina za okretanje ručica
- d – gumeni mješači s ručicama
- e – izlaz prženca
- f – izlaz plinova



Slika 1: Višetažna peć za prženje



Slika 2: Peć za prženje u fluidizacijskom sloju

### ***Sinter aparati***

Ta aparatura primjenju se za proizvodnju aglomeriranog prženog uloška za visoke peći (šahadne), ali kako se visoke peći sve manje primjenjuju, i taj način prženja je u opadanju.

Aparati rade na principu propuhivanja zraka odozgo na dolje. Sumpor u zasipu smanji se s 20% na 14%, a pošto se primjenjuju velike količine zraka, sadržaj sumpora u plinu je previše mali da bi se taj plin mogao koristiti za proizvodnju sulfatne kiseline

### **2.2.3. Taljenje na bakrenac**

Taljenje je proces koncentriranja, pri kojem se većina nečistoća iz zasipa odstranjuju u otpadni produkt trosku, koja se gravitacijski separira od težeg dijela, koji odlazi na dno i koji sadrži sve komponente željenog metala.

Zavisno o sastavu sirovine, talit se može prženi i neprženi koncentrat.

Postoji dva osnovna tipa taljenja:

- *redukcijsko taljenje, pri kojem se, reakcijom metalnog oksida i redukcijskog sredstva, dobiva nečisti metal i rastaljena troska,*
- *taljenje na bakrenac, kojim se stvara rastaljena smjesa metalnih sulfida i troska.*

Prvi način bio bi dobar i jednostavan za dobivanje bakra, kada bi na raspolaganju bilo dovoljno oksidnih ruda bakra.

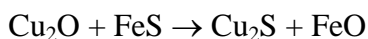
Pošto se 80% bakra dobiva iz sulfidnih sirovina, primjenjuje se ovaj drugi način taljenja, tzv. taljenje na bakrenac ili kamenac (mat).

To taljenje na bakrenac je ustvari koncentracijsko taljenje, pri čemu se bakar dobiva u obliku smjese sulfida bakra i sulfida željeza, a većina jalovine prelazi u trosku siromašnu bakrom.

Bakrenac ( $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$ ) je homogena smjesa bakra, nikla, željeza, kobalta i sumpora, s manjim količinama ostalih baznih i plemenitih metala. Bakar ima najveći afinitet prema sumporu od svih metala u tim zasipima, a  $\text{CuO}$  ima manju stabilnost od  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pa će se zato sav prisutni bakar vezati ne u oksid nego sa sumporom u stabilni oblik sulfida  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Količina željeza u bakrencu može se kontrolirati podešavanjem stupnja oksidacije pri prethodnoj operaciji prženju. Željezo oksidirano za vrijeme prženja otići će pri taljenju, u pećnu trosku, dok željezo koje zaostaje u pržencu kao sulfid, postat će uglavnom dio bakrenca, makar ga se dio i oksidira.

Što je u zasipu peći više sumpora od potrebne količine za vezanje s bakrom, niklom i kobaltom u bakrenac, taj suvišak će se vezati sa željezom, pa će bakrenac sadržavati više željeza i karakterizirat će se kao siromašniji bakrenac. Zato se, ako je potrebno, dio željeza oksidira i pri taljenju.

Svaka operacija taljenja ima svoj optimalno bogat bakrenac, a kako je taljenje proces koncentriranja i vezanja, taljenje će se provoditi dok se sve oksidirano željezo, nastalo još za vrijeme prženja, ne otroskovi uz prisutan SiO<sub>2</sub>. Samo mali postotak oksida bakra, stvorenog za vrijeme prženja, bit će gubitak u pećnoj troski. Gubitak oksida bakra je mali zbog toga što će taj oksid bakra (ima ga vrlo mali postotak) iz prženca, reagirati s neizreagiranim FeS, stvarajući sulfid bakra koji je komponenta bakrenca:



Bakrenac ipak sadrži samo 35-45% bakra. Glavni razlog da se ne ide na bogatiji bakrenac je taj što bi se tada stvaralo puno više troske u kojoj bi se gubilo puno više bakra. Također tako nastala mala količina bogatog bakrenca ne bi bila dobar kolektor plemenitih metala. Zatim bogati bakrenac nema dovoljno FeS, koji bi svojom oksidacijom u slijedećoj fazi rada, konvertiranju, dao dovoljno topline za odvijanje procesa.

Taljenje na bakrenac može se provesti u:

- *visokim pećima*
- *plamenim pećima*
- *elektropećima*
- *taljenjem u lebdećem stanju*
- *i novije, procesima kontinuiranog taljenja*

### **2.2.3.1. Visoke peći**

Visoke (šahadne) peći se sve manje primjenjuju, ali još uvijek ih nekoliko radi u Africi i Japanu. Zasip peći čini prženi koncentrat bakreni sulfid, željezni oksid, silikatni talitelj, povratni materijali (troska) i koks. Pri taljenju, željezni oksid, jalovina i silikatni talitelj stvaraju trosku, a smjesa metalnih sulfida stvara bakrenac.

Visoka ili šahdna peć ima pravokutni profil: visine 4-12 m, širine 1-1,3 m i dužine 4-26 m. Zasip se ubacuje odozgo, a na donjem dijelu su puhaljke za zrak i otvori za ispuštanje produkata taljenja. Temperatura u peći je 1325<sup>0</sup> C. Troska sadrži <0,3% bakra, 28-30% SiO<sub>2</sub>,

49-55% FeO, 2,5-7% CaO, a bakrenac ima slijedeći sastav: 38-45% Cu, 28-30% Fe i 26-28% S.

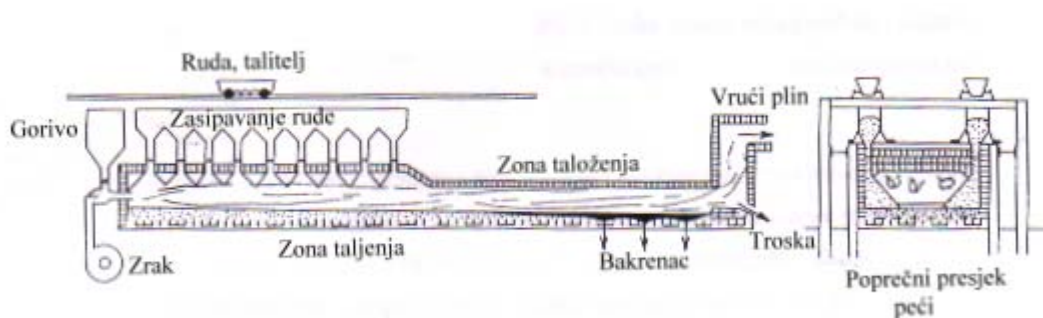
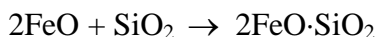
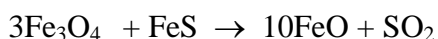
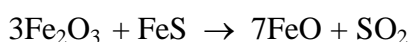
Za taljenje zasipa dodaje se do 10% koksa a dio topline dobiva se oksidacijom pirita.

### 2.2.3.2. Plamene peći

Veliko značenje dobivaju te peći uvođenjem flotacije. Peć je pravokutna a dužina je oko 4 puta veća od širine. Vatrostalni materijal peći mora biti otporan na visoku temperaturu, (do  $1600^{\circ}\text{C}$  u ložištu, a do  $1200^{\circ}\text{C}$  na izlazu plinova) i korozijsko djelovanje zasipa. Kao gorivo služe praškasti ugljen, tekuća goriva ili prirodni plin, koji se uvode u peć kroz niz gorionika na zadnjem dijelu peći.

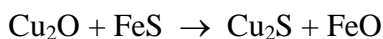
Zasip se sastoji iz vrućeg prženca, rastaljene konvertorske troske s dovoljno bakra, talitelja i drugih bakronosnih materijala (samotaljivih ruda, cementnog bakra, leteće prašine i drugih povratnih materijala).

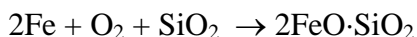
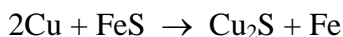
Za nastajanje kvalitetnog bakrenca nužne su reakcije otroskovljanja:



**Slika 3. Plamena peć za taljenje bakarnih ruda na bakrenac**

Oksidi bakra odnosno elementarni bakar koji su djelomično nastali pri procesu prženja, prevode se sada u sulfide;

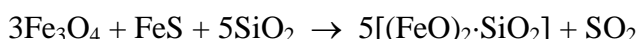
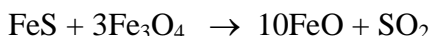




S plinovima iz peći gubi se dosta topline, te plinovi prolaze kroz bojlere i izmjenjivače da se iskoristi ta toplina. Također se iz plinova sakuplja i prašina. Zasipavanje je kroz otvore na krovu.

Za kvalitetno taljenje na bakrenac važna je također količina jalovine, veličina čestica te fizičke i kemijske karakteristike zasipa. Dobro je kada je zasip za peć topao i predgrijan, jer tada proces teče brže. Zasipavanjem vrućeg prženca taljenje je dvostruko bolje nego kod zasipavanja hladnog i vlažnog, a potreba za gorivom je za 43% manja. Iako kod hladnog i vlažnog zasipa troska sadrži 0,2% bakra a kod vrućeg dvostruko više, 0,4%, ipak se preporuča zasipavanje vrućeg prženca.

Glavni problem kod plamenih peći je stvaranje i naljepljivanje nastalog  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na pod peći. Naljepljeni sloj smanjuje volumen peći i usporava izlivanje, pa se ponekad peć mora zaustaviti. Magnetit se stvara na početku taljenja, odnosno nastaje oksidacijom FeS, te je u tim uvjetima magnetit stabilan oksid, a kako je kemijski dosta inertan, neće se vezati sa  $\text{SiO}_2$  u trosku, te ga je zato teško ukloniti iz peći. Može se odstraniti tako da se ostavi dovoljno FeS nakon prženja ili da se dodaje neprženi koncentrat s dosta FeS, da se  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reducira u FeO prema slijedećim jednadžbama:



Zato se konvertorsku trosku, koja sadrži dosta  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nastoji pročišćavati flotacijom, a ne ju reducirati u plamenoj peći.

Uz sve te mjere, uspije se ukloniti samo 60% magnetita. Od preostale količine, dio ga se otapa u troski (3-5%), dio u bakrencu (10-15%), a ostatak su naslage.

Troska plamenih peći ima više bakra od troske visokih peći a sastav joj je slijedeći: 0,3-0,4 % Cu, 35-50%  $\text{SiO}_2$ , 25-50% FeO, 4-8% CaO.

Intenzifikacija procesa taljenja u plamenim pećima postiže se upotrebom predgrijanog zraka, zraka obogaćenog kisikom, loženjem sa svoda peći i preradom konvertorske troske van peći.

Plamene peći imaju i svoje mane: veliku potrošnju goriva (12-15% pa i više, od težine šarže), mali specifični kapacitet taljenja (3-8,5 t/m<sup>2</sup>), gubitak sumpora koji zagađuje okolinu,

kampanja je do godinu dana, remont je težak, treba mnogo vatrostalnog materijala, malo je iskorištenje topline.

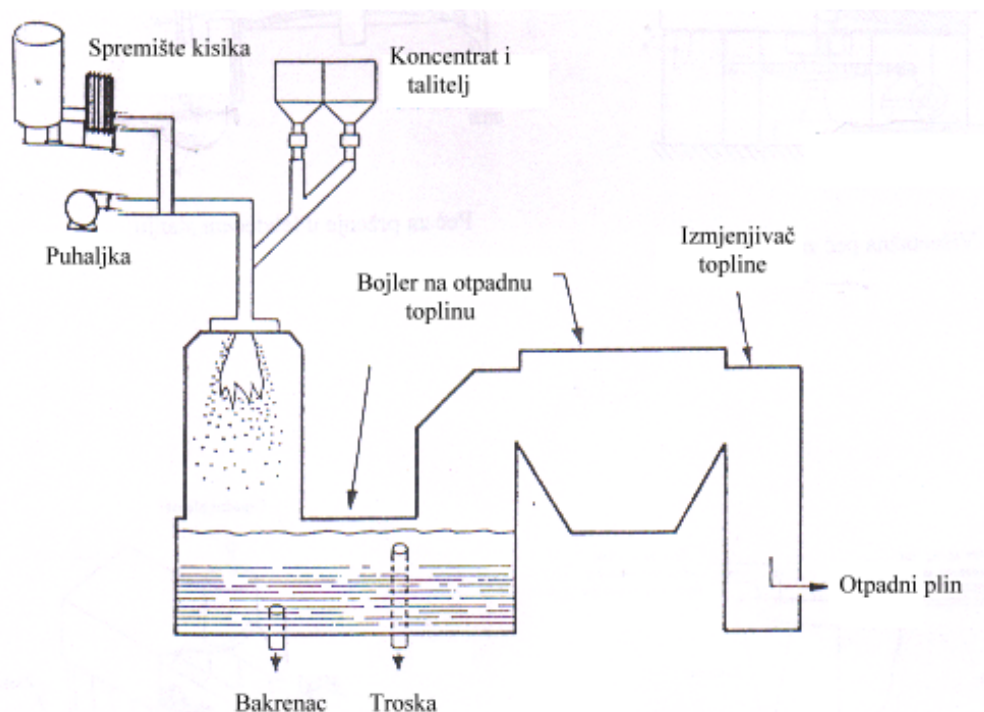
### 2.2.3.3. Elektropeći

Primjenjuju se tamo gdje je struja jeftinija. Kemizam procesa je isti kao kod taljenja u plamenim pećima. Proizvedeni bakrenac ima 40-50% bakra, a troska sadrži 0,3-0,5% bakra. Potrošnja energije je 580 kWh/t krutog zasipa. Temperatura izlaznih plinova je oko 700<sup>0</sup> C s oko 5% SO<sub>2</sub>.

### 2.2.3.4. Taljenje u lebdećem stanju

Zbog mana plamenih peći (malog specifičnog kapaciteta taljenja, velike potrošnje goriva, gubitka sumpora i zagađivanje okoliša), poslije drugog svjetskog rata procesi su se pokušavali usavršiti, a prve rezultate dali su slijedeći postupci:

**Finski** – (1949.) taljenje u lebdećem stanju s predgrijanim zrakom i zrakom obogaćenim kisikom

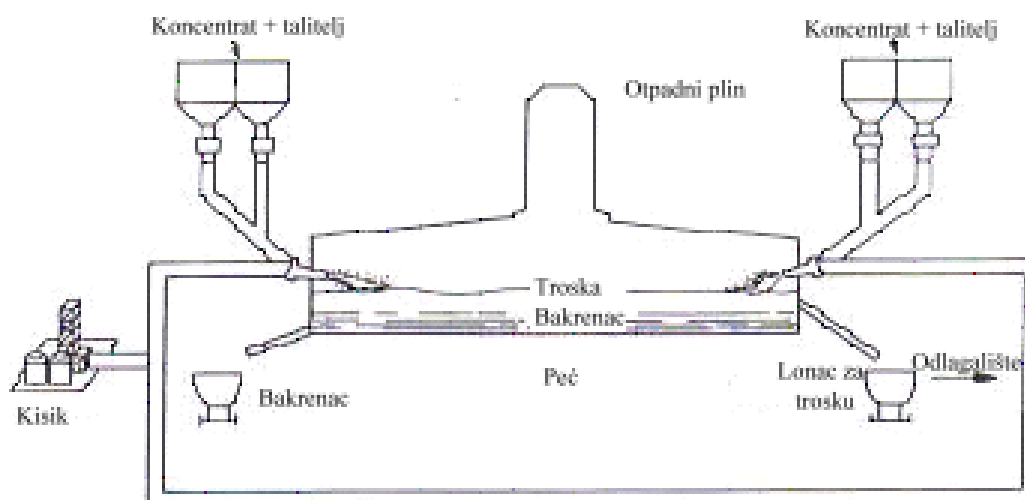


Slika 4. Finski postupak taljenja bakarnog koncentrata na bakrenac

Toplina se je regulirala sastavom koncentrata a manjak je nadoknađivan s predgrijanim zrakom ili još bolje predgrijanim zrakom obogaćenim kisikom. Kapacitet je učetverostručen a plin je sadržao do 20% SO<sub>2</sub>. Mana je bila potreba za čistim koncentratom.

**Kanadski** - taljenje s tehničkim kisikom. (95% autogen)

Kapacitet taljenja bio je 10-12 t/m<sup>2</sup> (plamena peć 3-8,5 t/m<sup>2</sup>). Plinova je bilo 10-25 puta manje ali su sadržali 80% SO<sub>2</sub>. Troska se morala dorađivati zbog suviše bakra u njoj. Velika je potreba za električnom energijom, pa se primjenjivao tamo gdje je ona jeftina.



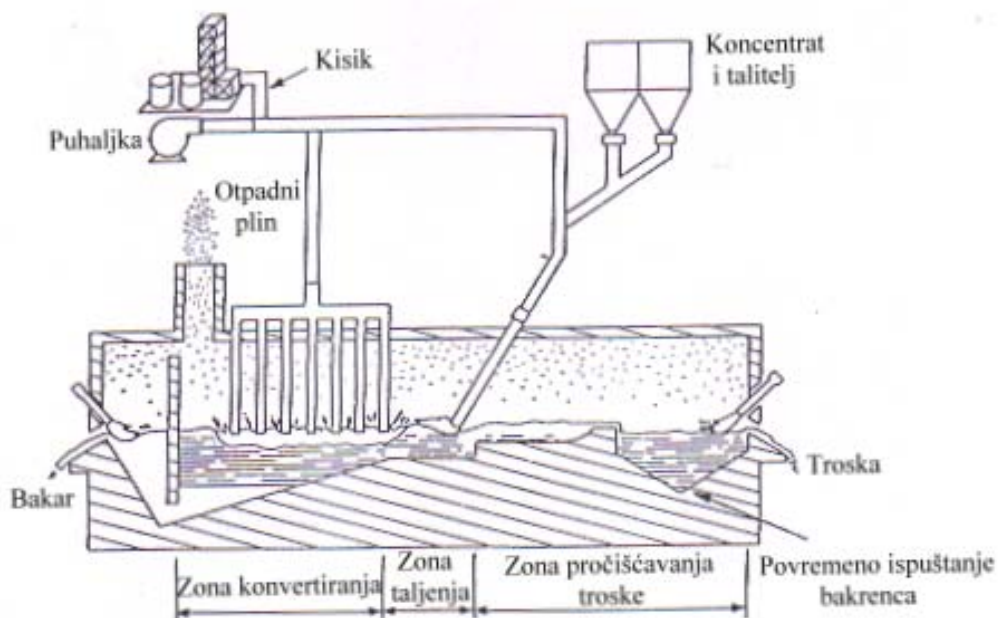
**Slika 5: Kanadski potupak za taljenje bakarnog koncentrata na bakrenac**

### 2.2.3.5. Kontinuirani procesi taljenja

To su najnoviji procesi kod kojih se je prženje, taljenje, konvertiranje i doradu troske, nastojalo provesti u jednom agregatu. Prednosti su: visoki specifični kapacitet taljenja, bakrenac bogat s bakrom, maksimalno iskorištenje topline, mogućnost korištenja SO<sub>2</sub> za proizvodnju sulfatne kiseline, visoki stupanj desulfuracije, automatizacija, troska ima dosta bakra pa se mora dorađivati.

Ima više procesa, od kojih su moguće karakterističniji:

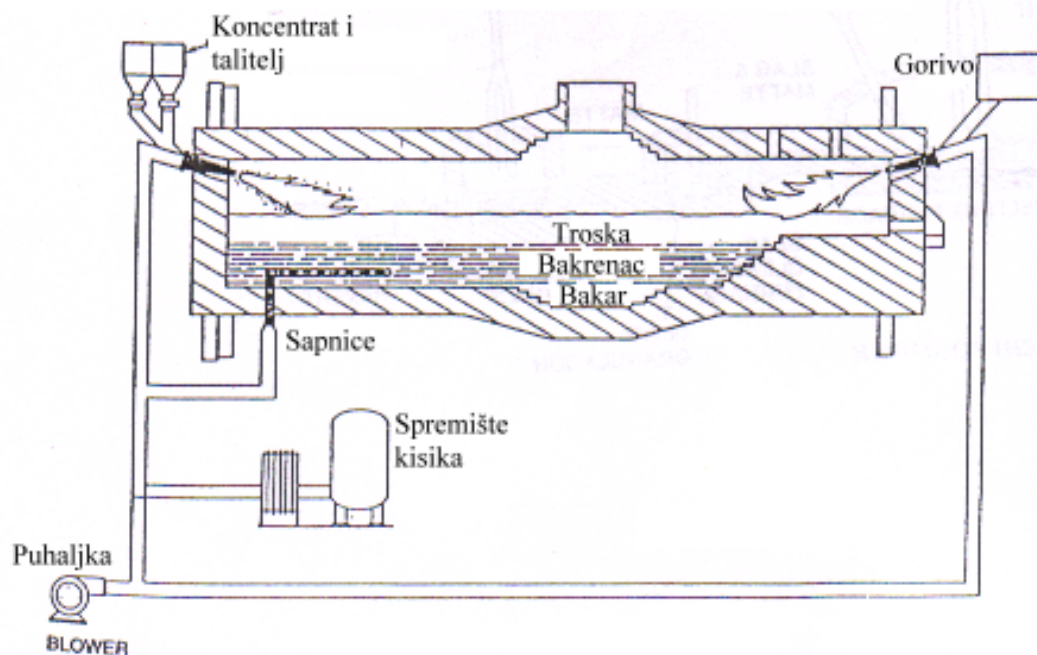
**WORCRA** (1968. Australija), gdje se u jednom agregatu odvija direktno taljenje, konvertiranje i pročišćavanje troske, a produkt je sirovi bakar. Goriva treba 50-60% manje nego kod plamenih peći, a investicije su 20-30% manje.



**Slika 6: Worcra, proces kontinuiranog taljenja**

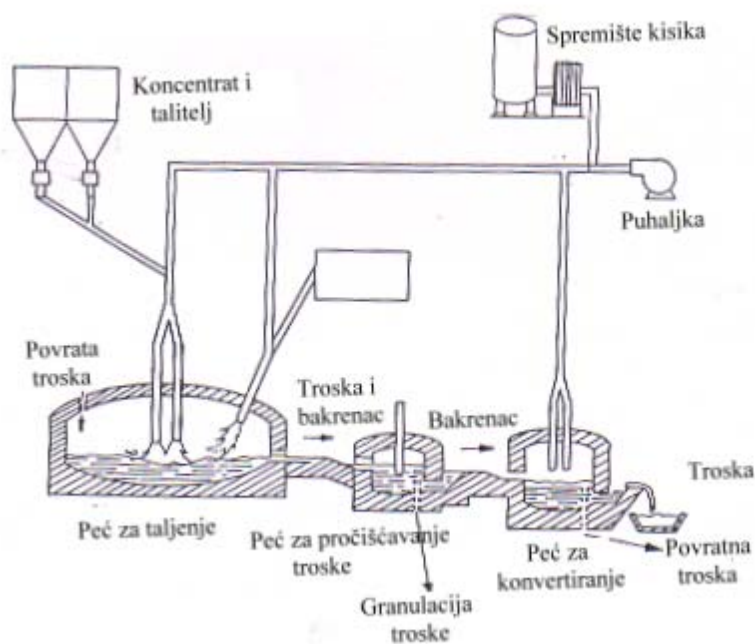
**NORANDA** (1973. Kanada), gdje se također u jednom agregatu odvija taljenje, konvertiranje i pročišćavanje troske. Smanjila se je potrošnja goriva a  $\text{SO}_2$  se može koristiti za proizvodnju sulfatne kiseline.





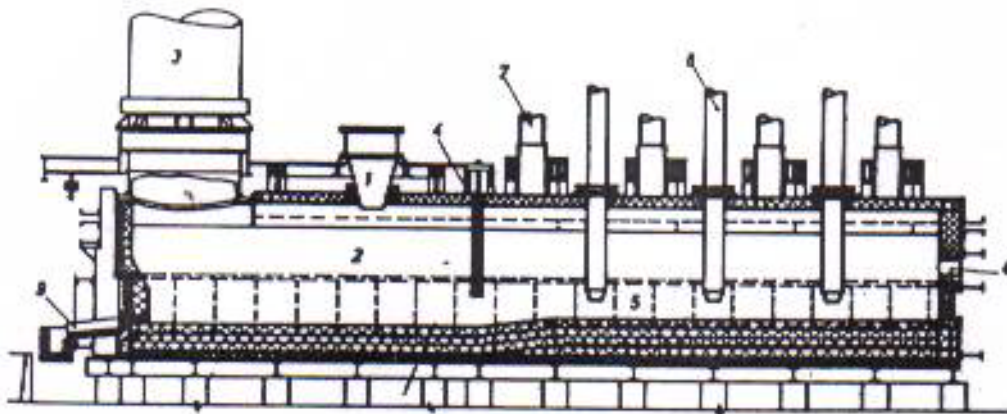
Slika 7: Noranda, proces kontinuiranog taljenja

**MITSUBISHI** (1974. Japan), gdje kontinuirano rade tri peći u nizu. Rade sa zrakom obogaćenim s 25% kisika, sumpor se koristi za dobivanje sulfatne kiseline, a investicije su za 70% manje od investicija za plamenu peć. Prva peć tali koncentrat, druga pročišćava trosku a u trećoj se provodi konvertiranje i dobiva sirovi blister bakar (slika 8).



Slika 8: Mitsubishi, proces kontinuiranog taljenja

**KIVCET** (1964. poluindustrijski a od 1974. industrijski, Rusija). U jednom agregatu provodi se prženje, taljenje i dorada troske. Mogu se prerađivati bakarno-cinkove rude. Kao produkt dobiva se bakrenac (ne sirovi bakar) i cink. Plinovi s do 85% SO<sub>2</sub> koriste se za proizvodnju sulfatne kiseline.



- |  |                                 |
|--|---------------------------------|
| 1 – Ciklona za taljenje                | 6 – Otpadni plin iz peći        |
| 2 – Plamena peć (komora za separaciju) | 7 – Ubacivanje reducensa        |
| 3 – Otpadni plin iz ciklone            | 8 – Elektrootporno zagrijavanje |
| 4 – Razdjelni zid                      | 9 – Otvor za vađenje bakrenca   |
| 5 – Redukcijska peć za taloženje       |                                 |

**Slika 9: Kivcet, proces kontinuiranog taljenja**

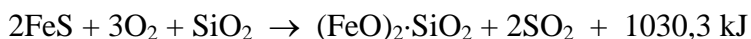
#### **2.2.4. Konvertiranje bakrenca na sirovi ili blister bakar**

Konvertiranje je prerada bakrenca na sirovi ili blister bakar. Tim procesom uklanjaju se željezo, sumpor i ostale primjese iz bakrenca, osim plemenitih metala koji se koncentriraju u sirovom bakru. Toplina za proces dobiva se od polaznog toplog bakrenca i egzotermnih reakcija. Proces se provodi u dva perioda.

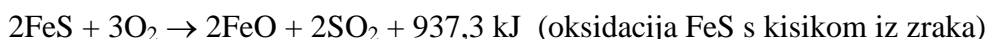
##### **2.2.4.1. Prvi period**

U tom periodu oksidira se sumpor iz FeS u SO<sub>2</sub>, a željezo u željezne okside, koji s ubačenim SiO<sub>2</sub> stvaraju u trosku.

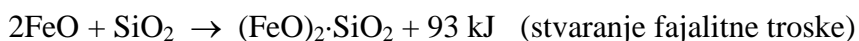
Proces se sastoji u propuhivanju zraka kroz rastaljeni bakrenac, pa je osnovna reakcija prvog perioda:



Ova reakcija oksidacije može se rastaviti na više reakcija koje se odvijaju paralelno, ali dvije su osnovne:



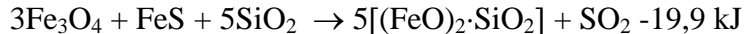
Ta reakcija je brža od ove druge reakcije, kojom se stvara troska:



Zbog brže prve reakcije, na početku procesa, kada još nije postignuta dovoljna temperatura, nastaje magnetit:



Ovom reakcijom stvaranja magnetita oslobađa se dodatna toplina, čime se temperatura procesa povisi iznad normalne temperature procesa od  $1230^0 \text{ C}$ , pa se troska stvara brže. Zbog više temperature nastali magnetit može se ukloniti s FeS i SiO<sub>2</sub> prema reakciji:



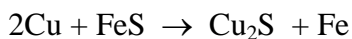
I dio Cu<sub>2</sub>S se također oksidira do Cu<sub>2</sub>O, ali će se odmah reducirat s prisutnim FeS, natrag u Cu<sub>2</sub>S:



U tom periodu nastaje također i nešto bakra prema reakciji:



ali tako nastali bakar ne može opstati, nego reagira s prisutnim FeS uz nastajanje Cu<sub>2</sub>S:



što ukazuje da u zasipu ne može biti ni bakrenog oksida ni bakra, dok ima prisutnog neizreagiranog FeS (zato i postoje dva perioda: u prvom se uklanjaju željezo i sumpor a u drugom nastaje bakar).

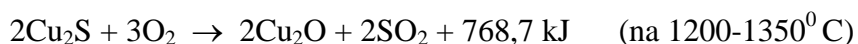
Dobiveno je i nešto željeza, koje će se oksidirati sa zrakom u FeO.

Prvi period traje 5 do 29 sati (zbog manjka kisika u šarži), troska se povremeno izljeva i na kraju u konvertoru ostaje čisti Cu<sub>2</sub>S ili *bijeli mat*.

Troska I. perioda ima slijedeći sastav: 50-60% FeO, 25-30% SiO<sub>2</sub>, 2-3% CaO, 2-5% Cu.

### 2.2.4.2. Drugi period

To je prerada bijelog bakrenca na blister bakar. U ovom periodu ne treba dodavati SiO<sub>2</sub>, nego se zasip samo propuhuje. Paralelno se odvijaju reakcije:



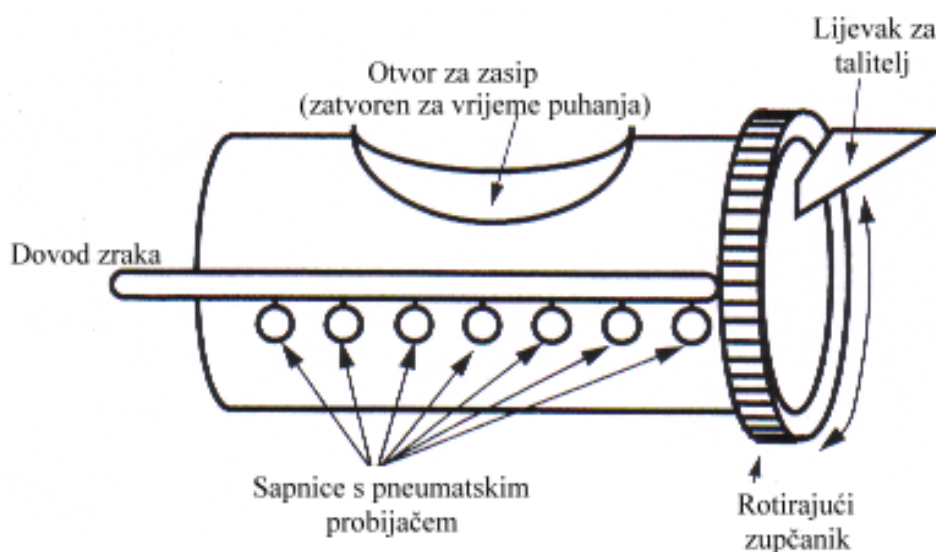
a nastali Cu<sub>2</sub>O reagira s neizreagiranim Cu<sub>2</sub>S:



i to je glavna reakcija konvertiranja, vrlo je brza a tlak nastalog SO<sub>2</sub> viši je od 780 kPa. Kraj perioda određuje se prema boji uzorka, koji se uzima kroz sapnice, polije vodom i promatra njegov izgled. Boja mora biti zlatno crvena.

Konvertiranje se provodi u različitim vrstama konvertora od kojih je najpoznatiji Peirce Smithov (slika 10). Učinak je povećan propuhivanjem bakrenca sa zrakom obogaćenim kisikom. Za vrijeme procesa zrak se injektira kroz sapnice, a otpadni plinovi se sakupljaju iznad otvora za zasipavanje. Sapnice su opremljene s pneumatskim probijačima, da se polomi troska ili drugi materijali koji su se tu skrutnuli.

Čistoća blister bakra je 98-99,5% Cu. Dobivena troska i prašina idu natrag na pretapanje ili pročišćavanje.



**Slika 10: Peirce-Smithov konvertor**

## 2.2.5. Rafinacija blister bakra

Postoje dvije vrste rafinacije:

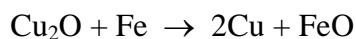
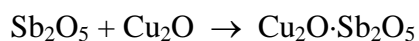
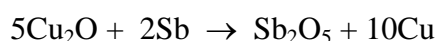
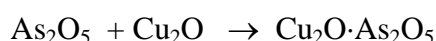
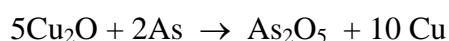
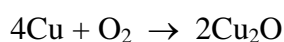
- plamena
- elektrolitička (samo njome mogu se dobiti plemeniti metali).

### 2.2.5.1. Plamena rafinacija

Provodi se na račun manjeg afiniteta bakra prema kisiku nego što ga imaju prisutne nečistoće. Proces je bio u plamenim pećima a sada u šahtnim ili rotacijskim, a odvija se u dva stupnja: oksidaciju ili uzburkavanja i polanje.

#### *Oksidacija ili uzburkavanje*

Zrak se upuhuje u rastaljeni sirovi bakar (98-99,5% čistoće) kroz čeličnu cijev, pod tlakom od 55 do 69 kPa. Time se zasip miješa i bakar intenzivnije izlaže oksidaciji uz stvaranje  $\text{Cu}_2\text{O}$  (bakar(I)-oksida). Bez obzira na manji afinitet bakra prema kisiku, nego što ga imaju prisutne nečistoće, ali zbog velike mase, ipak će se prvo oksidirati bakar u  $\text{Cu}_2\text{O}$ , koji je tada nositelj kisika za oksidaciju prisutnih nečistoća. Taj period naziva se «kuhanje». Stvoreni  $\text{Cu}_2\text{O}$  otapa se u metalnoj kupci, zasićuje ju kisikom i oksidira niz prisutnih nečistoća, čiji oksidi zbog male topivosti u rastaljenom bakru isplivaju na površinu kao troska:

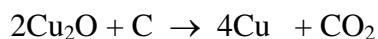
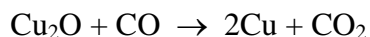
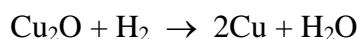


Željezo, sumpor, cink, olovo i kositar uklanjaju se potpuno, a nikal, arsen, antimon i bizmut djelomično radi ograničene oksidacije (arsen se zbog velike štetnosti na električnu vodljivost, uklanja još dodatkom sode, što nije uvijek preporučljivo, zbog nagrivanja žiđa).

Na kraju tog stupnja, metal sadrži oko 6-10%  $\text{Cu}_2\text{O}$  (to je oko 0,9% kisika) (topljivost  $\text{Cu}_2\text{O}$  u bakru zavisna je o temperaturi), i takav bakar naziva se «zasićeni bakar».

### ***Polanje***

Polanje je redukcija prisutnog  $\text{Cu}_2\text{O}$ , koja se provodi s motkama (polama) bukve ili johe, koje se uranjaju u talinu. Pri tome dolazi do suhe destilacije drveta i razvijanja plinova. Nastali  $\text{H}_2$ , C i CO služe za redukciju, a  $\text{CH}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}$  miješaju šaržu.



Kraj polanja određuje se također po boji uzetog uzorka, koji mora biti crven s metalnim sjajem i lijepim sjajnim kristalima.

Temperatura u peći je do  $1200^0\text{ C}$ . Polanje se provodi do trenutka kada bakar sadrži još 0,2-0,5% kisika. Sav kisik ne smije se odstraniti jer bi tada došlo do otapanja drugih nečistoća u bakru. Najveći problem kao nečistoća stvarao bi vodik. To je zbog toga što pri skrućivanju opada topljivost vodika u bakru, pa se tada vodik izdvaja stvarajući mjehuriće u skrutnutom bakru i smanjuje mu gustoću. Za takav bakar se kaže da je prepolan, a to se događa već kod 0,00001% otopljenog vodika. To je razlog zašto u rastaljenoj kupci uvijek mora ostati nešto  $\text{Cu}_2\text{O}$ : tada će se prisutan vodik trošiti na njegovu redukciju.

Novije se umjesto drveta dodaju ugljikovodici (tekući ili plinoviti), čime se bolje kontrolira proces. Ugljikovodici se primjenjuju kod rotacijskih peći a drvo kod šahtnih. Radi usporedbe za istu količinu bakra potrebno je 5-7 kg plina ili tekućeg ugljikovodika, a 20 kg drva.

### **2.2.5.2. Elektrolitička rafinacija**

Na elektrolitičku rafinaciju dolaze anode izlivene iz bakra koji je prošao plamenu rafinaciju, odnosno bakar u kojem su prisutni plemeniti metali a koji se mogu izdvojiti jedino na taj način. Znači da je cilj dobivanje čistog bakra i anodnog mulja s plemenitim metalima.

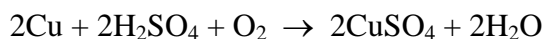
Kao elektrolit primjenjuje se sulfatna kiselina i bakar(II)-sulfat pentahidrat  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Anode su iz bakra kojeg treba rafinirati a katode su tanki limovi katodnog bakra. Uslijed djelovanja istosmjerne struje na anodi dolazi do otapanja anodnog bakra:



a na katodi se izdvaja bakar, prema suprotnoj reakciji:

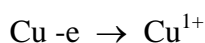


Pošto su procesi na anodi i katodi isti ali suprotnog smjera, znači da kada bi anoda bila čista, s anode bi se otopila ista količina iona koja bi se istaložila na katodi, pa bi sastav elektrolita ostao nepromijenjen. U praksi to nije tako, nego se s anode otopi uvijek nešto više bakra nego što se istaloži na katodi. Razlog je kemijsko otapanje anodnog bakra s kisikom iz zraka:

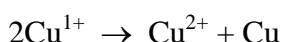


Da bi se smanjila ta reakcije, elektrolit se mora miješati. Cirkulacija je oko  $0,02 \text{ m}^3/\text{min}$ , što znači da se za 5 sati promjeni sav elektrolit u ćeliji, čime se održava nivo bakra u elektrolitu i odstranjuju nečistoće (elektrolit odlazi na pročišćavanje).

Uzrok povećanja sadržaja bakra u elektrolitu može biti i otapanje jednovalentnog bakra s anode:



koji je nestabilan i prelazi u  $\text{Cu}^{2+}$  i Cu prah:



Prah se taloži na dno. Srećom ta reakcija je spora.

Pošto su reakcije na anodi i katodi iste a suprotnog smjera, za odvijanje elektrolize dovoljan je napon od samo nekoliko desetinki volta ( $0,2-0,4 \text{ V}$ ), koji uglavnom služi za savladavanje otpora elektrolita. Zato je i utrošak energije mali i iznosi  $230-250 \text{ kWh/t Cu}$ .

Nečistoće s anoda ponašaju se pri elektrolizi različito.

Metali s elektronegativnijim potencijalom izdvajanja (topivi) od bakra ( $+0,34 \text{ V}$ ), znači neplemenitiji od bakra, gotovo potpuno prelaze u otopinu. To su Ni ( $-0,24 \text{ V}$ ), Co ( $-0,28 \text{ V}$ ), Fe ( $-0,44 \text{ V}$ ) i Zn ( $-0,76 \text{ V}$ ).

Elektropozitivniji metali od bakra (netopivi), Au ( $+1,51 \text{ V}$ ) i Ag ( $+0,80 \text{ V}$ ), potpuno prelaze u anodni mulj. U mulj prelaze i metali koji nisu elektropozitivniji ali se otapaju u sulfatnoj kiselini (olovo, kositar - u obliku teško topljivih spojeva  $\text{PbSO}_4$  i  $\text{Sn(OH)}_2$ ), te plemenitiji selen i telur koji uz sumpor prelaze u talog u obliku spojeva s bakrom ( $\text{Cu}_2\text{R}$ ).

Elementi sa sličnim potencijalom izdvajanja bakru, kao što su As ( $+0,30 \text{ V}$ ), Sb ( $+0,10 \text{ V}$ ) i Bi ( $+0,20 \text{ V}$ ), su najštetniji, jer djelomično prelaze u anodni mulj a djelomično u elektrolit, i mogu se izdvojiti na katodi s bakrom.

Elektrolit sadrži oko  $150-200 \text{ g/dm}^3$  sulfatne kiseline i oko  $40-50 \text{ g/dm}^3$  bakar(II)-sulfata. Od njega se zahtjeva da ima dobru električnu vodljivost, da je jeftin, neotrovan i lak za rukovanje.

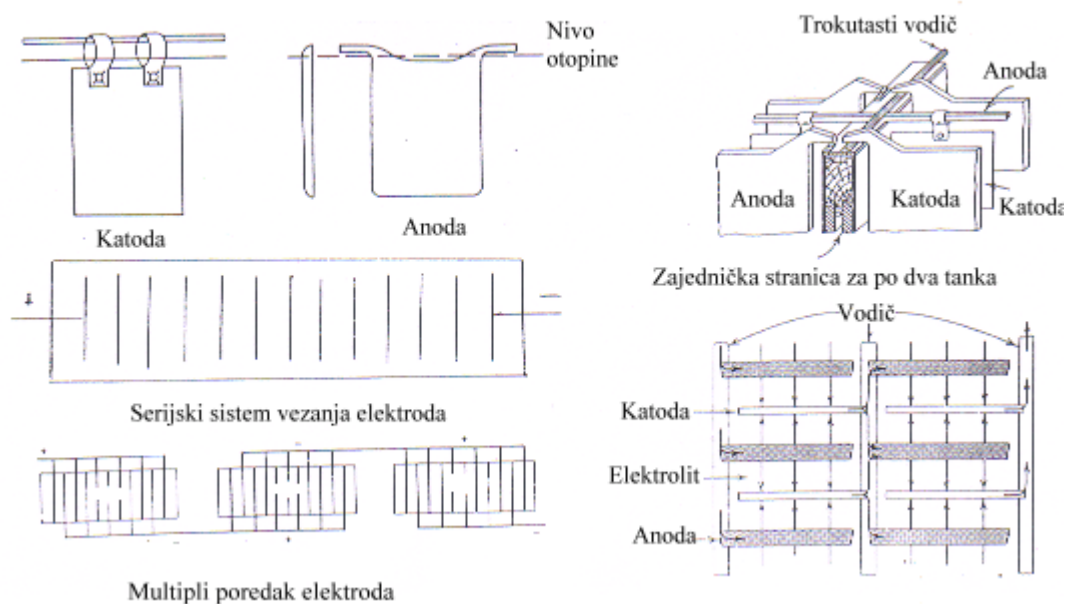
Zbog spomenutih reakcija sastav elektrolita se mijenja. Promjena sastava može ići do određene dozvoljene koncentracije prisutnih nečistoća, a onda se elektrolit šalje na pročišćavanje, da bi se mogao ponovo primjenjivati. Arsen i nikal su ustvari jedini koji se otapaju u elektrolitu u većim količinama. Čistoća katodnog bakra je 99,97-99,99%.

Nastali anodni mulj (do 4,5 kg /t anoda) također se povremeno vadi i odvodi na preradu pri čemu se vade plemeniti metali, te selen i telur.

Elektroliza se provodi u **elektrolitičkim ćelijama**, koje su betonske i prevučene slojem olovnog lima ili plastike. U njima su naizmjenično smještene anode i katode. Ćelije su malo nagnute da bi elektrolit mogao cirkulirati. Po rubovima ćelija leže vodiči za dovod struje. Na dnu je otvor za ispuštanje anodnog mulja.

Dimenzije anoda su 0,70x0,45x0,075 m do 0,90x0,90x0,0375 m. Katode su limovi iz katodnog bakra debljine 1,56 mm te 0,025 do 0,05 m većih dimenzija od anoda.

Oblici anoda i katoda, te sistemi vezanja elektroda prikazani su na slici 11.



**Slika 11: Oblici anoda, katoda i sistemi vezanja elektroda**

U novije vrijeme uvedene su ćelije iz polimernog betona (umjesto betonskih ćelija prevučenih olovom, gumom ili plastikom) i katode iz nerđajućeg čelika.

Ćelije iz polimernog betona imaju slijedeće prednosti:



- otpornije su na koroziju
- tanje su i dozvoljavaju postavljanje više anoda i katoda po ćeliji
- nema održavanja i popravljanja ćelija
- pri izradi u njima se mogu uliti dodatne pomoćne opreme (kao držači, razdjelnici za elektrolit i sl.).

Katode iz nerđajućeg čelika imaju također prednost pred katodama iz katodnog bakra. Na njima se 7-10 dana taloži bakar. Zatim se skidaju i zamjenjuju novim. Izvađene katode se prskaju vrućom vodom a nakupljeni bakar se skida strojno. Takav bakar može ići direktno na tržište ili se pretaljuje i lijeva. Katode se tada pažljivo peru i vraćaju u ćelije. Katode su debele 3 mm, napravljene iz nerđajućeg čelika 316L. Rubovi katoda su obloženi polimerom, pa se bakar taloži na takve katode kao ploča, a ne oko cijele katode.

## **2.3. HIDROMETALURŠKI POSTUPCI DOBIVANJA BAKRA**

Za preradu najsiromašnijih oksidnih i mješovitih ruda bakra, te otpadnih otopina i rudničkih voda primjenjuju se hidrometalurški postupci. Priprema sirovina, kao što su sušenje i prženje, nije uvijek potrebna. Postupak se sastoji u izluživanju bakra iz određenih sirovina s pogodnim otapalom, te njegovim vađenju iz dobivenih otopina.

Hidrometalurški postupci imaju prednost jer jalovina ostaje neizreagirana (ne treba se prevoditi s taliteljima u trosku), niske su temperature za odvijanje procesa, jeftino rukovanje s cijevima i pumpama za transport materijala. Mane su što se sulfidne rude teško izlužuju, zatim postoji korozivno djelovanje, teško se odvaja jalovina od otopine, nema odgovarajućih materijala za elektrode, skupa je struja.

### **2.3.1. Otapala za izluživanje**

Otapalo treba biti jeftino, selektivno i lako se regenerirati.

Najčešće se primjenjuju:

-sulfatna kiselina

-željezo(III)-sulfat,  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ , željezo(III)-sulfat + sulfatna kiselina

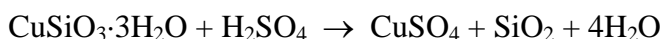
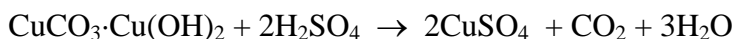
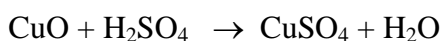
-amonijak i amonijev karbonat

Ostala otapala kao  $\text{SO}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  su preskupa i rijetko se upotrebljavaju.

Treba spomenuti i izluživanje pomoću mikroorganizama (bakterija), koje se primjenjuje pri izluživanju sulfidnih ruda. Izluživanje je do 1.000.000 sporije nego u prisustvu bakterija. Određene vrste bakterija proizvode enzime, koji onda imaju katalizirajuće djelovanje.

### 2.3.1.1. Sulfatna kiselina

Najjeftinije sredstvo za izluživanje, otapa uglavnom oksidne rude, te silikatne i karbonatne, ali i dosta nečistoća.

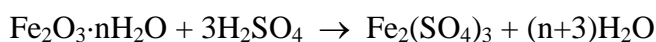


Jalovina treba biti silikatna, jer bi vapnenac kao jalovina reagirao s kiselinom i stvarao gips:

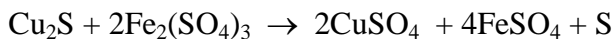
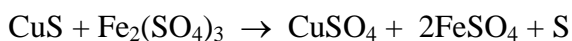


### 2.3.1.2. Željezo(III)-sulfat + sulfatna kiselina

U jalovini ne smije biti previše željeza jer se otapa u kiselini:

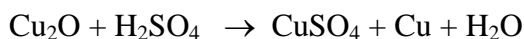


Prisutni  $\text{Fe}^{3+}$  ion pomaže pri izluživanju ako se bakar nalazi u sulfidnom obliku, pa se željezo(III)-sulfat dodaje kao oksidans. Sulfidi bakra, koji inače sporo reagiraju s kiselinama mogu se uz željezo(III)-sulfat otapati:



Nastali sumpor ostaje u ostatku izluživanja.

Uz pomoć  $\text{Fe}^{3+}$  u otopinu se potpuno može prevesti i kuprit,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , koji se inače bez njega izlužuje samo djelomično, jer se jedan atom bakra izdvaja kao elementaran, kako je prikazano jednadžbom:

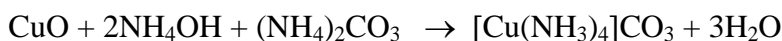


Zato se sulfidni minerali prije izluživanja kiselinom sulfatizirajuće prže.

Međutim prisustvo  $\text{Fe}^{3+}$  iona jako smeta pri elektrolizi jer otapa elektrolitički bakar.

### 2.3.1.3. Amonijak i amonijev karbonat

Neki minerali bakra stvaraju s otopinom amonijaka i amonijevog karbonata lako topive kompleksne soli. To su obično siromašne oksidne rude s primjesama koje bi se inače otapale u kiselinu:



Problem tog izluživanja je potreba za hermetički zatvorenim agregatima, pa su cijene procesa više, iako nema reakcija s vapnencom i mineralima željeza.

## 2.3.2. Izdvajanje bakra iz luga

Poslije izluživanja bakar se taloži iz dobivenog luga na jedan od načina:

- Elektrolizom - s netopivim anodama
- Cementacijom - s metalnim željezom
- Sumporovodikom
- Destilacijom - zagrijavanjem
- Ekstrakcijom otapalima

### 2.3.2.1. Elektroliza

To je elektroliza s netopivim anodama, koje se ne otapaju u sulfatnoj kiselini. Anode mogu biti napravljene iz olova s malo antimona, iz magnetita, silicijevog olova, ferosilicija, titana, makar još uvijek nisu pronađeni zadovoljavajući materijali. Novije anode su napravljene iz hladno valjanje legure Pb-Sn-Ca (98,4% Pb, 1,5% Sn – sprječava koroziju i poboljšava vodljivost korozijskog sloja i 0,1% Ca ojačava hladno valjanje), ili su kao sendvič iz iridija, titana i olova (jako su skupe).

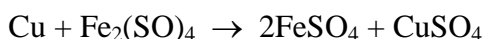
Na katodi (nerđajući čelik ili katodni bakar) dolazi do taloženja bakra kao kod elektrolitičke rafinacije, a na anodi dolazi do razelektriziranja aniona. U otopini se nalaze slijedeći anioni,  $\text{OH}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ .  $\text{OH}^-$  ioni razlažu se kod napona od 1,7 V, a  $\text{SO}_4^{2-}$  kod 3 V, a kako se elektroliza

provodi kod 2,4 V, na anodi će se razelektrozirati samo OH<sup>-</sup> ioni, te se ukupan proces elektrolize bakra (iz otopine) s netopivim anodama može prikazati slijedećom jednadžbom:



Električna struja ovdje razlaže bakreni sulfat i vodu uz izdvajanje bakra na katodi, kisika na anodi i povećava koncentraciju sulfatne kiseline. Zato je potrebno 8-10 puta više struje (2400 kWh/t Cu) nego kod elektrolitičke rafinacije.

Otopina za elektrolizu mora biti čista, jer na primjer suviše Fe<sup>3+</sup> iona otapa nastali katodni bakar:



Zato se Fe<sup>3+</sup> prije elektrolize reducira sa SO<sub>2</sub> u Fe<sup>2+</sup>, a za to opet treba više struje.

### 2.3.2.2. Cementacija

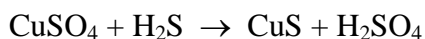
To je najstarija metoda a primjenjuje se za siromašne otopine. Taloženje se provodi s jeftinim željezom, a princip je da elektronegativniji metal istisne iz otopine u talog elektropozitivniji (Cu = +0,34 V, Fe = -0,44 V):



Cementacija je ograničena jer se traži da u otopini nema prisutno nikakvo oksidacijsko sredstvo, zatim željezo za taloženje (željezni lim ili spužva, dobiveni redukcijom željeznog oksida) mora biti čisto, njegove čestice moraju imati veliku površinu, otopina se mora prije cementacije izbistriti, ne smije biti prisutnog trovalentnog željeza zbog ponovnog otapanja bakra, a miješanje za ubrzanje procesa mora se provoditi mehanički a ne sa zrakom.

Cementni bakar je nečisti bakar koji sadrži od oko 60% bakra do čak preko 90%. Dalje se prerađuje pirometalurški.

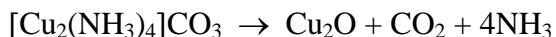
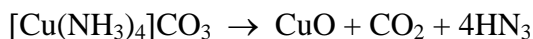
### 2.3.2.3. Izdvajanje sumporovodikom



Proces ide, ali sumporovodik je skup, teško se njime rukuje, dobiveni produkt je CuS koji se još mora pretapati.

#### 2.3.2.4. Destilacija

Proces se primjenjuje kada se bakar nalazi u amonijačnim otopinama. Otopina se zagrijava s predgrijanim zrakom na iznad 80<sup>0</sup> C pri čemu se razlažu amonijski kompleksi, a bakar se izdvaja kao bakar(II) ili bakar(I)-oksid:



Izdvojeni CO<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub> apsorbiraju se u vodi i ponovo koriste za izluživanje, a dobiveni oksidi su čisti i tale se s drvenim ugljenom na visoko kvalitetan bakar, koji osim kisika praktički nema drugih primjesa.

#### 2.3.2.5. Ekstrakcija otapalima

Bakar se vadi iz vrlo siromašnih otopina pomoću organskih otapala, a troškovi su za 25% manji nego kod cementacije. Postrojenje u Zambiji ima kapacitet 182 t Cu/dan.

Ekstrakcija otapalima može poslužiti i kao metoda za obogaćivanje otopine od izluživanje s bakrom (s 5-6 kg Cu/m<sup>3</sup> otopine na >35 kg Cu/m<sup>3</sup>). Takva otopina je tada pogodna za elektrolizu. Prema podacima ekstrakcija otapalima je u tim slučajevima važna stepenica i doprinosi proizvodnji 2,5 mil. tona bakra /godinu.

### 3. METALURGIJA OLOVA

Najstariji nalaz o primjeni olova je figurica iz 3800. godine p.n.e.. Pošto se olovo ubraja u pretpovijesne metale, i njegovi rudnici su jako stari. Tako su španjolski rudnik Rio Tinto eksploatirali Feničani prije 4000 godina. Zatim Rimljani su eksploatirali Srebrenicu i Zletovo, ali vjerojatno zbog srebra a ne olova.

Olovo je sivo bijeli metal, loš vodič topline i elektriciteta, točke taljenja  $327^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $1749^{\circ}\text{C}$  i gustoće  $11,34 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Otapa ga nitratna kiselina, dok kloridna i sulfatna kiselina stvaraju na njegovoj površini olovni klorid ili sulfat, koji ga štite od daljnjeg utjecaja kiselina.

Zbog odličnih antifrikcijskih osobina, otpornosti prema koroziji, otpornosti prema sulfatnoj kiselini i sumpornim spojevima, zbog velike gustoće, niske cijene, visoke sposobnosti obnavljanja, otpornosti na prodor X-zraka, primjenjuje se u elektrotehnici, kemijskoj, avionskoj i automobilskoj industriji. Kao tetraetil olovo dodaje se benzinu.

Primjenjuju se i njegovi spojevi: olovno bjelilo -  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ , gledi,  $\text{PbO}$  - kao žuta boja, te minij,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  - crvena mineralna boja.

Olovo i njegovi spojevi služe za oblaganje kablova, za kanalizacijski materijal, u industriji papira, pri proizvodnji sulfatne kisleine, za anode. Zbog gustoće primjenjuje se za municiju, zbog samopodmazivanja za ležajeve. Lako se obnavlja, a jedini nepovratni gubitak je olovo u pigmentima i tetretil olovo.

#### 3.1. RUDE OLOVA

Rude su polimetalne i obogaćuju se flotacijom. Najpoznatije su:

Galenit,  $\text{PbS}$  s 86,6% Pb

Ceruzit,  $\text{PbCO}_3$  s 77,5% Pb

Anglezit,  $\text{PbSO}_4$  s 68,3% Pb

Vulfenit,  $\text{PbMoO}_4$  s 56,4% Pb

Svjetska proizvodnja je oko 9 mil. tona, a najveći proizvođači su: SAD, Australija, Meksiko, Kanada, Španjolska, Peru, Rusija, Japan, Slovenija (Mežica) i Srbija (Trepča).

## 3.2. POSTUPCI ZA DOBIVANJE OLOVA

Zavisno o vrsti rude postupci mogu biti:

- Suhi, za sulfidnu rudu i niz međuprodukata i otpadnih materijala
- Mokri, za oksidne rude (sadrže cink i bakar), koje se teško flotiraju

Češće se primjenjuju suhi postupci a ima ih nekoliko:

- Pržno-redukcijski, za sve rude u dva stupnja
- Pržno-reakcijski za čiste i bogate koncentrate
- Taložni (samo povijesno značenje)
- Direktno taljenje, najnoviji

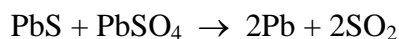
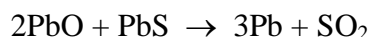
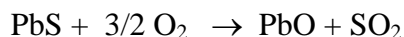
### 3.2.1. Pržno-redukcijski postupak

Njime se dobiva većina primarnog olova, a provodi se u visokoj peći za koju je potreban krupan, porozan, samotaljiv koncentrat, što ukazuje na nužnost prženja.

#### 3.2.1.1. Prženje

Olovni koncentrat prže se prvenstveno zbog odstranjivanja sumpora (mogućnost proizvodnje sulfatne kiseline) a zatim zbog aglomeracije.

Primjenjuje se sinteriranje, na aparatima sličnim onim kod prženja ruda bakra, samo se proisavanje zraka provodi odozdo prema gore. Time se sprječava začepijavanje rešetke aparata s rastaljenim olovom stvorenim uslijed slijedećih reakcija:



Prženjem se PbS prevodi u PbO. Prema sastavu zasipa određuje se hoće li prženje biti «na mrtvo», da se potpuno odstrani sumpor, ili će dio sumpora ostati, kao u slučaju kada je prisutno više od 1% bakra, da bi se mogao stvoriti bakrenac.

Sumpor se potpuno uklanja ako zasip sadrži ZnS, koji bi kod taljenja potpuno prelazio u trosku i činio ju viskoznom.

Arsen i antimon se pri prženju djelimično odstranjuju isparavanjem kao oksidi a dio ih ostaje u aglomeratu kao arsenidi i antimonidi nikla, kobalta i željeza ( $\text{Fe}_2\text{As}$ ,  $\text{Fe}_3\text{As}_2$ ,  $\text{NiAs}$ ,  $\text{CoAs}$ ), pod nazivom «špajze».

Prženje se provodi u dva ili u jednom stupnju.

Kod prženja u *dva stupnja* prvo se provodi predprženje u etažnim pećima gdje se sadržaj sumpora smanji od početnih 12-16% na 7-13%, a zatim se taj produkt prži na mrtvo na Dwight Loydu.

Kod prženja u *jednom stupnju*, prži se koncentrat s manje sumpora. Može se pržiti i koncentrat s više sumpora, ali se tada sadržaj sumpora smanjuje dodatkom povratnog prženca, povratne troske i talitelja, jer ga u šarži ne smije biti više od 8%. Tim dodacima smanjuje se ujedno i sadržaj olova, koga u koncentratu mora biti ispod 50%. Ne smije ga biti više da ne bi došlo do izdvajanja metalnog olova već pri prženju, kao i do stvaranja troske bogate olovom u slijedećoj stepenici rada - taljenju.

### 3.2.1.2. Taljenje

Taljenje se provodi u visokoj ili šahtnoj peći (primjer dimenzija šahtne peći: 5,8 m duljina, 1,22 m širina i 5,2 m visina). Zrak se upuhuje kroz sapnice pod tlakom od 15,2 kPa (taljenje 500 t zasipa dnevno). Peći su pravokutne a vrlo rijetko okrugle.

Peć može imati zatvoreni ili otvoreni vrh. Zasipavanje peći sa zatvorenim vrhom je kroz bočna vrata na platformi, a s otvorenim odozgo, pa je u tom slučaju dimnjak za odvođenje plinova smješten na platformi.

Zasip čine prženi aglomerat, povratna troska, druge olovne sirovine s kisikom (oksidi i silikati), malo talitelja (već je dodan kod prženja), željezna strugotina (taloži olovo iz zaostalog  $\text{PbS}$  u pržencu) i gorivo.

Gorivo je koks i dodaje ga se 8-14%. Upuhivanjem zraka, koks sagorijeva, te se redukcija prvenstveno postiže s nastalim  $\text{CO}$ .

U peći se mogu uočiti četiri zone:

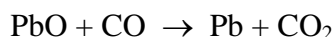
#### 1. Zona pripremnog zagrijavanja, 100-400<sup>0</sup> C

U toj zoni isparava vlaga i odstranjuje se kristalna voda, zatim se oksidiraju cinkove pare s  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Zasip se dovoljno zagrije da u slijedećoj zoni može započeti redukcija.

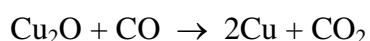
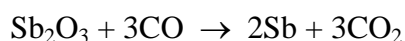
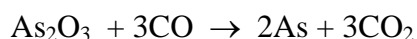


## 2. Gornja redukcijaska zona, 400-700<sup>0</sup> C

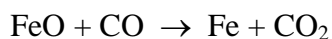
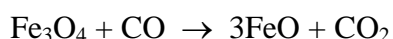
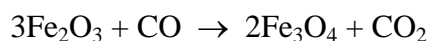
Nastavlja se razlaganje hidrata, disociraju karbonati i počinju disocirati sulfati. Redukcija s CO počinje teorijski na 200<sup>0</sup> C, ali vidljiva je tek kod 400<sup>0</sup> C, te raste s povišenjem temperature do 900<sup>0</sup> C:



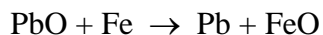
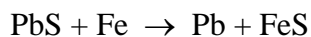
Dobiveno olovo kaplje kroz zasip i na tom putu apsorbira plemenite metale, te dio arsena, antimona i bakra, koji su se djelomično reducirali:



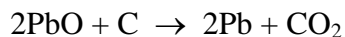
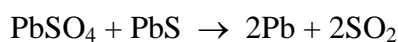
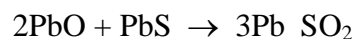
I željezni oksidi se reduciraju s CO:



Tako dobiveno željezo sa željezom dodanim u obliku strugotina, razlagat će PbS i PbO:

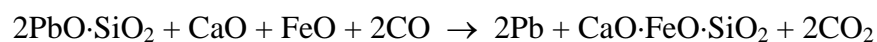


Olovo nastaje i međusobnom reakcijom PbO s PbS i PbSO<sub>4</sub>, kao i direktnom redukcijom s C:



Reakcije sulfida, oksida i sulfata olova su na toj temperaturi ograničene, a redukcija s C je mala, jer je veći dio oksida već reduciran, a također i zato što su aglomerat i koks razdvojeni u slojeve pa im je kontakt ograničen.

Dio olova nalazi se u lakotaljivim olovnim silikatima iz kojih se može reducirati uz prisustvo baza:



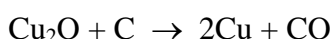
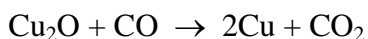
### 3. Donja reduksijska zona, 700-900<sup>0</sup>C

Prisutni CaSO<sub>4</sub> i BaSO<sub>4</sub> reduciraju se do CaS i BaS i otapaju u trosci.

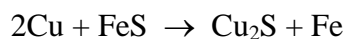
Disocijacija karbonata je potpuna:



Ako ima Cu<sub>2</sub>S, direktno prelazi u kamenac. Bakar iz Cu<sub>2</sub>O, ako nema prisutnog sumpora kompletno se reducira i prelazi u olovo:



a ako ima sumpora, metalni bakar reagira s FeS i prelazi u bakrenac:



Ako zasip sadrži silikatni bakar, djelom će se reducirati, a djelom otići nepovratno u trosku, što govori da bakra ima u svim produktima.

### 4. Zona taljenja, 900-1150<sup>0</sup>C

Redukcija oksida i razlaganje sulfida je završeno. Bakrenac i troska postaju tekući i kaplju u pećicu. Ako ima dosta arsena i antimona nastat će špajze, a ako ima bakra nastaje bakrenac. U pećici dolazi do raslojavanja tih produkata zbog različitih gustoća.

Na dno se stvaraju slojevi: olovo s gustoćom  $11 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,

špajze s  $8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

bakrenac s  $5,2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  i na vrh

troska s gustoćom  $3,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Troska i bakrenac vade se kroz otvor koji se nalazi nešto ispod sapnica. Olovo se vadi preko Arendsovog sifona. U novije vrijeme uvode se kontinuirani ispusti olova, čime se smanjuje količina troske i olova zadržanih u pećici, zatim smanjuje se potreba za koksom, jer se ne trebaju više velike količine produkata držati rastaljenim, te se općenito poboljšava kapacitet peći i izvadak olova. Poboljšanja se provode zamjenom koksa s plinom i električnim zagrijavanjem, uvođenjem zraka obogaćenog kisikom (obogaćenje s 23-24% kisika, povećava kapacitet peći za 20%, potrošnja koksa se smanji za 15%, ali se povećava sadržaj olova u troski).

Proces je neracionalan i u tehnološkom i u ekonomskom pogledu, plinovi imaju 4-6% SO<sub>2</sub>, što je donja granica za njihovo korištenje za proizvodnju sulfatne kiseline, a velike količine plina i kod prženja i kod taljenja zahtijevaju velike i skupe filtre radi očuvanja okoliša.

### 3.2.2. Pržno - reakcijski postupak

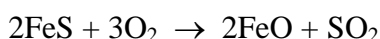
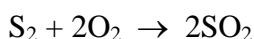
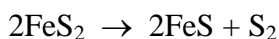
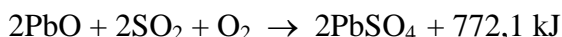
To je najstarija metoda prerade bogatih ruda, koja se provodi u koritastim pećima. Zbog malog kapacitet, teških uvjeta rada i velikih gubitaka olova u trosci, koritaste peći bile su jedno vrijeme zamijenjene plamenim.

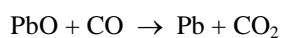
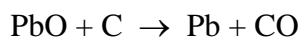
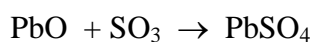
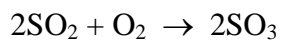
Konstrukcijom Newnamove koritaste peći (1917. godine), plamene peći su odbačene. U Newnamovu peć ugrađeni su filtri, prženje i redukcija odvijaju se paralelno pa je smanjena potrošnja goriva. Redukcija rude je brza i jeftina a dobiveno olovo je dovoljne čistoće da se može odmah primijeniti za određene svrhe.

Ruda za peć mora imati minimalno 70% olova, ne više od 2% SiO<sub>2</sub>, jer nastaju nereducibilni silikati olova.

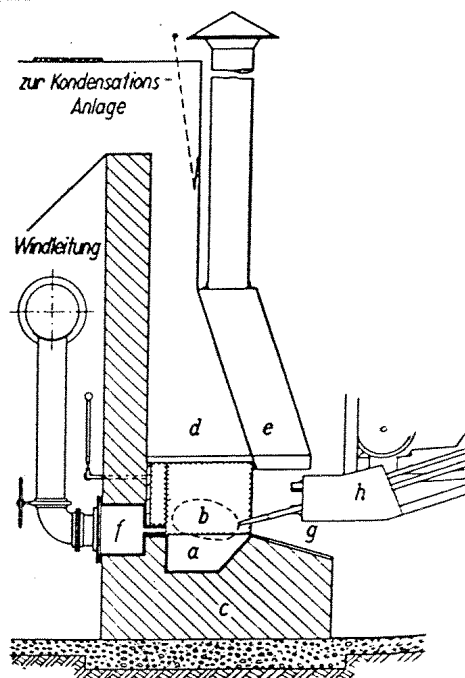
Zatim ne smije biti previše sulfida željeza, bakra i cinka, jer s olovom stvaraju lakotaljive spojeve, koji ometaju proces. Isto čine i prisutni arsen i antimon, a plemenitih metala ne smije biti jer se ne vade.

Osnova procesa je u obradi smjese bogatih olovnih sulfidnih koncentrata i krutog goriva u struji komprimiranog zraka. Olovni sulfidi se djelomično prže, uz nastajanje PbO i PbSO<sub>4</sub>, te istovremeno dolazi do međusobne reakcije PbS, PbO i PbSO<sub>4</sub>. Znači da se istovremeno odvija prženje i stvaranje olova. Potpuno izdvajanje olova išlo bi kod idealnog omjera tih sastojaka, ali kako toga nema, višak PbO će se reducirati sa CO i C. To znači da se sve te reakcije odvijaju istovremeno, i to u krutom stanju:





- a - ognjište
- b - hladnjak
- c - zide
- d – odvodne cijevi
- f – hladionik sapnica
- g – ljevana ploča
- f – uređaj za miješanje



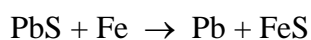
**Slika 12. Newmanova koritasta peć**

Toplina se dobiva dijelom od oksidacije sulfida a dijelom od dodanog goriva (4-10%).

Proces se odvija intenzivno na 800-900<sup>0</sup> C i ne smije se stvarati taljiva troska ili drugi lakotaljivi spojevi. Jalovina samo omekša, postaje ljepljiva i zgruda se u «sivu trosku», koja ima 35-50% olova, te se obrađuje i vraća u proces.

### 3.2.3. Taložna metoda dobivanja olova

Više se ne primjenjuje, nije bilo potrebno prženje nego su se sulfidi direktno talili. Taljenje se provodilo pomoću metala koji je imao veći afinitet prema sumporu od olova, a to je bilo željezo:



Zbog povratnosti reakcije bila je potrebna viša temperatura, znači više goriva, mali je bio izvadak olova, a time se nisu mogle nadoknaditi uštede na prženju.

### 3.2.4. Direktno taljenje olovnih koncentrata

Radi povećanja intenziteta procesa, iskorištavanja topline egzotermnih reakcija, izdvajanja pratećeg cinka, bakra i boljeg iskorištavanja sumpora, unapređivao se je oksidacijsko redukcijski postupak, s time da se provodi kod viših temperatura.

#### 3.2.4.1. Boliden proces (Švedska)

To je prvi proces gdje se je u elektropeći (na 1150-1350<sup>0</sup> C) direktno talio zasip koji je bio mješavina koncentrata i prženca. Dobiveno olovo imalo je previše sumpora pa se je moralo odsumporavati, a i puno prašine je kružilo u procesu.

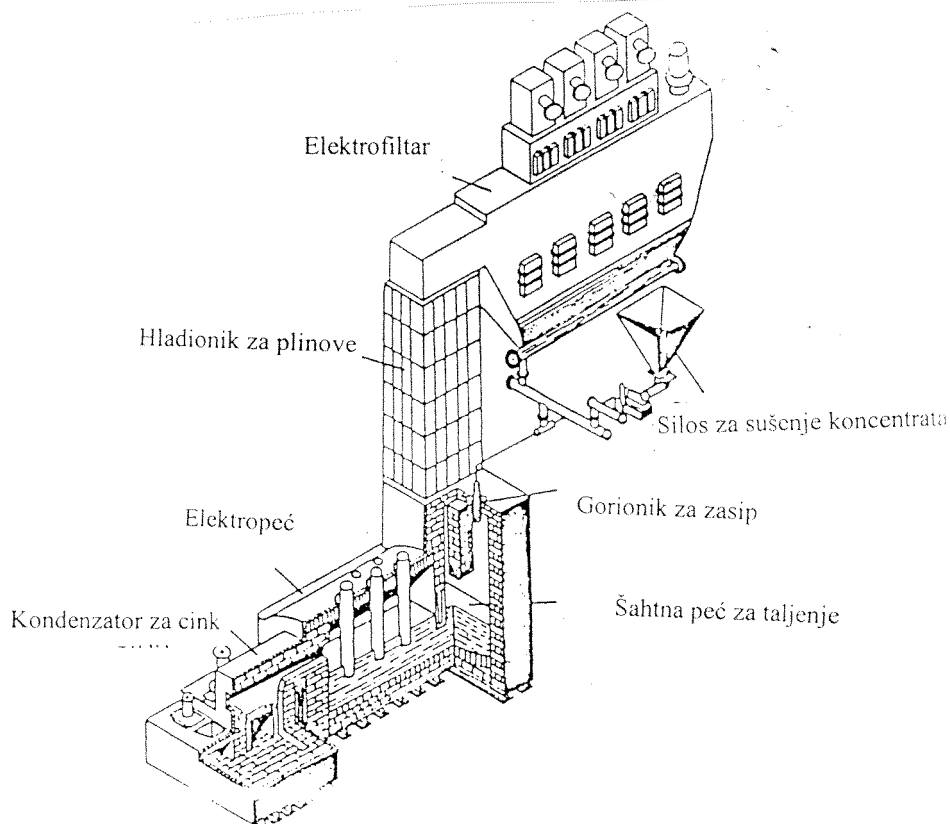
*Novi Boliden proces* talio je kompletno sirovi koncentrat, dobiveno olovo trebalo se je također odsumporavati, a i troska, s 4% Pb, morala se je reducirati sa sitnim koksom u posebnoj elektropeći. Jedino je plin malo obogaćen sa SO<sub>2</sub>.

#### 3.2.4.2. KIVCET – CS (Rusija)

Tali se olovno cinkovni koncentrat (C = cink, S = svinac-olovo). Taljenje se provodi s kiskom u lebdećem stanju u ciklonskoj elektrotermijskoj peći. Olovni koncentrat, koji je osušen, pomiješan s vapnencom, kvarcom i olovnom prašinom, ubacuje se u šahtnu peć i tali u struji kisika. Nastali plinovi imaju do 60% SO<sub>2</sub> i odlaze u bočne hladnjake, zatim na filtre, gdje se odvaja 20-25% olovne prašine. Rastaljeni zasip ide na dno šahtne peći i od tuda u elektropeć, koja se na nju nastavlja. U elektropeć se kroz svod ubacuju sitni koks i olovna prašina, radi redukcije olova i cinka. Nastalo olovo vraća se natrag u šahtnu peć i iz nje se izljeva van. Nastale cinkove pare i CO odlaze u kondenzator ili komoru za sagorijevanje. Kod primjene komora za sagorijevanje toplina se koristi za parne kotlove a preko 79% Zn se taloži ispod kotla. Troska odlazi van kroz bočni otvor na elektropeći. Sirovo olovo ima 0,1% S, a troska 1-3% Zn. Iskorištenje olova je 98% a cinka 90%.

Novih procesa s direktnim taljenjem ima još niz u primjeni, od kojih bi se samo spomenuli slijedeći: Q-S-L (investicije su 20% niže nego kod standardnog procesa), zatim St. Joseph , Noranda, Outokumpu, Isasmelt (Australija), Halkyn (elektroliza taline PbS u rastaljenom

$PbCl_2$ ). Mokri procesi nisu uspješni, a ispitivani su u kloridnim, nitratnim i sulfatnim sistemima.



Slika 13: KIVCET-CS postupak

### 3.3. RAFINACIJA SIROVOG OLOVA

Sirovo olovo sadrži 96-98% Pb, 0,05-2,5% Cu, do 0,45% As, 0,6-0,85% Sb, 0,2% S, tragove Zn te 1100-5600 g Ag i Au/t . Rafinacija može biti plamena ili elektrolitička.

#### 3.3.1. Plamena rafiacija

Osnovne operacije plamene rafinacije su:

- Odbakravanje
- Omekšavanje - odstranjivanje As, Sb i Sn
- Odsrebravanje

- Odcinkavanje
- Odbizmutavanje
- Završna rafinacija

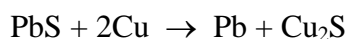
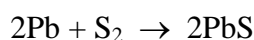
### 3.3.1.1. Odbakravanje

#### *Likvacija*

Olovo se s  $927^{\circ}\text{C}$  prenaša u kotao ili malu plamenu peć gdje se temperatura snižava do  $350^{\circ}\text{C}$ . Na toj temperaturi topivost kobalta, nikla a posebno bakra je mala te kao kruta kora isplivaju na površinu. Kori se može dodati i drvena piljevina koja kasnije pomaže raspadu kore u oksidnu prašinu. Likvacijom se sadržaj bakra smanji na 0,06%.

#### *Uklanjanje ostatka bakra sumporom*

Ostatak bakra nakon likvacije uklanja se na osnovi velikog afiniteta bakra prema sumporu. U zasip se ubacuje sitni sumpor uz mehaničko miješanje ili miješanje sa zrakom. Zbog velike koncentracije olova najvjerojatnije će ipak prvo ono (bez obzira na manji afinitet prema sumporu) reagirati sa sumporom, a nastali PbS će biti nositelj sumpora za reakciju s bakrom:



$\text{Cu}_2\text{S}$  ispliva zbog manje gustoće. Ujedno se uklanjaju željezo, kobalt i nikal.

Nastala bakrena prašina ima 83% Pb, 7-8% Cu, 5-6% S i nešto ostalih elemenata i prerađuje se u plamenoj peći. Proces je dug, traje cijeli dan, ali potrošnja sumpora je svega 1 kg/t Pb. Ostatak bakra u olovu je 0,005%.

### 3.3.1.2. Omekšavanje

Proces se tako zove jer arsen, antimon i kositar, elementi koji se odstranjuju, čine olovo tvrdim. Imaju veći afinitet prema kisiku od olova pa se odstranjuju oksidacijom.

#### *Oksidacijska rafinacija*

To je selektivna oksidacija koja se provodi sa zrakom u plamenim pećima. Prisutnih 1,5% As, Sb i Sn odstranjuje se poslije skidanja bakarne kore, povišenjem temperature i miješanjem

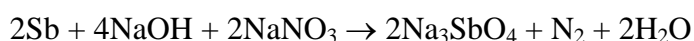
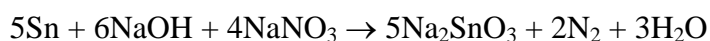
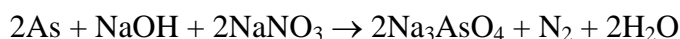
šarže sa zrakom da dođe do oksidacije. Nastali netopivi oksidi isplivaju na površinu kao kora ili pjena, te se skidaju.

Proces može biti diskontinuiran i kontinuiran. Kod diskontinuiranog procesa temperatura je  $500^{\circ}\text{C}$ , a kontinuiranog  $800^{\circ}\text{C}$ . Prvo će se oksidirati nešto olova, a nastali olovni oksid također oksidira, kao i kisik, nečistoće. Prvo se oksidira kositar (stvora se  $\text{PbO}\cdot\text{SnO}_2$ ) u kositrenu trosku, zatim arsen u  $\text{PbO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3$ , te antimon u  $\text{PbO}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

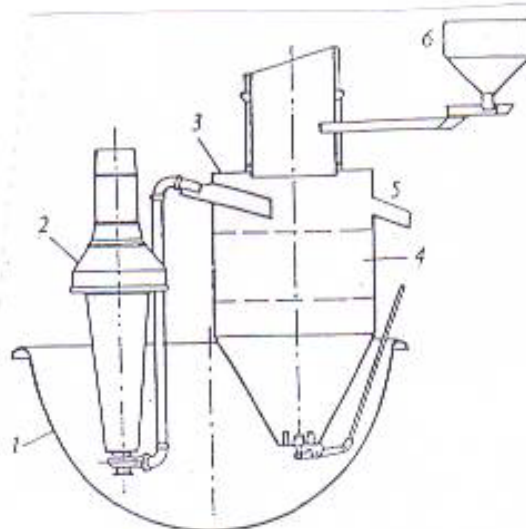
Troska sadrži još suviše olova pa se u posebnoj peći reducira s koksom. Sadržaj arsena i antimona u rafiniranom olovu je 0,025%, odnosno 0,002%.

### **Harrisov postupak**

Harrisova aparatura za rafinaciju premješta se kranom iz kotla u kotao. To je kemijska metoda za odstranjivanje arsena, antimona i kositra, a osniva se na zagrijavanju olova na  $420\text{--}450^{\circ}\text{C}$  i propuštanju kroz rastaljenu smjesu NaOH i NaCl. Primjese se oksidiraju s kisikom iz zraka, a oksidacija se jako ubrzava dodatkom oksidirajućeg sredstva  $\text{NaNO}_3$  u zasip. NaCl se dodaje radi povećanja sposobnosti upijanja primjese. Prvo se oksidira arsen, kositar pa antimon, što je obrnuto nego kod oksidacije u plamenim pećima. Nastaju natrijevi arsenati, stanati i antimonati prema reakcijama (ustanovljeno na bazi analize plinova):



- 1 – kotao s rastaljenim Pb
- 2 – pumpa za prebacivanje Pb u cilindar
- 3 – reakcijski cilindar
- 4 – sloj smjese soli
- 5 – izljev
- 6 – spremnik  $\text{NaNO}_3$



**Slika 14: Harrisova aparatura za rafinaciju olova (uklanjanje As, Sb i Sn)**



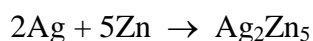
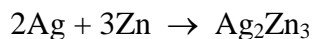
U drugom stupnju ti arsenati, stanati i antimonati (kora), vraćaju se u visoku peć ili prerađuju kemijski. Pri tome se regeneriraju NaOH i NaCl, a NaNO<sub>3</sub> ne.

Prednost procesa su niske temperature, jednostavnost uređaja, mala potrošnja goriva, visoki stupanj izdvajanja As, Sn i Sb, mogućnost regeneracije NaOH i NaCl, brzina procesa, a mane su teški uvjeti rada, nemogućnost uklanjanja Bi, složenost regeneracije.

### 3.3.1.3. Odsrebravanje

#### *Parkesov postupak*

Bazira se na principu da plemeniti metali imaju veći afinitet prema cinku od olova, a cink i olovo se samo malo međusobno otapaju. Nastala legura cink-plemeniti metal ima višu točku taljenja i skrutne se u pjenu ili koru koja ispliva na rastaljenom olovu i lako se odstranjuje.



U kotlu za odsrebravanje temperatura je 760<sup>0</sup>C pa se snižava najprije na 500<sup>0</sup> C a zatim na 325<sup>0</sup>C, ubacuje se 1-2% cinka i dobro miješa. Zlato, kojeg ima u olovnim rudama puno manje nego srebra, veže se u prvu pjenu, koja se posebno skida i prerađuje.

Srebrna kora koja sadrži 10% Ag, 0,08% Au, 40% Zn i bar 50% Pb, preša se ili novije centrifugira, da se iz nje istisne tekuće olovo, te šalje u retorte. U retortama se cink izdestilira, olovo se oksidira te se dobiva sirovo srebro.

### 3.3.1.4. Odcinkavanje

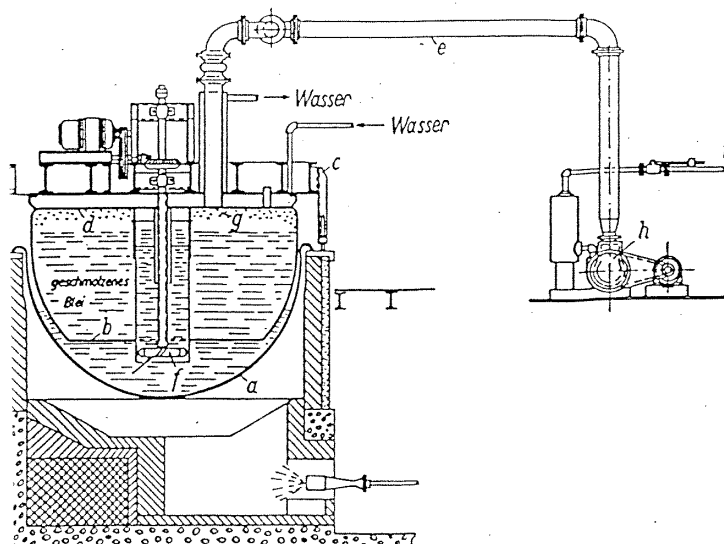
U odsrebrenom olovu ostaje 0,5 do 0,7% cinka, koji se sada mora odstraniti.

#### *Vakuumska destilacija*

Osniva se na velikoj razlici tlaka para olova prema tlaku para cinka otopljenog u olovu. Destilacija je na 600<sup>0</sup> C pri tlaku od 7 Pa.

Aparatura za odcinkavanje (slika 15), uranja se u kotao s rastaljenim olovom. Ta aparatura ima komoru u obliku zvona, koja se hladi vodom, pa dolazi do taloženja cinka s donje strane zvona. Istaloženi cink skida se mehanički. U olovu ostaje 0,02% Zn.

- a – čelični kotao
- b – uložak za vakuum
- c – okviri za kondenzaciju
- d – vodeni plašt
- e – vakuumska cijev
- f - mješač
- g – kondenzator za cink
- h – vakuumska pumpa
- i – ispusna cijev



**Slika 15: Aparatura za vakuumsko odcinkavanje**

Ostali načini uklanjanja cinka su *oksidacijska rafinacija* s parom i bazama (Harrisov postupak), te *rafinacija s klorom* (Betterton postupak), ali tako dobiveni cink nije u metalnom stanju i ne može se primjenjivati za odsrebravanje.

### 3.3.1.5. Odbizmutavanje

#### *Kroll-Betterton postupak*

Olovo sadrži oko 1% Bi, pa se uklanja ne samo da se dobije čišće olovo, nego i da se iskoristi prisutan bizmut. Za odstranjivanje bizmuta koristi se njegov veliki afinitet prema kalciju i magneziju te nastaju legure  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  i  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ , koje kao teško taljiva kora isplivaju na površinu. Legura Ca-Pb s 3-4% Ca i sirovi magnezij ubacuju se u kotao na  $416^\circ\text{C}$ , temperatura se spušta na  $400^\circ\text{C}$  pri čemu ispliva nastala kora. Ako kora sadrži preko 20% Bi ide na dobivanje bizmuta, a ako ima manje onda se vraća natrag u proces odbizmutavanja dok se ne obogati na 20% Bi. U olovu ostaje ispod 0,05% Bi.

### 3.3.1.6. Završna rafinacija

U olovu još ostaju kalcij i magnezij, te male količine neodstranjenih metala iz prethodnih faza procesa rafinacije. Zato se na kraju u kupku upuhuje para ili klor, prisutne nečistoće prelaze u

okside ili kloride, te kao kora isplivaju na površinu. Proces se provodi tako dugo dok se u kupki sadržaj nečistoća ne smanji na ispod 0,001% ili se potpuno uklone.

Rafinirano olovo lijeva se s  $400^{\circ}\text{C}$  u kalupe, a međuprodukti rafinacije, različite pjene ili kore prerađuju se i iskorištavaju vrijedni metali.

90% olova se rafinira pirometalurški.

### 3.3.2. Elektrolitička rafinacija

Elektrolitička rafinacija trebala bi biti laka zbog velikog elektrokemijskog potencijala izdvajanja olova,  $3,86 \cdot 10^{-3}$  kg/Ah, ali ima problema s preradom anodnog mulja i izborom pogodnog elektrolita, pa je primjena ograničena.

Anoda je sirovo olovo (160 kg), a katoda čisto elektrolitičko olovo (4,5 kg). Najboljim elektrolitom pokazala se, prema Bettsu, otopina olovnog heksafluorosilikata,  $\text{PbSiF}_6$  i heksafluorosilikatne kiseline,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (8-15% ukupno), 5-10% olova i 3-5% slobodne HF. Za dobivanje kvalitetnijeg olova, gustoće  $11,34 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, dodaje se želatina (0,68 kg/t katodnog olova), inače se dobiva olovo manje gustoće. Iskorištenje struje je 90-93%, gustoća struje 180 A/m<sup>2</sup>, a napon 0,5 V. Temperatura kupke održava se bez dodatnog zagrijavanja na  $35-40^{\circ}\text{C}$ .

S anode se osim olova, otapaju još kositar, željezo i cink i prelaze u otopinu (ima ih zanemarivo malo). Od tih elemenata najštetniji je kositar, koji se zbog sličnog potencijala izdvajanja olovu, izdvaja s njim na katodi. Zato se kositar mora što potpunije izdvojiti kod operacije omekšavanja.

Bakar, bizmut, plemeniti metali, kadmij, arsen i antimon su netopivi i sakupljaju se u anodnom mulju. Dio mulja lijepi se na anode pa se mora strugati s njihovih ostataka, koji se vraćaju na pretaljivanje. Mulj se filtrira, a iz krutog dijela se dosta kompliciranim postupcima vade plemeniti i ostali vrijedni metali.

Čistoća elektrolitički rafiniranog olova je 99,999%.

## 4. METALURGIJA CINKA

Naziv potječe od perzijske riječi «seng» a znači kamen ili metal. 1500. godine p.n.e. cink se je dobivao u Kini i Indiji, a u Europi se počinje, u malim količinama, dobivati od 15-og stoljeća. Pronalaskom destilacije, 1742. godine, počinje proizvodnja na veliko. Uvođenjem flotacije početkom dvadesetog stoljeća dolazi do naglog razvitka, a od 1913. počinje i njegovo dobivanje elektrolizom. Rimljani se proizvodili broncu ali cink nisu poznavali.

Cink je sivo bijeli metal, točke taljenja  $419,53^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $907^{\circ}\text{C}$  i gustoće  $7,14 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Na vlažnom zraku i u medijima koji sadrže  $\text{CO}_2$  ili kisik, stvara se zaštitni sloj  $\text{ZnO} \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

### 4.1. RUDE CINKA

Ime	Formula	% Zn
Sfalerit - cinkblenda (vurcit)	$\text{ZnS}$	67,0
Kalamin	$\text{Zn}_2(\text{OH})_4 \cdot \text{SiO}_3$	54,2
Smitsonit - galmaj	$\text{ZnCO}_3$	52,1
Cinkit	$\text{ZnO}$	80,3
Franklinit	$(\text{ZnO} \cdot \text{MnO}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	6-18,0

Rude sadrže prosječno 3% Zn, a koncentracije 35-65% Zn. Najvažnija ruda je sfalerit, a pratitelji su joj uvijek sulfidi olova i željeza. Jalovina je češće vapnenac nego kvarc.

Najveće rezerve ima Australija, Meksiko, Peru, Japan, Italija, Kongo, Njemačka i Belgija.

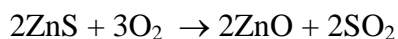
### 4.2. POSTUPCI ZA DOBIVANJE CINKA

Postoje dva osnovna postupka:

- pirometalurški (destilacijom)
- hidrometalurški (elektrolitički)

**Prženje** je potrebno i za pirometalurški i za hidrometalurški način dobivanja. To je zbog toga što se cink u koncentratima uglavnom nalazi kao sulfid, a redukcija kod pirometalurškog dobivanja je puno lakša iz oksida, kao što je i kod hidrometalurgije puno bolje izluživanje oksida nego sulfida.

Prženje se provodi prvenstveno radi smanjenja sadržaja sumpora na ispod 1%.



Za prženje služe isti agregati kao i kod prženja bakarnih ruda: Dwight Loyd, višeeetažne peći, peći s prženjem u lebdećem stanju i fluidizacijskom sloju.

#### 4.2.1. Pirometalurški postupci dobivanja cinka

- Diskontinuirana toplinska redukcija pržene blende u ležećim retortama
- Kontinuirana toplinska redukcija žarene i briketirane blende u stojećim retortama, Sib-New Jersey postupak
- Elektrotermijska redukcija u elektrolučnim ili elektrootpornim pećima, Sent Joseph Lead postupak
- ISP postupak (Imperial Smelting Process)

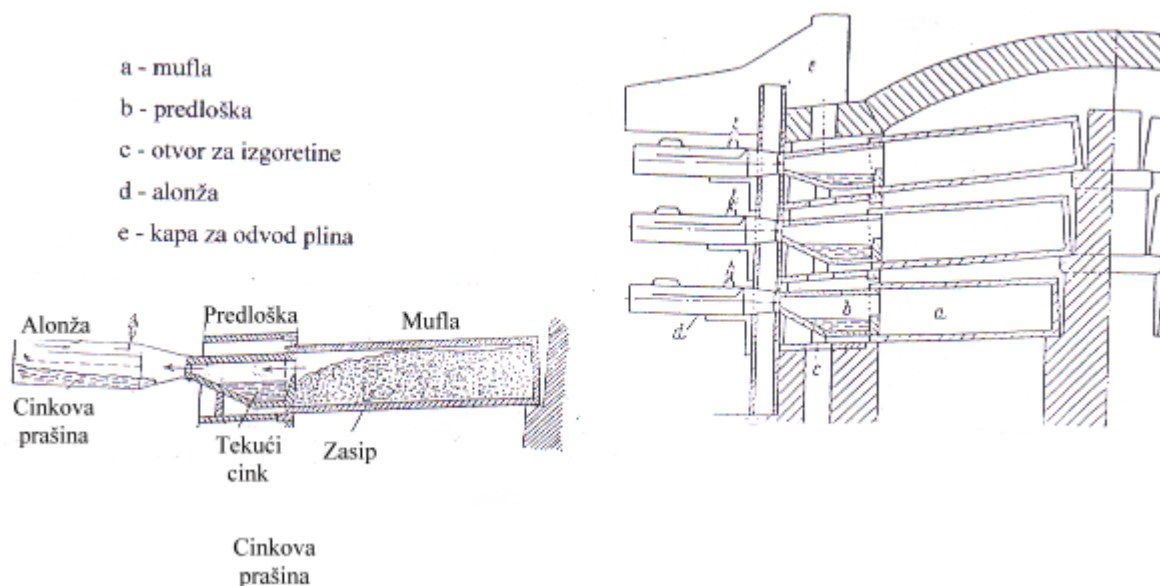
##### 4.2.1.1. Diskontinuirana toplinska redukcija pržene blende u ležećim retortama

To je najstarija metoda, a provodi se u destilacijskim pećima prikazanim na slici 16. Peć se sastoji iz donjeg i gornjeg dijela. Donji dio služi za dovod generatorskog plina i zraka za sagorijevanje, a u gornji su uložene retorte ili mufle (a), na njih se nastavljaju kondenzatori ili predloške (b), te alonže (d). Također postoji i otvor (c) za odstranjivanje izgoretina.

Retorte su poslagane u 4-5 redova u visinu i čak preko 100 m u duljinu. Napravljene su od materijala koji mora izdržati 1500<sup>0</sup> C (vatrostalna glina, silicijev karbid), moraju biti čvrste, ne reagirati sa zasipom, imati visoku toplinsku vodljivost, ne propuštati plinove da ne bi došlo do oksidacije. Glinene imaju trajnost 40-50 dana, a karbidne 4-5 mjeseci.

Predloške ili kondenzatori moraju izdržati temperaturu do 950<sup>0</sup> C, pa se rade iz nekvalitetnijeg materijala (sirova glina i stare retorte), a trajnost ima je svega tjedan dana.

Alonža je obično željezna, ali nije uvjet, na gornjem dijelu ima otvor da ne bi došlo do eksplozije nastalog CO.

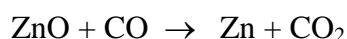


**Slika 16: Dor-Delattre peč za diskontinuiranu tolinsku redukciju cinkblende**

Prženac za taj proces mora biti porozan, granulacije 1-5 mm, imati dobar pristup cirkulacijskim plinovima i dobro odvoditi nastale cinkove pare.

### **Redukcija**

Zasip retorti čini smjesa prženca (ZnO, 60-79%) i koksa (30-40%). Koks je redukcijsko sredstvo, odnosno CO iz njega dobiven:



Vrlo malo cinka reducira se s krutim C:  $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$

Princip redukcije s koksom jednak je i za horizontalne i za vertikalne retorte, te elektropeći i visoke peći.

Pošto je to endotermna reakcija, dodatna toplina dovodi se i preko stijenki retorti, sagorijevanjem generatorskog plina, da bi se dobila zadovoljavajuća brzina reakcije i temperatura redukcije  $1300^{\circ}\text{C}$  (redukcija počinje već na  $900^{\circ}\text{C}$ ). Nužan je veliki suvišak koksa od teorijski potrebnog, da ne bi došlo do oksidacije cinkovih para, odnosno taj suvišak pomiče reakciju  $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$  u desno.

Kod dobivanja cinka postoje dvije specifičnosti kojih nema pri dobivanju bakra i olova:

- cink se dobiva u parnom stanju (zato što je točka isparavanja cinka  $907^{\circ}\text{C}$ , a redukcija  $\text{ZnO}$  ide od  $1120^{\circ}\text{C}$ )
- zbog velike mogućnosti oksidacije nastalih cinkovih para s  $\text{CO}_2$  i kisikom iz zraka, ( $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}$ ), odnosno zbog teške redukcije cinkovih spojeva a lake oksidacije nastalih cinkovih para, proces se provodi u zatvorenom agregatu i s velikim suviškom reducensa.

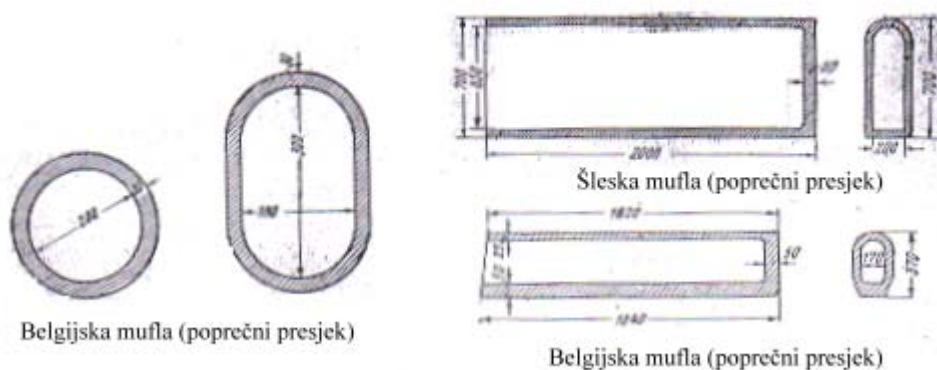
Produkt redukcije u retortama su dakle cinkove pare i  $\text{CO}$ .

### ***Kondenzacija i taloženje cinkovih para***

Temperatura u kondenzatoru mora biti između  $420$  i  $500^{\circ}\text{C}$ , jer bi ispod te temperature došlo do oksidacije a iznad bi se dio cinkovih para gubio u atmosferu.

Ciklus traje 24 do 48 sati. Za to vrijeme cink se povremeno vadi gravitacijski u kotao ispred retorti, a na kraju ciklusa kondenzatori se skidaju a retorte prazne od jalovine u krutom stanju, koja se naziva *rajmovka*. Retorte se popravljaju i stavljaju natrag za novi ciklus.

Zavisno o vrsti peći ima nekoliko vrsti retorti: *rajnska*, *belgijska*, *šleska*, a razlikuju se po profilu (okrugle, poluokrugle...). Prikazane su na slici 17.

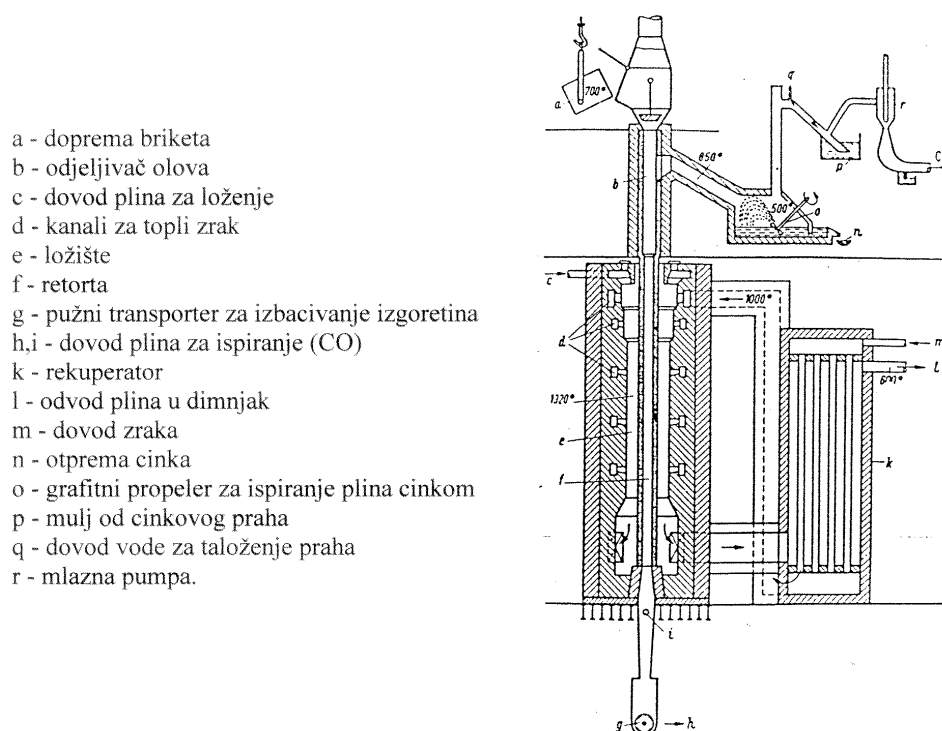


**Sika 17: Oblici retorti**

Nedostatak tog procesa je diskontinuiranost, velika potrošnja koksa i vatrostalnog materijala i težak rad, a produkt mora još ići na rafinaciju.

#### 4.2.1.2. Kontinuirana toplinska redukcija

Izbjeglo se mnogo ručnog rada u usporedbi s horizontalnim retortama. Pošto se zasip kreće uslijed vlastite mase mora ga činiti krupnozrnati materijal s velikom poroznošću. Zato se od finog prženca, ugljena i veziva rade briketi, te koksiraju da postignu zadovoljavajuću čvrstoću. Ostatak ugljena za redukciju dodaje se u obliku posnog ugljena ili antracita. Zasip sadrži 60-70% prženca i 30-40% ugljena. Slika retorte dana je na slici 18.



**Slika 18: Vertikalna retorta za dobivanje cinka**

Retorta je napravljena iz karborunduma, a preko komora za zagrijavanje postiže se temperatura od 1250-1350<sup>0</sup> C. Retorta je visoka 10 m, ne loži se u gornjem dijelu, ali ta temperatura je dovoljna da se cinkove pare tu ne kondenziraju nego da odlaze u kondenzator sa strane, dok se pare olova na toj temperaturi kondenziraju i vraćaju u zasip. Zato se pare koje odlaze u kondenzator sastoje samo iz cinkovih para i CO, imaju stalnu temperaturu, ne dolazi do njihova oksidacije, pa je cink dobiven tim postupkom puno čišći.

Kondenzator je sastavljen iz dva dijela pod različitim temperaturnim uvjetima. Prvi dio, nagnuti kanal, priključen je direktno na retortu i tu dolazi do naglog hlađenja para (850<sup>0</sup> C), a drugi dio je komora za sakupljanje tekućeg cinka, gdje kondenzacija završava na 560-570<sup>0</sup> C.

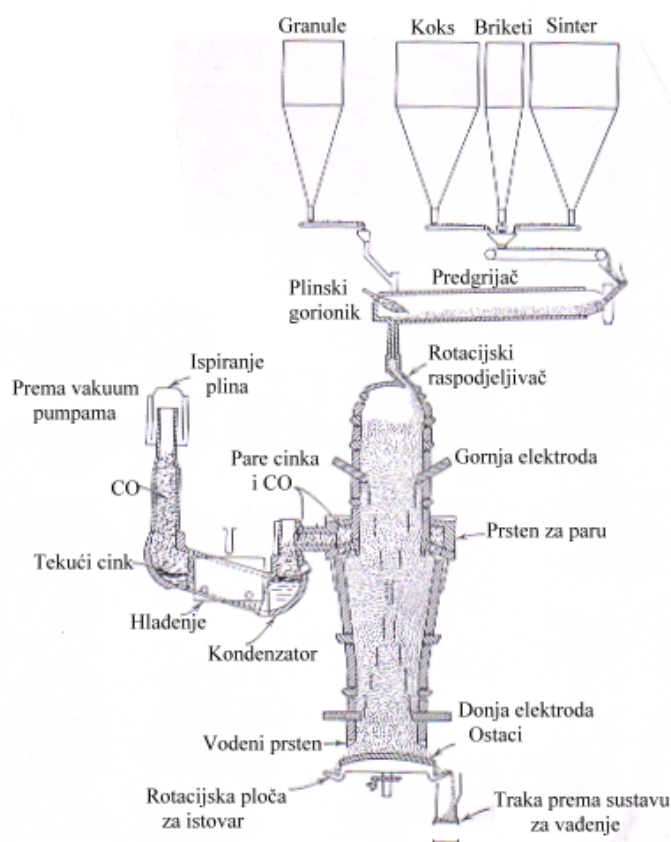


U komoru se ubacuje raspršeni tekući cink čime se jako ubrzava kondenzacija te ti uvjeti ne dozvoljavaju stvaranje ZnO. Obadva dijela kondenzatora imaju niz pregrada da se ubrza vrtloženje cinkovih para. Plinovi iz kondenzatora sadrže još uvijek nešto cinkovih para te se isisavaju pomoću injektora i potiskuju u ispirrač s vodom. Tu se pare kondenziraju u obliku cinkovog praha i talože na dno kao mulj. Taj mulj ide natrag na briketiranje.

Čistoća cinka je preko 99%, veliko je iskorištenje, manja potrošnja koksa, a retortni plin se koristi kao gorivo. Mana je skupo briketiranje i skupi karborundumski dijelovi. Postupak se naziva New Jersey.

#### 4.2.1.3. Elektrotermijska redukcija

To je također kontinuirani proces, a konstrukcijska razlika od procesa u vertikalnim retortama je u tome da se toplina proizvodi unutar peći, elektrootporno. Zato u peći postoji osam parova grafitnih elektroda. Jedne su smještene u gornjem dijelu peći (pod kutom od  $30^{\circ}$ ), a druge u donjem dijelu peći (pod pravim kutom). Proces je prikazan na slici 19.



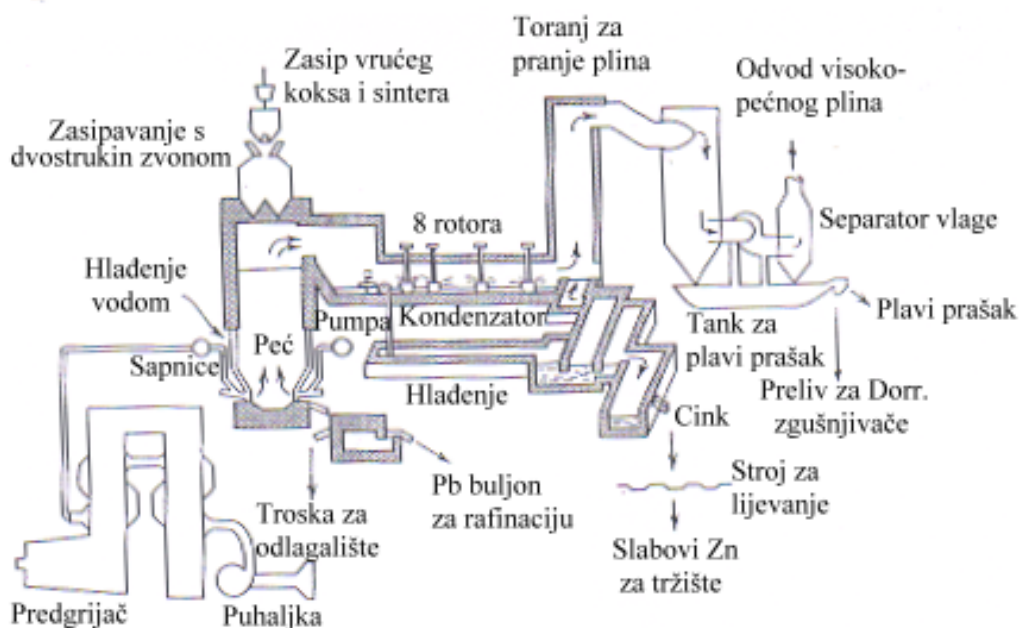
**Slika 19: Peć za elektrotermijsko dobivanje cinka**

Zasip se sastoji iz prženca i koksa (44% od težine zasipa, a to je oko tri puta više od teorijski potrebnog).

Ukupna snaga peći je 10000 kW a elektrootporno se postiže temperatura od 1200 do 1400<sup>0</sup> C u zoni isparavanja cinka. Nastali plinovi sastoje se od 45% CO i 45% cinkovih para, a ostatak su dušik, vodik i CO<sub>2</sub>. Plinovi odlaze u kondenzatore, gdje se kondenzira cink, koji se lijeva u slabove za tržište ili ide još na rafinaciju radi dobivanja vrlo čistog cinka.

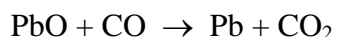
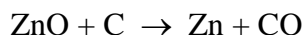
#### 4.2.1.4. ISP proces (Imperial Smelting Process)

Proces se provodi u visokoj peći a uz cink dobiva se i olovo sa srebrom, bakrom, antimonom, bizmutom itd. Taj proces je danas najefikasniji i njegova primjena je u stalnom porastu. Postupak je prikazan na slici 20.



**Slika 20: ISP postupak za dobivanje cinka**

Zasip peći sastoji se iz vrućeg prženca (cinkovno-olovnog), predgrijanog koksa (800<sup>0</sup> C), te malog dodatka vapna radi stvaranja troske. Kroz sapnice uvodi se zrak, predgrijan na 950<sup>0</sup> C. Prednost procesa je što ne treba provoditi selektivnu flotaciju Zn-Pb, a i ugljika za redukciju ne treba puno više nego da se dobiva samo cink. To je zato što se PbO reducira sa CO, koji nastaje reakcijom ZnO s ugljikom:



Redukcija ZnO je endotermni proces a PbO slabo egzotermni, pa se uz samo nešto malo dodanog koksa, reducira i olovo.

Reducirano olovo (s plemenitim metalima, bakrom i tragovima drugih reduciranih metala) sakuplja se na dnu i periodički ispušta iz peći zajedno s troskom. Nastale cinkove pare izlaze van na vrhu peći i odlaze u kondenzatore, gdje prelaze u tekući metal. Da se cinkove pare ne bi oksidirale u kondenzatoru, raspršuje se rastaljeno olovo, u kojem se cink otapa. Daljim hlađenjem, cink ispliva na olovu i izljeva se van. Plin iz kondenzatora s još uvijek 5% cinka, dalje se hladi, pri tome se cink djelomično oksidira u ZnO i vraća na prženje.

Usporedba kapaciteta proizvodnje cinka po pojedinim postupcima:

- 300 t/dan, ISP
- 0,06 t/dan, horizontalne retorte
- 10 t/dan, vertikalne retorte
- 100 t/dan, elektrotermijska redukcija

## 4.2.2. Rafinacija cinka

Cink dobiven destilacijom ima još 1-3% primjesa pa se mora rafinirati. Provodi se plamena rafinacija (pretapanjem i redestilacijom), dok se elektroliza ne primjenjuje za rafinaciju cinka, nego samo za njegovo dobivanje.

### 4.2.2.1. Rafinacija pomoću pretapanja

Proces se provodi na 440<sup>0</sup> C, blizu točke taljenja cinka, tako da se talinu ostavi mirno stajati određeno vrijeme.

Stajanjem taline stvore se dva sloja; gornji je cink s oko 1% olova (jer je olovo topljivo u cinku samo djelomično), a donji sloj je olovo s 5-6% cinka. Kod te temperature željezo se ne otapa u cinku nego se samo izdvaja kao teško taljivi spojevi Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub> i FeZn<sub>7</sub>, nazvani *tvrdi*

**cink**, koji čine poseban sloj između postojećá dva sloja. Tvrdi cink sadrži 4-6% Pb i 4-6% Fe, ostalo cink, te služi za cinkovo bjelilo.

Ostali oksidi isplivaju kao kora na površinu, koja služi kao zaštita od nove oksidacije i skida se na kraju procesa.

Odstranjivanjem gornjeg cinkovog sloja dobije se cink koji još sadrži do 1% olova i na stotine % željeza. Donji sloj olova ispušta se povremeno i višestrukim pretapanjem odstrani se suvišan cink, odnosno dobije se odsrebreno olovo. Mana te rafinacije je što se nečistoće uklanjaju samo djelomično.

#### **4.2.2.2. Rafinacija pomoću redestilacije - rektifikacija**

Tom rafinacijom dobiva se cink visoke čistoće. Postupak se primjenjuje za cink bogat s kadmijem i srebrom, koji se jedino tako mogu ukloniti iz cinka.

Postupak se provodi u New Jersey kolonama a bazira se na različitim točkama vrenja olova (1749<sup>0</sup> C), cinka (907<sup>0</sup> C), kadmija (770<sup>0</sup> C), bakra (2562<sup>0</sup> C) i željeza (3435<sup>0</sup> C), pa se iz smjese para ti metali izdvajaju u etapama. Ustvari to je frakcijska destilacija, koja se provodi u više kolona.

Prvo dolazi olovna a zatim kadmijeva kolona. Svaka kolona sastavljena je iz plitkih taca, koje su napravljene iz karborunduma i stepeničasto poredane jedna iznad druge, i u njima ostaje mali sloj rastaljenog metala.

Donji dio kolone (isparivač) grije se pomoću generatorskog plina, dok je gornji dio toplinski izoliran i služi kao filter za pare metala.

Postupak: sirovi cink najprije dolazi u običnu rafinacijsku peć, u kojoj se putem likvacije odvoji glavni dio olova i željeza. Zatim cink odlazi u predgrijač, gdje se zagrije na 550-600<sup>0</sup> C i od tuda tekući metal ide u isparivač olovne kolone, gdje je temperatura 1100-1200<sup>0</sup> C.

U tom isparivaču ispari sav cink (907<sup>0</sup> C) i kadmij (770<sup>0</sup> C), te nešto olova. Nastale pare cinka, kadmija i nešto olova idu u gornji negrijani dio kolone - pročišćavač ili povratni kondenzator. U tom negrijanom dijelu sve olovo prelazi u tekuće stanje, raspoređuje se po tacama, spušta se i sakuplja u sakupljivaču. Cink tu kondenzira samo neznatno. U toj olovnoj koloni dobiva se nečisto olovo s 1-1,5% cinka i prerađuje se na olovo, cink i tvrdi cink.

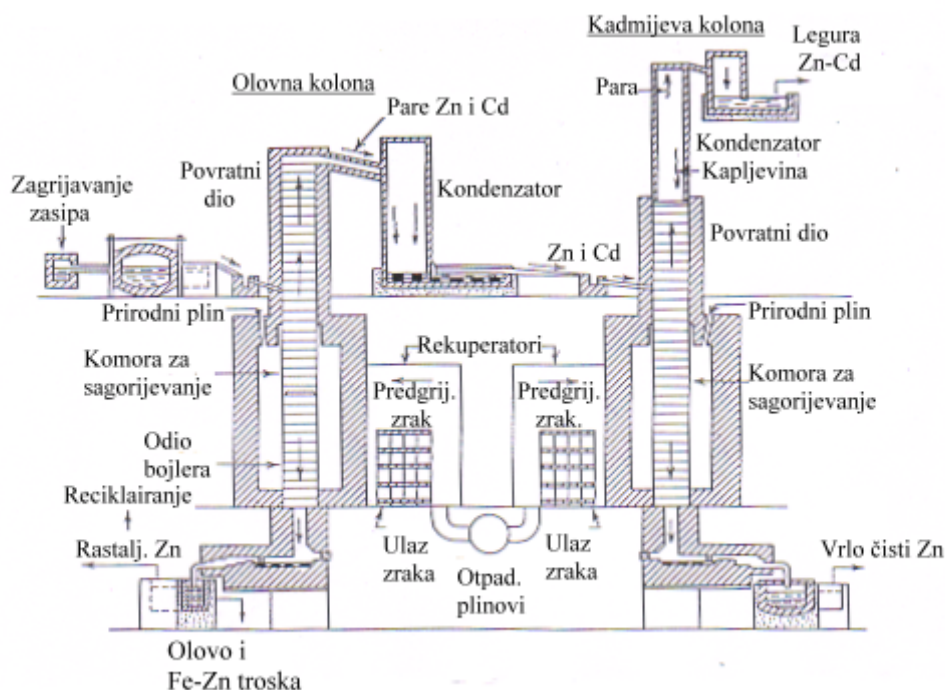
Pare cinka i kadmija odlaze na vrh olovne kolone i prelaze u drugi kondenzator, smješten do olovne kolone, gdje se kondenziraju. Dobiveni tekući cink onečišćen je samo s kadmijem, te odlazi dalje u isparivač kadmijeve kolone. U kadmijevoj koloni temperatura je niža za 100<sup>0</sup> C,

pa ispari sav kadmij i samo dio cinka. Cinkove pare kondenziraju se u gornjem dijelu kolone, taj cink je praktički bez kadmija i čistoća mu je 99,99-99,995%, te teče van na dnu kolone.

Na vrhu kolone izlaze pare kadmija s nešto cinka i odlaze u limeni kondenzator koji se nalazi do kadmijeve kolone, u kojem se dobiva kadmijev prah s preko 40% kadmija. Prah se otapa u sulfatnoj kiselinu, gdje se istaloži cink, a kadmij dobiva kao spužvasti.

Ako se želi dobiti još čišći cink, primjenjuju se dvije olovne kolone na jednu kadmijevu.

Kod dobivanja cinka, vrlo važan nusprodukt je **indij**. Indij se ponaša tako da kod prženja cinkovih koncentrata prelazi u prženac, zatim kod destilacije cinka 75% indija ispari i odlazi u cink, a kod redestilacije, indij kao metal s visokom točkom vrenja odlazi u donji dio s olovom. Količina indija u olovu je najveća koncentracija pri bilo kojoj proizvodnji.



**Slika 21: Rafinacija cinka u New Jersey kolonama**

Rafinacija cinka elektrolizom se ne primjenjuje, jer je mnogo isplativije elektrolitičkim putem dobivati cink pri hidrometalurškoj preradi cinkovih koncentrata.

### 4.2.3. Hidrometalurgija cinka

#### 4.2.3.1. Elektrolitičko dobivanje cinka

Cink dobiven elektrolitičkim putem ima čistoću 99,99% i ne treba se rafinirati. U svijetu

se tim postupkom proizvodi 80% cinka.

Pri hidrometalurškom postupku ruda se prvo prži, usitnjava radi boljeg kontakta sa sredstvom za izluživanje, zatim izlužuje razrijeđenom sulfatnom kiselinom da se cink prevede u otopinu kao topivi cink(II)-sulfat, a iz te otopine cink se dobiva elektrolizom.

### ***Prženje***

Ako kao sirovina služi ZnS, koji je slabo topiv u sulfatnoj kiselini, prvo ga se prženjem prevodi u oksid.

### ***Izluživanje***

Izluživanje se provodi sa starim elektrolitom iz pogona elektrolize. Da bi se izlužilo što manje nečistoća, posebno željeza (taloži se kao hidroksid a problem je separacija Zn-Fe) izluživanje se može provesti u više stupnjeva. Dan je primjer izluživanja u dva stupnja.

#### I. stupanj

Izluživanje u prvom stupnju je neutralno a provodi se sa slabom kiselinom od izluživanja u drugom stupnju u što se dodaje prženac, ZnO. U slaboj kiselini cinkovi spojevi otapaju se vrlo malo ili gotovo ništa, ali se zato tu talože neke nečistoće, pa je glavni zadatak neutralnog izluživanja hidrolitičko pročišćavanje otopine od željeza, arsena i antimona. Hidrolitičkim taloženjem ne mogu se odstraniti bakar, kadmij i klor, nego se za njihovo odstranjivanje primjenjuju druge metode. Miješanje traje preko dva sata i za to vrijeme kiselina se potroši pri reakciji s ZnO, kojeg u obliku ZnSO<sub>4</sub> prevodi u otopinu.

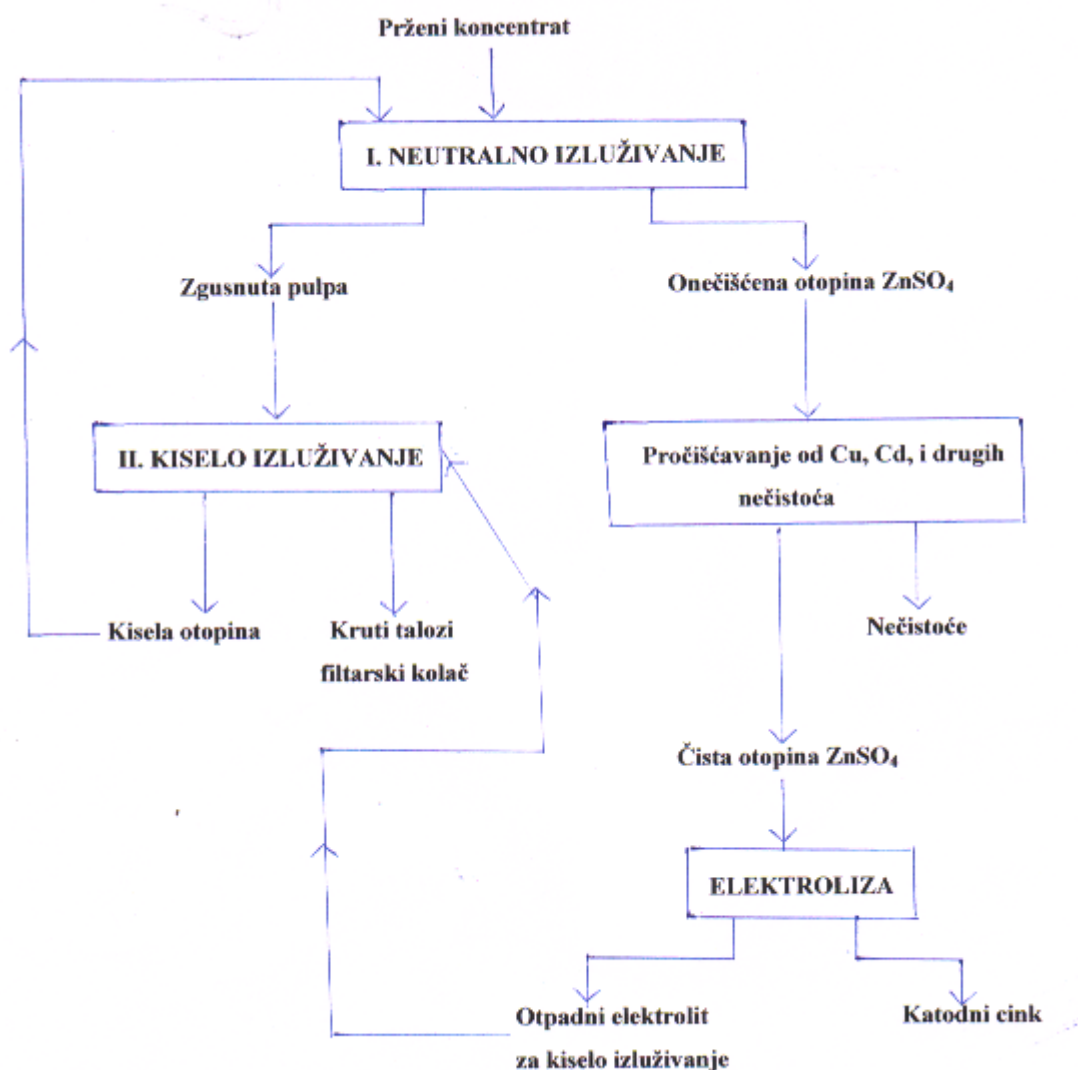
Reakcija se ubrzava uvođenjem pare, koja povisuje temperaturu na 98<sup>0</sup> C. Vrlo važno je pratiti pH otopine, jer kod neutralnog izluživanja dolazi, uslijed povišenja pH vrijednosti, do taloženja metalnih hidroksida. Svaki hidroksid ima svoje pH područje taloženja, a s povišenjem pH smije se ući samo do početka taloženja cinka, a to je kod pH 6.

Da bi se željezo istaložilo hidrolitički mora se prevesti u Fe<sup>3+</sup> oblik (s kisikom ili MnO<sub>2</sub>). Arsen i antimon talože se tako da sa željezom stvaraju dvojne soli, pa se mora paziti da postoji dovoljna količina željeza u otopina (za uklanjanje arsena količina željeza mora biti 50 puta viša od arsena). Sadržaj iz tog tanka odlazi u zgušnjivače. Otopina iz zgušnjivača odlazi na pročišćavanje od bakra, kadmija kobalta i niza manjih količina drugih metala, a zatim na elektrolizu. Kruti talog, bogat sa cinkom, odlazi u II. stupanj na kiselo izluživanje.

#### II. stupanj

Kiselo izluživanje u drugom stupnju, provodi se sa starim elektrolitom iz elektrolize. Tu se treba izlužiti što više ZnO. Bez obzira na istaložene nečistoće u I. stupnju, još uvijek ih ima, a zbog

viška kiseline, nastavljaju se izluživati i u tom stupnju: željezo, arsen, antimon, kobalt, nikal, bakar i dr.. Pri tom izluživanju sulfatna kiselina se jako neutralizira sa ZnO, te nakon toga služi za izluživanje u I. stupnju; tankovi se prazne u zgušnjivače, otopina ide u prvi stupanj, a kruti dio se taloži, filtrira i ispire. Filtarski kolač ide talioničarima jer sadži još 8-12% Zn, 4-5% Fe, 150-300 mg Ag/dm<sup>3</sup> i dr. Tankovi su tipa Pachuka.



**Slika 22: Shematski prikaz hidrometalurškog dobivanja cinka**

### *Pročišćavanje*

Otopina ZnSO<sub>4</sub> nakon I. stupnja izluživanja odlazi na pročišćavanje prije elektrolize. S pročišćavanjem se ne odstranjuju potpuno pojedine nečistoće, nego se ide do neke granice koja neće smetati pri elektrolizi. Pročišćavanje se provodi s raznim sredstvima:

cementacijom sa cinkovim prahom uklanja se bakar i kadmij, zatim s Na-Sb tartaratom arsen, antimon i nikal, s ksantogenatom germanij, a  $\alpha$ -nitrozo  $\beta$ -naftolom kobalt i s  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  klor. Nastali talozi prerađuju se sa ciljem iskorištavanja vrijednih sastojaka kao što su: Co, Ge, Cd, Cu, Zn.

### ***Elektroliza cinka***

Pročišćena otopina  $\text{ZnSO}_4$  odlazi u elektrolitičku ćeliju.

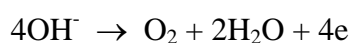
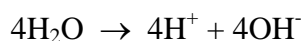
Postrojenje za elektrolizu sastoji se od niza (300-400) kaskadno poredanih, drvenih ili betonskih kada (ćelija) presvučenih kiselootpornim slojem od olova, bitumena, asfalta ili plastike. Dimenzije kada su različite (primjer: dužina 4,57 m, širina 0,85 m i dubina 1,68 m). Odozgo se u kade u elektrolit uranjaju anode i katode.

Anode su rešetkaste i rupičaste olovne ploče (99% Pb i 1% Ag, a može i Sr, Ca, Ti)), debljine  $1,25 \cdot 10^{-2}$  m. Katode su obično od tvrdog valjanog aluminijska ili cinka, debljine  $0,6 \cdot 10^{-2}$  m. Gustoća struje je prosječno 400-600  $\text{A/m}^2$  (Anakonda postupak ima najnižu gustoću 320  $\text{A/m}^2$ , a Taiton postupak najveću, do 1040  $\text{A/m}^2$ ). Radna temperatura mora biti 35-45 $^{\circ}$ C, pa u ćeliji postoji i hlađenje pomoću olovnih spirala s vodom. Razmak između elektroda održava se s gumenim čepovima, a iznosi 0,09 m. Napon elektrolize je 3,5 V (teorijski 2,35 V). Iskorištenje struje je 93%.

Pri elektrolizi dolazi do razelektriziranja cinkovih iona i taloženja cinka na katodi:



Na anodi se razvija kisik i razelektriziravanju  $\text{OH}^-$  ioni iz elektrolita, koji nastaju uslijed elektrolitičke disocijacije vode:



Sumarna reakcija je:



Cink se teorijski ne bi mogao taložiti iz vodenih otopina na katodi jer ima negativniji potencijal izdvajanja (-0,76 V) od vodika (0,00 V), a zna se da se na katodi prvo izdvaja elektropozitivniji element, u ovom slučaju to bi bio vodik. Ali uslijed prenapona vodika na cinkovoj ili aluminijskoj katodi u kiseloj otopini, vodik postaje elektronegativniji (-0,9V) od cinka, pa je izdvajanje moguće.

Elektroliza je ekstremno osjetljiva na prisutne nečistoće, a njihovo ponašanje zavisi o njihovom potencijalu izdvajanja.



Elektronegativnije nečistoće od cinka (K, Na, Ca, Mg, Al i Mn) ne interferiraju direktno s procesom elektrolize, osim u slučaju kada ih ima više, pa raste viskozitet elektrolita. Zato im je dozvoljena granica u elektrolitu do  $60 \text{ g/dm}^3$ .

Kod nečistoća s elektrodnim potencijalom izdvajanja između  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{H}^+$ . U slučaju olova, kadmija, talija i kositra, prenapon vodika je viši od onog kod cinka, pa se talože kao nečistoće na cinku. Kod željeza, kobalta i nikla, prenapon je niži nego kod cinka, oni se također talože sa cinkom, ali mogu se ponovo lako otopiti s kiselim elektrolitom. Zato tih nečistoća smije biti vrlo malo jer imaju veliki utjecaj na iskorištenje struje.

Elektropozitivnije nečistoće od cinka (Cu, As, Sb, In, Te i Ge) talože se sa cinkom na katodi, ona se uz njih otapa i nastaju rupe na katodnom cinku. One smanjuju i iskrištenej struje, pa su najštetnije nečistoće.

Za elektrolizu su osim čistoće elektrolita važni i temperatura, napon, gustoća struje i koncentracija kiseline. Zato je kod elektrolize cilj zadržati koncentracije cinka i kiseline konstantnim. Ne može se raditi s previše razrijeđenim elektrolitom, a to je i razlog zašto se ne ide na potpuno izlučivanje cinka iz elektrolita, nego postoji donja granica pri kojoj se još uvijek dobiva kompaktni cink i do kuda se može ići s koncentracijom. Na početku elektrolit sadrži  $100\text{-}160 \text{ g Zn/dm}^3$  (kao sulfata) i elektroliza se provodi dok se sadržaj cinka u otopini ne smanji na  $30\text{-}40 \text{ g Zn/dm}^3$ . Istovremeno povećava se koncentracija sulfatne kiseline, od početnih, normalnih za rad  $115 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$  na  $150\text{-}200 \text{ g/dm}^3$ , pa se takav stari elektrolit šalje u II. stupanj izlučivanja. Izvađena količina nadomješta se sa svježom neutralnom otopinom od izlučivanja, i podešava opet na  $115 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ .

Tanke ploče katodnog cinka (4,5-11,5 kg) vade se svakih 18-48 sati, a problem je što se pri pretaljivanju lako oksidiraju. Da se oksidacija spriječi, moraju se taliti na što nižoj temperaturi (ispod  $480^\circ \text{C}$ ) u neutralnoj ili redukcijskoj atmosferi peći s dubokim ognjištem. Najbolje je indukcijsko zagrijavanje. Peć radi tako da se osušene katode uranjaju što brže u talinu. Pri pretaljivanju nastaje i troska, koja se sastoji iz ZnO i kapljica cinka. Da bi što manje cinka prešlo u oksid, dodaje se salmijak ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), koji otapa oksidnu koru s površine kapljica. Dobiveni fini cink ima čistoću 99,99%.

## 5. METALURGIJA ŽIVE

Smatra se da je živa otkrivena 1500. godine p.n.e., a prvi zapisi o njoj potječu iz 315. godine p.n.e., kada Teofrast opisuje obradu «španjolskog cinobera» uz dobivanje žive.

Grci su živu nazivali **hydor argirus** – vodeno srebro, a Rimljani **argentum vivum** – živo srebro. Alkemičari vežu živu uz planetu Merkur (grčki bog Merkur - brz i pokretan), pa od tuda i njeno ime u pojedinim jezicima (engl. mercury).

Svjetska proizvodnja žive jako varira u pojedinim periodima. Tako je 1960. godine bila 9440 t, 1970. 10100 t, 1978. 6000 t a 2000. 1800 t. Jedan od razloga smanjenja potrebe za živom je smanjena upotreba žive kao sredstva za zaštitu bilja.

Živa se prodaje na boce, koje su iz ljevanog željeza i sadrže 34,5 kg (izvorno 75 lb) žive. Boce su željezne zato što se željezo ne otapa u živi. U živi se lako otapaju olovo, kositar, cink, kadmij, aluminij, zlato, bakar i srebro. Cijena jedne boce bila je 1998. godine 137 \$.

Točka taljenja žive je  $-38,83^{\circ}\text{C}$  (ispod je bijeli metal), vrenja  $356,73^{\circ}\text{C}$  (iznad je bezbojna para) a gustoća  $13,54 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Primjenjuje se zbog niske točke taljenja i vrenja, velike gustoće, postojanosti prema kisiku, sposobnosti da gradi amalgame iz kojih se može ponovo lako dobiti, te zbog jakog optičkog zračenja njenih zagrijanih para. Ima relativno malu toplinsku i električnu vodljivost.

Primjenjuje se kao kontaktni materijal pri proizvodnji šaltera, ispravljača, lampi sa svjetlećim lukom, te za termometre, barometre, tahometre i termostate, zatim za postizanje visokog vakuuma, pa za elektrode, zubne plombe, kao katalizator. Uz talij, sa živom se može mjeriti temperaturu do  $-58^{\circ}\text{C}$ . Prije se je primjenjivala za proizvodnju ogledala (Sn-amalgami) i za pozlaćivanje (Au i Ag-amalgami).

Važna je primjena i živinih spojeva.

*Fulminat* –  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , je eksploziv za punjenje kapsli.

*HgO* – žuti ili crveni prašak, služi kao katalizator, u medicini, za anode, za proizvodnju živinih soli, živinih organskih spojeva.

*Kalomel* –  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , služi kao lijek i bjelilo. Najrjeđi mineral žive u prirodi. Fungicid i insekticid, kalomel elektrode, katalizator. Sublimira na  $385^{\circ}\text{C}$ .

*Sublimat* –  $\text{HgCl}_2$ , vrlo je otrovan, služi za dezinfekciju, nekada je služio za impregnaciju drveta, kao pojačivač u fotografiji, kao katalizator.

*Cinober* –  $\text{HgS}$ , služi kao boja za gumu, kaučuk, keramiku a u prošlosti i kao kozmetičko sredstvo, te kao katalizator za različite kemijske sinteze.

Poznate su i legure žive, od koji je najpoznatija bila legura sa srebrom za zubne plombe (Sn-Cu-plemeniti metal amalgam).

Živa se dodaje legurama olova zbog povećanja tvrdoće, u tiskarskoj industriji može zamijeniti kositar koji se također dodaje za povećanje tvrdoće. Dodaje se i legurama za lemljenje.

## 5.1. RUDE ŽIVE

*Cinabarit*,  $\text{HgS}$  je najvažnija ruda s teorijski 86,2% Hg. Pratelji cinabarita su slobodna živa, pirit, neki minerali sumpora, arsena i antimona, slobodni sumpor, bitumen te jalovina. Živine rude su obično siromašne. Najbogatije su u Almadenu (Španjolska), s 2,55-15% Hg (do sada je dobiveno oko 300000 t žive), Monte Amiati (Italija) s 0,5-0,7% Hg i Idriji s 0,5% Hg.

Bogatim se smatraju rude s preko 3% Hg. Rudnici žive su jako stari. Tako se Almaden iskorištava oko 2000 godina a Idrija radi od 1497. godine. Šuplja stena pod Avalom poznata je još iz kamenog doba, ali radi tek od 1968. godine.

U Kaliforniji poznata su nalazišta New Almaden i New Idria.

## 5.2. PRIPREMA I DOBIVANJE ŽIVE

### 5.2.1. Flotacija i sušenje

Za siromašniju rudu potrebno je obogaćivanje. Dobrom pripremom pokazalo se sušenje rude na ispod 5% vlage. Sušenje se provodi na otvorenom ili u bubnjastim pećima.

U Idriji je postojala i priprema u vidu primitivne separacije – prebiračnica ili klasirnica, gdje se je samo odbacivala jalovina i ruda klasirala na krupnu (>0,04 m) i sitnu.

Flotacija, ako se uopće primjenjuje, služi za rudu s arsenom i antimonom, jer se pri flotaciji postiže njihova separacija. Koncentriranje flotacijom nije uvijek ekonomično, te se iz sulfidnih ruda više isplati dobivati živu direktno destilacijom. Iskorištenje žive kod destilacije je preko 95%, a kod flotacije 80-85%.

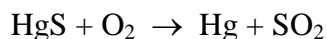
Živa se lako izdvaja iz svojih ruda. Još je Agrikola u 16.-tom stoljeću znao pet metoda za njeno dobivanje. Za dobivanje žive gotovo uvijek služi suhi način. Proces se provodi iz usitnjene rude u:

- direktno zagrijavanjem pećima (uglavnom)
- indirektno zagrijavanjem muflama ili retortama (prije se je primjenjivao za bogatu rudu, a danas samo za neke specijalne međuprodukte)

### 5.2.2. Peći s direktnim zagrijavanjem

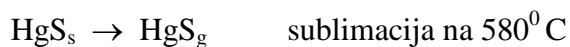
Najvažnija polazna sirovina je HgS, neotrovnja je i lako se transportira.

Prva faza je direktno prženje HgS, pri čemu dolazi do oksidacije sumpora i oslobađanja žive:

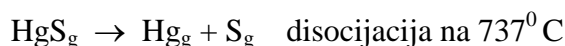


Ta reakcija je intenzivna na 350-400<sup>0</sup> C, ustvari da bi živa izdestilirala temperatura mora biti bar 357<sup>0</sup> C (znači iznad vrelišta žive).

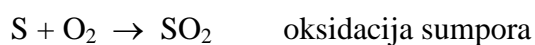
Da bi sav HgS koji je zarobljen u unutrašnjosti rude sublimirao, mora se postići temperatura njegove sublimacije, a to je 580<sup>0</sup> C:



Kod te temperature sav HgS prelazi u plinovito stanje, miješa se s ostalim plinovima, a još bolje je proces voditi na 737<sup>0</sup> C, kada HgS disocira na živu i pare sumpora:



Nastale pare sumpora odmah reagiraju s kisikom iz zraka:



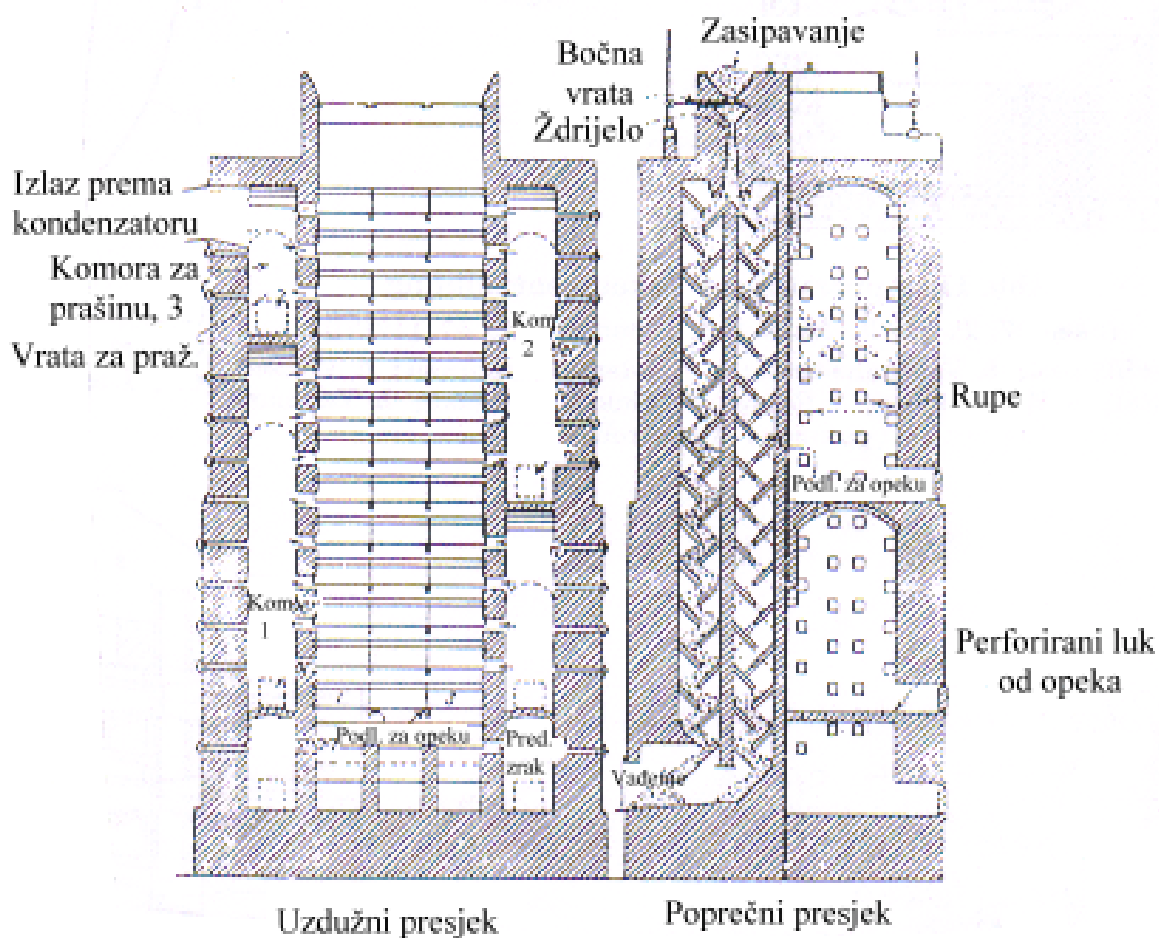
Kod tih uvjeta ne može doći do ponovne oksidacije žive i nastajanja HgO, jer se HgO raspada već na 450<sup>0</sup> C.

Oksidacija sa zrakom povoljnija je za siromašniju rudu, pri tome su radnici manje izloženi djelovanju otrovnog plina, jer su živine pare više razrjeđene sa  $\text{SO}_2$ , sa suviškom zraka i s plinovima od loženja.

Za takav način dobivanja žive prvo su se primjenjivale šahtne peći: Scottova presipna i Čermak-Spirekova, a danas se primjenjuju rotacijske i etažne.

### 5.2.2.1. Scottova presipna peć

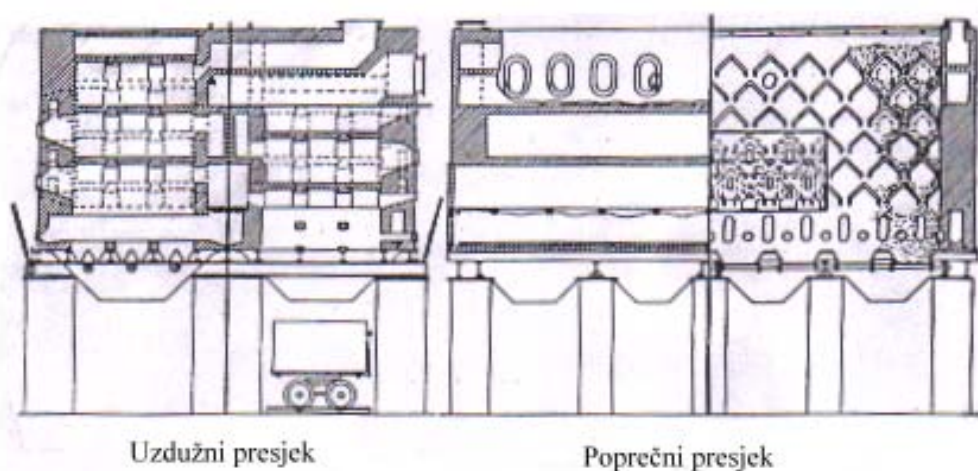
Njena konstrukcija smatrala se najboljom za tu vrstu peći (New Almade 1875.). Imala je ugrađene sedlaste strehe po kojima se je ruda spuštala kroz peć.



Slika 23: Scottova presipna peć

### 5.2.2.2. Čermak-Spirekova peć

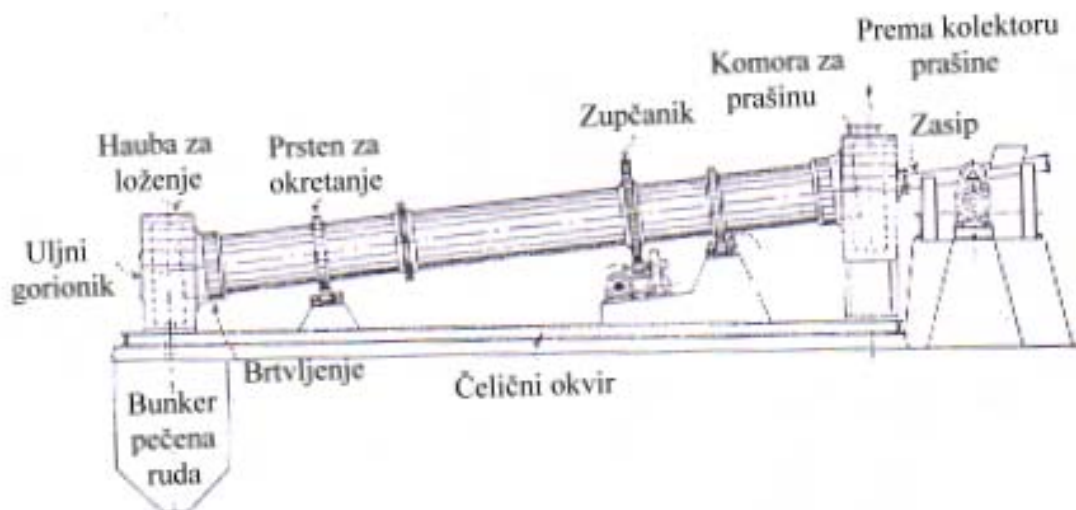
Izgrađena je u Idriji 1886. godine. Prerađivala je sitnu rudu, a takvu preradu omogućavale su ugrađene kose strehe, preko kojih je ruda klizila kroz peć. Streha je bilo više redova, pri čemu su gornji redovi bili izgrađeni od ljevanog željeza a srednji od prvoklasnog šamota. Po nekoliko redova streha činilo je odgovarajuću zonu u peći gdje su se odvijale glavne reakcije (zona sušenja, zona prženja, zona sagorijevanja i zona hlađenja)



Slika 24: Čermak-Spirekova peć za živu

### 5.2.2.3. Rotacijske peći

Pokazale su se najboljim, a primjenjuju se od 1913. godine. Peć je nagnuta pod kutom od  $3,5-5^{\circ}$ , promjer je 1-1,5 m, duljina 10-20 m, a okreće se brzinom od  $0,67-2 \text{ min}^{-1}$ . Temperatura na povišenom dijelu peći je  $320-400^{\circ} \text{C}$  a na kraju za izlaz zasipa  $700-800^{\circ} \text{C}$ . Ruda prolazi kroz peć odozgo nadolje, a u protustruji dolazi gorivo. Peći imaju veliki kapacitet i velika je brzina procesa. U procesu nastaje dosta prašine, ali problem je riješen uvođenjem boljeg brtvljenja, uvođenjem modernih uređaja za odvođenje prašine iz plinova prije njihovog ulaska u kondenzatore. Iskorištenje žive u rotacijskim pećima je 95% iz rude koja sadrži 0,3% Hg. Rudi se po potrebi dodaje vapnenac, drveni ugljen ili koks.



**Slika 25: Rotcijska peć za dobivanje žive**

#### 5.2.2.4. Etažne peći

Uz rotacijske, smatraju se također pogodnim. Prednost im je što prerađuju sitniju rudu nego rotacijske peći, imaju bolje iskorištenje topline, ali proizvode i više prašine.

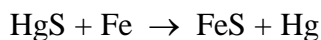
#### 5.2.2.5. Fluo-solid reaktori

Nisu u primjeni jer nije riješeno odvajanje prašine.

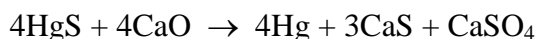
### 5.2.3. Peći s indirektnim zagrijavanjem

U njima se prerađivala bogata ruda a zbog visoke cijene prerade, danas se primjenjuju još samo ponegdje za preradu određenih međuprodukata, koncentrata i stupe. Prženje se provodi bez pristupa zraka, a plinovi loženja ne dolaze u dodir s destilacijskim plinovima, pa je u njima koncentracija žive veća, manji im je volumen i za njihovo kondenziranje potrebni su manji kondenzatori.

Retorte mogu biti željezne, glinene, šamotne, keramičke ili iz silicijevog karbida. Ako su željezne mora se dodati 10-20% CaO, da se spriječi reakcija HgS sa željezom, pri čemu nastaje krti FeS:



Dodatkom vapna ne dolazi do te reakcije, nego do:



Uz sve mjere predostrožnosti trajnost retorti je samo pola godine.

U retori se mora postići temperatura do  $800^{\circ}\text{C}$  indirektnim zagrijavanjem, pa je potrošnja goriva veća nego kod drugih uređaja.

Retorte mogu biti postavljene koso ili vodoravno. Mana vodoravnih retorti je ta da su pri ručnom vađenju izgorjelih sastojaka (2-3 puta dnevno) radnici izlažu trovanju s otrovnim plinovima. Ta opasnost je manja kod kosih retorti.

Zbog otrovnosti žive njeno dobivanje je opasno pa se mora jako paziti na zaštitu radnika. U zraku hale dozvoljeno je svega  $0,1 \text{ mg Hg/m}^3$ . Slijed oboljenja je: zapaljenje desni, ispadanje zubi, oboljenje bubrega, malaksalost i na kraju smrt. Mjere zaštite su dobro provjetravanje prostorija, pranje ruku prije jela, žvakanje slanine za vrijeme rada da se stvori zaštitni masni sloj u ustima, zatim kupanje poslije rada. Zidovi i podovi hala moraju biti iz materijala koji se lako peru. Sprej kalcijev polisulfid smanjuje postotak žive u zraku.

#### 5.2.4. Kondenzacija živinih para

Živine pare dobivene jednim od tih načina, moraju se kondenzirati. Kondenzacija je najteži dio cijelog procesa, a potpuna kondenzacija nikada se ne postiže. Dio žive taloži se kao tekući metal, a dio kao stupa; tamni mulj sastavljen iz fine raspršene žive s ostalim produktima destilacije i sublimacije, te ostalim sastojcima iz peći i rude.

Za kondenzaciju najviše se primjenjuje hlađenje plinova u velikim komorama. Mokro čišćenje i filtri s vrećama nisu pogodni, a elektrofiltri su preskupi.

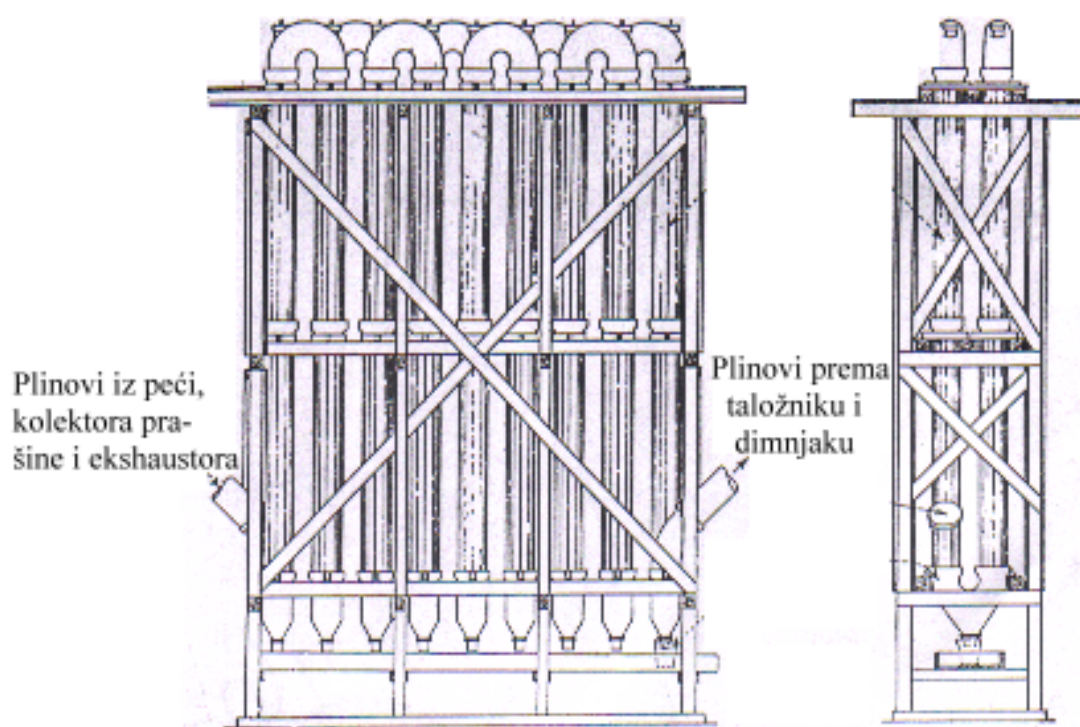
Između peći i kondenzatora obično se postavlja jedna do dvije ciklone (odvajača prašine). U ciklonama se živa ne smije ohladiti do temperature kondenzacije, da se ne bi već tu taložila.

Kondenzatori se grade u obliku vertikalnih cijevi s koljenima, da plin može ići u više odvojenih putova. Kondenzatori moraju biti otporni prema koroziji i trebaju imati dobru



toplinsku vodljivost. Za njihovu izgradnju služe Ni-Cr legure, monel metal (Ni-Cu legura), keramika i lijevano željezo.

Najpoznatiji su **Čermakovi keramički kondenzatori** sa cijevima elipsastog presjeka u obliku nogavica od hlaća. Donjim dijelom uronjeni su u bazene s kosim dnom. Temperatura ulaznih plinova je 150-200<sup>0</sup> C, a izlaznih 25-40<sup>0</sup> C, pa se kondenzatori moraju izvana intenzivno hladiti vodom. Poslije kondenzatora dolaze **kondenzacijske komore** (zgustilnice), izrađene iz drveta premazanog katranom, a dno je betonsko. Njihov zadatak je da razrijede plinove, smanje im brzinu i istalože preostalu živu. Na dnu tih komora sakuplja se glavni produkt kondenzacije - **stupa**, koja sadrži 40-80% žive. Dužina putova kondenzacije je na primjer u Idriji 720-750 metara.



**Slika 26: Čermakovi keramički kondenzatori za živu**

### 5.2.5. Dobivanje žive iz stupe

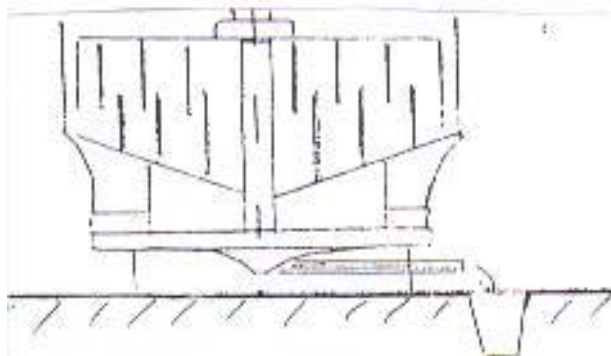
Ako je ruda bitumenozna, veći dio žive dobiva se preradom stupe, a manji direktno. Tako se u Idriji 78-91% žive dobiva iz stupe, a 9-22% direktno.

Stupa, glavni produkt kondenzacijskih uređaja je smjesa sitnih kapljica žive, praha, sumpora, čađi, katrana, sulfatne kiseline, HgSO<sub>4</sub>, bitumena, vodenih kapi, oksida arsena i antimona itd.

Za njenu preradu dodaje se 10-30% CaO, koji veže vlagu, saponificira masne primjese, neutralizira kiselinu i djelomično otapa  $\text{HgSO}_4$ . Na taj način izluči se najveći dio žive.

Nekada se živa gnječila i cijedila ručno s vapnom na kosim stolovima, a danas se primjenjuju Exellijeve prese. Presa je niska cilindrična posuda od lijevanog željeza, promjera oko 1,2 m, s konusnim dnom na kojem su ugrađeni okomiti noževi. U sredini je osovina s ručkama na kojima se također nalaze noževi, ali okrenuti prema dolje. Stupa se gnjeći između noževa i pri tome do 75% žive se izdvaja i otječe u bazen za živu. Exelli presa je prekrivena radi štetnih plinova. Radi diskontinuirano: 20-30 kg stupe izmiješa se s 10% ili po potrebi CaO, te gnječi oko 30-40 minuta.

Čistoća žive u Idriji je 99,99-99,995%.

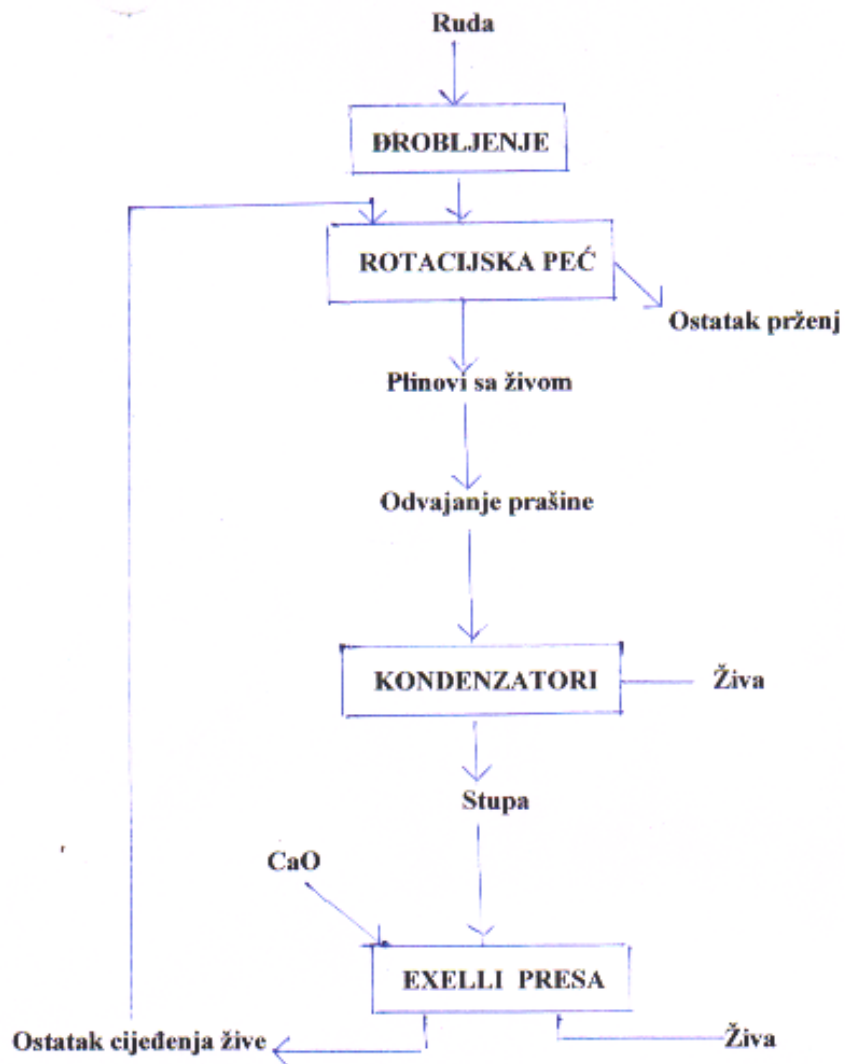


Slika 27: Exellijeva presa za živu

### 5.2.6. Rafinacija žive

Za određene svrhe živa se rafinira na različite načine:

- **Propuhivanjem sa zrakom** – lako oksidirajući metali stvaraju film oksida koji pliva na površini
- **Pranje s 8%-tnom  $\text{HNO}_3$**  – fino ukapljena živa ide pod tlakom kroz stup s  $\text{HNO}_3$ , zatim se ispiru vodom, pa amonijevim nitratom itd.
- **Elektrolitička rafinacija** - s otopinom  $\text{HgO}$  u  $\text{HClO}_4$ . Pri destilaciji živa se je oslobodila samo onih sastojaka koji su isparljivi. Ostaju Pb, Zn, Cd, ali pošto su neplemenitiji od žive ne talože se pri elektrolizi na katodi sa živom.
- **Vakuum destilacija**



Slika 28: Shema prerade živine rude

## 6. META LURGIJA ZLATA I SREBRA

Metali su u starim vremenima povezivani prema boji (i 7 dana) s nebeskim tijelima: Au – Sunce, Ag – Mjesec, Fe – Mars, Hg – Merkur, Sn – Jupiter, Cu – Venera i Pb – Saturn.

Zlato i srebro obično dolaze zajedno u rudama i nusproduktima prerade olovnih i bakarnih sulfidnih ruda.

Prvi zapisi o zlatu nađeni su na hijeroglifima iz oko 4000 godine p.n.e., ali se je vjerojatno primjenjivalo i ranije.

Gotovo čisto zlato dobivali su Egipćani dugim zagrijavanjem komada zlata s kamenom soli na oko 1000<sup>0</sup> C. Već su Egipćani pokušavali od svega napraviti zlato, što se inače pripisuje alkemičarima.

Osvajači poslije Kolumba otkrili su, u želji za proizvodnjom što više zlata, amalgamaciju (ima naznaka da su je već primjenjivali i Rimljani). Amalgamacija je bila najvažniji postupak dobivanja zlata do kraja 19. stoljeća.

Zlato se primjenjuje za nakit, različite ukrase, novac, dijelove nekih uređaja u medicini, elektrotehnici, pri bojenju, za uređaje u kemijskoj industriji. Čisto zlato primjenjuje se (zbog mekoće) ograničeno, na primjer za pozlate – listići debljine  $1 \cdot 10^{-4}$  m. Zato se obično legira s bakrom i srebrom. Spojevi su mu toplinski nestabilni, pa se pri zagrijavanju raspadaju a ostaje meko zlato. Zlato apsorbira živu i nastaje legura s do 40% Au. Kvaliteta mu se određuje karatnom skalom - maseni udio čistog zlata na 24 dijela ukupnog metala.

Zlato je meko, točka taljenja je 1064,18<sup>0</sup> C, vrenja 2856<sup>0</sup> C, a gustoća 19,3·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>. Žuto je ali se boja mijenja ovisno o zncima, te je kod većih crno, crveno. Čisto mehanički neobrađeno zlato je bijelo. Najkovkiji i najduktilniji metal, pa se rade folije od  $1 \cdot 10^{-5}$  m debljine. Najpasivniji element koji se otapa u zlatotopci (HCl:HNO<sub>3</sub> = 3:1).

Srebro se spominje već u Knjizi postanka, a njegova separacija od olova poznata je bila prije 6000 godina u Egiptu. Srebro se tali na 961,78<sup>0</sup> C, vrelište mu je na 2162<sup>0</sup> C a gustoća 10,5·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>. Srebro je najbolji vodič topline i elektriciteta. Služi za izradu pribora za jelo, nakita i novca. 1/20 troši ga se pri izradi fotografskih materijala. Njegove legure služe za električne kontakte, zatim u zubarstvu i farmaciji. Najpoznatija legura je Ag-Cu – sterling (92,5% Ag i ostalo Cu). Legura za zubne plombe sadrži 60-70% Ag, 18-25% Sn, 2-4% Cu,

0,5-2% Zn a amalgamira se s različitim količinama žive. Bar u 14 jezika srebro je naziv i za novac.

Srebra ima  $10^{-8}$  % (maseni postotak) a zlata 1/10 od te količine

Zlato se nalazi uglavnom u samorodnom obliku (sadrži 1-40% Ag, te Cu i Fe). Elektrum je prirodna legura, davno poznata, s 15 do 35% Ag. Zlato se inače legira s mnogo metala, radi povećanja tvrdoće ili dobivanja egzotičnih boja. Ipak, najčešće se legira s do 10% srebra.

Nalazimo ga kao primarne naslage gorsko zlato (zlatne žile u kvarcu), te sekundarne naslage - aluvijalno zlato (pijesci). U Australiji je nađen grumen od 270 kg.

U prirodi se pojavljuje u spojevima samo s telurom i selenom.

U  $1\text{m}^3$  morske vode ima ga  $0,4-0,8 \cdot 10^{-6}$  kg. Nalazišta su u JAR, Australiji, Kanadi, SAD i bivšem SSSR.

Srebro obično dolazi kao pratitelj sulfidnih olovnih i bakrenih ruda. Nešto malo ima ga u elementarnom obliku, a dobiva se i iz rude argentinita,  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

## 6.1. POSTUPCI DOBIVANJA ZLATA I SREBRA

Iz ležišta elementarnog zlata, ono se dobiva :

Ispiranjem - uklanja se jalovina. Ustvari to je taložno koncentriranje za naplavine.

Izluživanjem - kao i srebro, selektivno izdvajanje pomoću amalgamacije i cijanizacije.

Zlato i srebro dobivaju se kao nusprodukti pri dobivanju bakra i olova, a dobivena legura naziva se DORE metal.

### 6.1.1. Ispiranje

Najstariji način pri kojem se pijesak ispire vodom, a zlato se zbog velike gustoće taloži brže od jalovine. To je gravitacijska koncentracija.

Ispiranje se provodi u - zlatnom runu (vjerojatno je služila ovčja koža), tavama, žljebovima, hidraulički, jaružanjem. Nakon tog obogaćivanja slano je na amalgamaciju.

## **6.1.2. Izluživanje**

Postoji pet postupaka, od kojih su neki odbačeni zbog neekonomičnosti. Amalgamacija je do cijanizacije bila glavni postupak.

U novije vrijeme patentiran je i postupak izluživanja zlata na gomilama, s nepropusnim dnom, da se dobivena izlužena otopina može odvoditi. Izluživanje je s natrijevim cijanidom i vapnom, i traje mjesec dana (Nevada).

### **6.1.2.1. Amalgamacija**

Neefikasan postupak. Zlato i srebro stvaraju sa živom amalgam a zatim se živa izdestilira.

Postrojenje čini drobilica rude (bar 60% rude je -200 meša) i bakarne ploče (dimenzija, 4,57x1,52 m pod nagibom od 18%) prevučene tankim slojem žive. Ruda se drobi, miješa s vodom i kao kaša oplakuje bakarne ploče. Nakon jedan ili dva dana ploče se skidaju i s njih struže tanki sloj nastalog amalgama (ne jako priljepljen), te zagrijava u loncima. Pri tome živa isparava, zatim kondenzira i reciklira, a zlato ostaje kao dore. Tim postupkom ne može se iskoristiti sve zlato, jer se ne mogu odstraniti fine čestice, nego se još preporuča i cijanizacija.

Amalgamacija se primjenjuje još rijetko zbog visoke cijene, slabog iskorištenja i otrovnosti žive.

### **6.1.2.2. Klorinacija**

Istisnula ju je cijanizacija. Elementarno zlato prevađalo se je pomoću vlažnog klora u Au(III)-klorid topiv u vodi, koji se je izluživao iz rude vodom, a zlato se taložilo iz otopine nekim redukcijskim procesom. Nije se moglo paralelno iskorištavati srebro.

### **6.1.2.3. Brominacija**

Malo se primjenjuje zbog skupog broma.

#### 6.1.2.4. Cijanizacija

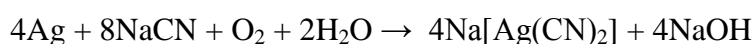
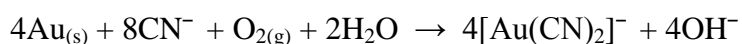
Primjenjuje se od 1887. i danas je glavni proces za rude zlata. Proces uključuje otapanje zlata sa slabom cijanidnom otopinom u prisustvu kisika, te zatim njegovim taloženjem iz otopine pomoću cinka.

Ruda može ići direktno na preradu a može se i pržiti i flotirati.

Ruda se drobi, mokro melje u kugličnim mlinovi, te se kod optimalne temperature od 85<sup>0</sup> C, izlužuje s 0,1-0,25% otopinom kalijevog ili natrijevog cijanida, uz oksidirajuće sredstvo. Vapno se dodaje (0,456-0,908 kg/t) radi kontrole pH i spriječavanja štetnih djelovanja sulfida bakra, željeza, antimona i arsena, jer troše cijanid i kiselinu (oni se nazivaju kiseli zagađivači).

Za izluživanje srebra potrebna je koncentriranija otopina i dulje vrijeme, jer je srebro teže prevesti u otopinu a i ima ga puno više od zlata. Srebro se zato sve više obrađuje ne cijanizacijom nego flotacijom. Flotacijski koncentrat se tali i srebro separira kao metalni produkt koji odlazi na rafinaciju.

Cijanizacija se provodi snažnim miješanjem uz upuhivanje zraka pod tlakom u tankovima tipa zračnog lifta (Pachuca) (primjer: visina 6,6-18,3 m, promjer 2,44 m, a ima ih do 7 u seriji). Zlato i srebro prelaze u otopinu kao kompleksni cijanidi:

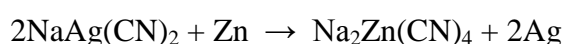
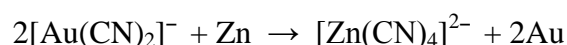


Proces traje 50 sati.

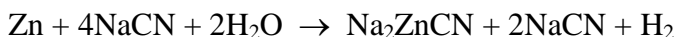
Zatim dolazi filtriranje ili protustrujna dekantacija cijanidne otopine, koja onda ide kroz vakuumske komore (Crowelov postupak). U tim komorama odstranjuje se kisik, koga kod taloženja ne smije biti, jer bi se kisik spajao s cinkovim prahom (koji služi za taloženje) u ZnO i cinkov feri cijanid, što interferira s reakcijom taloženja i daje slabiji produkt.

Zaostali mulj nema više plemenitih metala.

Bistrom cijanidnom lugu dodaje se cinkov prah, te dolazi do taloženja zlata i srebra:



Postoji mala tendencija da se cink spoji sa suviškom NaCN, što prouzrokuje veću potrošnju cinkovog praha od teorijski potrebne za oslobađanje zlata i srebra:



Mulj zlata sa srebrom i još nekim primjesama ide u preše da se istjera cijanidna otopina, koja se vraća u proces.

Dobivena pogača suši se u pećima za prženje, te se neplemeniti metali oksidiraju. Osušene pogače idu na taljenje u lučne peći, stavljaju se dodaci za taljenje, koji stvaraju trosku. Primjese odlaze u trosku a sirovo zlato i srebro se lijevaju u poluge od 12,5 kg (84% Au, 10% Ag i 6% osnovnih metala), te idu na rafinaciju.

Pošto je zbog štetnosti žive, najvećem proizvođači zlata u SAD, Homestoke Mining Company, 1970. zabranjena primjena amalgamacije jer se je zagađivao nizvodni tok, oni su prešli na cijanizaciju. Poslije cijanizacije vadili su zlato i srebro, adsorpcijom s drvenim ugljenom («ugljik u pulpi»). Drveni ugljen adsorbira kompleksne ione cijanida zlata i srebra, koji se tada desorbiraju s NaCN i NaOH.

Ekološki problem kod cijanizacije čini prisutan NaCN u kolaču i otpadnim vodama. Ali Izlaganjem na zraku i sunčanoj svjetlosti, cijanid prelazi u cijanat, koji nije otrovan.

#### **6.1.2.5. Bromocijanizacija**

Modifikacija cijanizacije - zlato se dobro otapa u NaCN otopini, koja sadrži cijanogen bromid CNBr - oksidirajući agens, a služi da se primjese ne otapaju previše. CNBr je skup i slabo stabilan u vodi.

Zbog zaštite okoliša nastoji se zamjeniti cijanid. Može poslužiti tiourea, ali je skupa i neotporna prema oksidaciji. Služi i klorid, tiocijanat i polisulfid.

#### **6.1.3. Dobivanje zlata i srebra kao nusprodukta**

Plemeniti metali nalaze se u mnogim rudama (bakrenim i olovnim). Kod rafinacije tih metala dobivaju se zlato i srebro kao nusprodukti. Na primjer pri elektrolitičkoj rafinaciji bakra, plemeniti metali odlaze u anodni mulj, koji se zbog toga posebno prerađuje .



## 6.2. RAFINACIJA ZLATA I SREBRA

Rafinacija može biti kemijska i elektrolitička.

### 6.2.1. Kemijska rafinacija

Provodi se s različitim sredstvima:

- antimon(III)-sulfidom
- klorom, Millerov postupak (dore se propuhuje klorom)
- s nitratnom kiselinom (inkvartacija)
- sa sulfatnom kiselinom (afinacija)

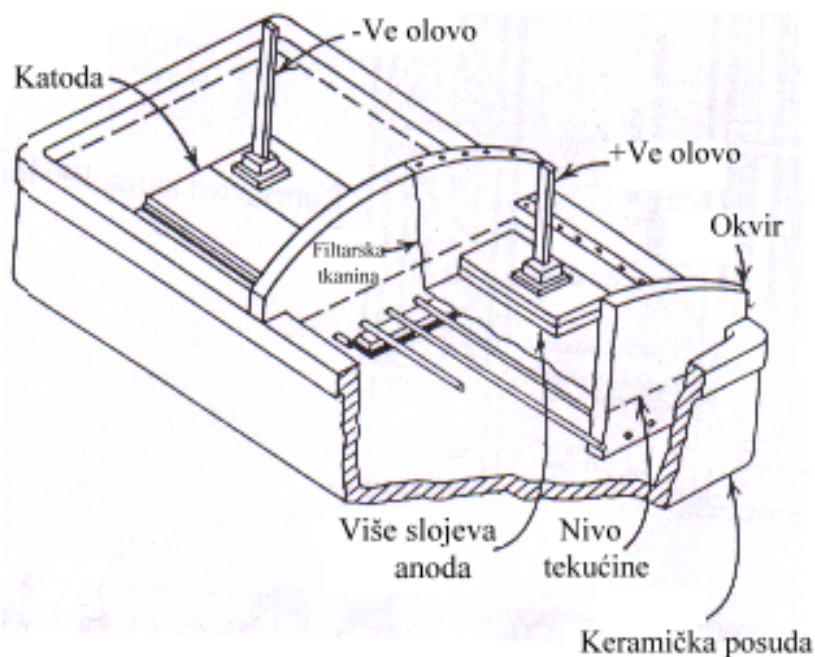
### 6.2.2. Elektrolitička rafinacija srebra i zlata

Srebro kojeg u pravilu ima više, odstranjuje se prvo elektrotaloženjem u dijelu ćelije s katodama, a netopivi anodni mulj, koji sadrži zlato se, ili kemijski rafinira ili izljuje u anode te odlazi na elektrolitičku rafinaciju.

Ćelija za rafinaciju srebra s nečistim anodama oko kojih se nalazi tkanina (vreća), ima dva tipa:

Thumova - s horizontalnim elektrodama (300 l) (slika 29)

Moebiusova - s vertikalnim elektrodama (600 l) (slika 30)



**Slika 29: Thumova ćelija za elektrolitičku rafinaciju srebra**

#### 6.2.2.1. Thumova ćelija

Ćelija je glazirana glinena posuda duljine 1,22 m, širine 0,61 m i dubine 0,3 m. Elektrolit je  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{HNO}_3$ . Dno ćelije je katodni ugljični blok koji čini katodu, a nečisto srebro je izliveno u anode debljine 0,012 m, presjeka  $0,09 \text{ m}^2$ , koje su obložene s tkaninom. Napon je 3-3,5 V a gustoća struje  $110 \text{ A/m}^2$ . Srebro s anode se otapa i taloži na dnu ćelije na ugljenu katodu, a zlato, platina i ostale netopive tvari ostaju kao crni mulj u vrećama, tkanini, te se povremeno vade. Kristali srebra stružu se s katode, tale pod slojem drvenog ugljena i lijevaju u barove +999 finoće.

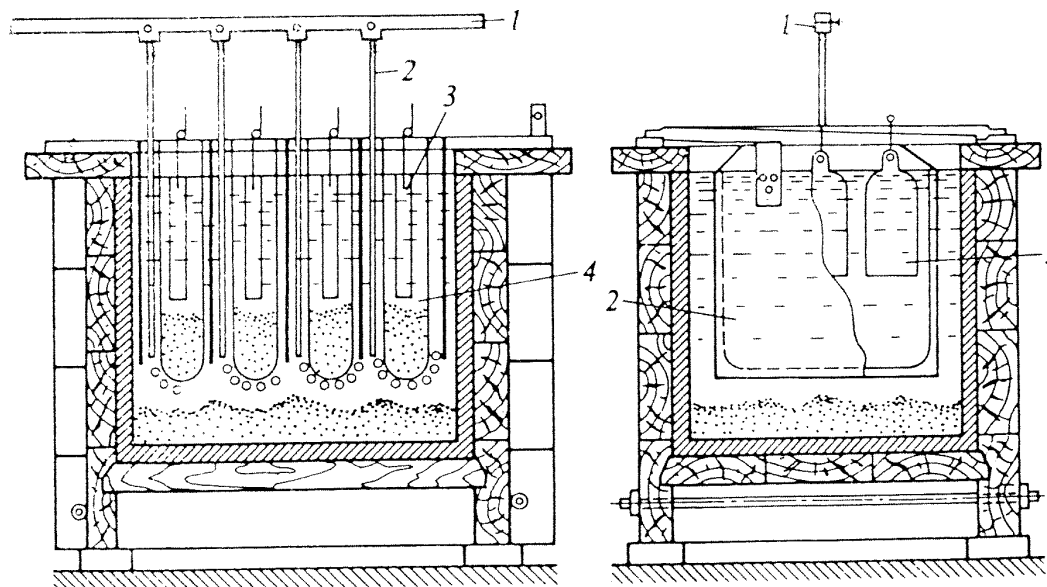
#### 6.2.2.1. Moebiusova ćelija

Ćelija je od glazirane gline ili plastike i sadrži 4 anode i 5 katoda. Anoda je lijevani buljon dore, visine 0,43 m, širine 0,21 m i debljine 0,025 m. Katode su od titana ili nerđajućeg čelika ( $0,50 \times 0,375 \times 0,0015 \text{ m}$ ). Isto postoje vreće za sakupljanje netopivog anodnog mulja (sadrži zlato, platinu, nešto srebra, selenide, teluride, okside olova i bakra).

Srebro se taloži na katodama. Napon je 2,7 V, gustoća  $310 \text{ A/m}^2$ , temperatura  $32^\circ \text{C}$ . Elektrolit je  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{AgCl}$  a pH 1-1,5. Dvapat tjedno čiste se anodne vreće od zlatnog mulja, a srebro

se skida češće s katoda (s dna) da ga se ne nataloži previše i da ne dodirne anodu jer bi došlo do kratkog spoja.

Čistoća srebra je 999 do 999,8.



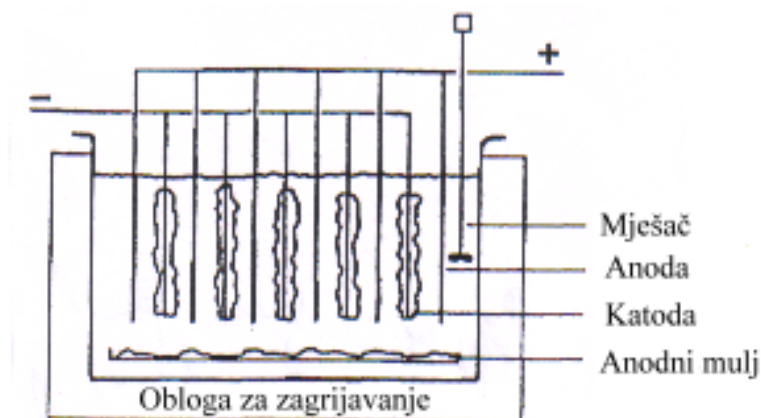
1-tračnica, 2- katoda, 3-anoda, 4-anodni mulj

**Slika 30: Moebiusova ćelija za elektrolizu srebra (1-tračnica, 2- katoda, 3-anoda, 4-anodni mulj)**

### 6.2.2.3. Wohlwillov postupak rafinacije zlata

Taj postupak patentiran je 1874. godine, za dobivanje najčišćeg zlata. Njime se prerađuje zlatni buljon +940 finoće (anodni muljevi iz Thumove i Moebiusove ćelije). Ćelija je staklena ili porculanska. Anode su dimenzija 0,20x0,10x0,0125 m, od zlata finoće bar 950 (12 kg), a katode od valjanog zlatnog lima 999,9 finoće (sve više se zamjenjuju s titanovim limom). Ćelije su duge 0,40 m, široke 0,275 m i duboke 0,30 m. Temperatura elektrolita je 65-75<sup>0</sup> C. U elektrolit se nježno upuhuje zrak.

Pošto se zlato u većini elektrolita ponaša pasivno (ne otapa se anodno), dobrim elektrolitom pokazala se otopina tetrakloroauratne(III) kiseline,  $\text{HAuCl}_4$ , s dodatkom slobodne HCl. Kada ne bi bilo HCl (da je otopina zakiseljena) na anodi bi se izdvajao klor. Gustoća struje je do 1900 A/m<sup>2</sup> a napon oko 2 V. Velika gustoća omogućava stvaranje grube grudičaste kompaktne katode, inače bi se puno zlata otapalo u elektrolitu.



**Slika 31: Wohlwillova elektrolitička ćelija**

Srebro i ostali metali se ne talože na katodi nego se samo otapaju.

Katode se skidaju svaka dva dana, čistoće su 99,95-99,98 %, peru se, tale u indukcijskoj peći i lijevaju u poluge od 12,5 kg. Od tog zlata, 10% se koristi za izradu novih katoda.

Uglavnom se proizvodi zlato čistoće 996. Uz više elektroliza može se proizvesti zlato do 999,99 finoće, a ekstrakcijom otapalima i zonskim taljenjem do 999,999.

## 7. METALURGIJA KOBALTA

U Zemljinoj kori ima ga oko 0,001%. Kobalt se uglavnom pojavljuje s rudama bakra i nikla. Inače, kobaltne rude su arsenidne, sulfidne, arsenosulfidne i oksidne, vrlo su rijetke a najpoznatije su:

- kobaltit (kobaltov sjajnik)  $\text{CoAs}_2 \cdot \text{CoS}_2$
- smaltit  $\text{CoS}_2$

Najveća nalazišta su u Kongu, Zambiji, Maroku, Kanadi, SAD-u, Rusiji i Novoj Kaledoniji.

U stara vremena primjenjivali su se spojevi kobalta za bojanje stakla (2000 p.n.e.), za glazure, a tek od I. svjetskog rata počinje se proizvoditi metal. Točka taljenja kobalta je  $1495^0 \text{ C}$ , vrenja  $2927^0 \text{ C}$  a gustoća  $8,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Feromagnetičan je do  $1150^0 \text{ C}$ . Primjenjuje se za proizvodnju različitih legura, posebno onih otpornih na koroziju, zatim za alatne čelike na bazi karbida kobalta i volframa, te legura za permanentne magnete.

Postupak dobivanja kobalta zavisi o vrsti sirovine kojom se raspolaže, a može biti :  
pirometalurški i hidrometalurški. Kobalt se ekstrahira iz koncentrata ili direktno iz ruda i pirometalurški i hidrometalurški.

### 7.1. PIROMETALURGIJA KOBALTA

#### 7.1.1. Taljenje

##### 7.1.1.1. Taljenje oksidnih ruda

Oksidne rude, kojih ima mjestimično, zatim prženci, kobaltne troske od rafinacije crvene legure (s 15% Co), te koncentрати sa 6-15% Co (dobiveni oplemenjivanjem ruda bakra koje sadrže kobalt), tale se u elektropeći uz vapnenac kao talitelj i koks kao vodič i reducens. Produkt je troska (s 0,3% Cu i 0,4% Co – za odlagalište) i dvije legure: *bijela i crvena*.

Legure se izljevaju iz peći zajedno i razdvajaju u dva sloja različitih gustoća:

**Bijela legura** - čini gornji sloj sa 42% Co i 15% Cu, 34% Fe i 2% Si i dalje se prerađuje na kobalt.

**Crvena legura** - čini donji sloj s 89% Cu i 4,5% Co, i iz nje se vadi bakar.

Produkt je i željezo u metalnom obliku.

### 7.1.1.2. Kobaltno-arsenske rude i koncentracije

Tale se u visokoj peći u koju se zasipava usitnjena ruda, briketirana leteća prašina i pržena ruda, te povratna troska, talitelji i koks. Produkt su špajze, kamenac, srebrni buljon i troska.

Te rude i koncentracije sadrže do 11% Co (uz nešto Ni i Cu), te >30% As i >10% S. Zasip mora sadržati dosta arsena da se s kobaltom i bakrom stvore špajze, jer bi inače ti metali otišli u trosku. Zbog velikog afiniteta prema sumporu, bakar, kobalt i nikel će stvoriti kamenac.

Tipičan sastav špajzi je: 20% Co, 12% Ni, 2% Cu, 18% Fe i 23% As, a kamenca 9% Co, 4% Ni, 27% Fe, 23% S.

Željezo, prisutno u rudi, zbog velikog afiniteta prema kisiku, prelazi uglavnom u trosku.

U troski ima 1% Co + Ni, a može se odlagati ili djelomično vraćati u šaržu.

U parama ima puno arsena, pa se one hvataju da bi se na kraju dobio  $As_2O_3$ .

## 7.1.2. Rafinacija

### 7.1.2.1. Kemijska rafinacija

#### *Kobaltne špajze*

Dobivene špajze u visokoj peći (kao arsenidni kobalt) obrađuju se hidrometalurški u puno stepenica, da bi se iz otopine zakiseljene sa sulfatnom kiselinom, te taloženjem s  $NaClO$ , dobio konačni produkt  $Co(OH)_3$ , koji se pirometalurški prevodi u  $Co_2O_3$ , te na  $1000^0\text{ C}$  reducira s ugljikom do zrnatog kobalta čistoće 98,6%.

#### *Kobaltna bijela legura*

Rafinira se tako da se nakon prženja obrađuje hidrometalurški u više stupnjeva, da bi se na kraju dobio kobaltni karbonat, koji se prženjem prevada u  $CoO$ , ta zatim reducira s drvenim ugljenom do kobalta čistoće +99%.

## 7.2. HIDROMETALURGIJA KOBALTA

### 7.2.1. Prženje

Sulfidni kobaltne koncentracije prvo se sulfatizirajuće prže da se kobalt prevede u topivi spoj za slijedeću hidrometaluršku obradu, izluživanje. Pri tome se nastoji što više kobalta a što manje bakra i željeza prevesti u topivi oblik. Prženje je u višestrukim pećima i fluo-solid reaktorima.

## 7.2.2. Izluživanje

### 7.2.2.1. Izluživanje kobaltnih sulfida

Nakon prevođenja sulfida u sulfate, izluživanje se provodi s vrućom vodom na 70-80<sup>0</sup> C. Dobivene otopine od izluživanja odlaze na taloženje kobalta, a filtarski kolač u talionice bakra.

### 7.2.2.2. Izluživanje kobaltnih oksida

Nakon koncentriranja tih ruda dolazi izluživanje sa sulfatnom kiselinom u Pachuca tankovima uz miješanje sa zrakom. U otopinu prelazi sav bakar (oksid bakra je topiv u kiselini), a da se potpuno otopi kobaltni oksid, koji je samo djelomično topiv, mora se dodati FeSO<sub>4</sub>, kao redukcijsko sredstvo. Dobivena otopina od izluživanja odlazi na taloženje i selektivno odvajanje kobalta i bakra.

### 7.2.2.3. Izluživanje miješanih oksidnih i sulfidnih kobaltnih ruda

Rude se prvo koncentriraju, zatim sulfatizirajuće prže u fluidizacijskom sloju, da se sulfidi prevedu u topive sulfate. Tada dolazi izluživanje sa sulfatnom kiselinom, slično onom kod izluživanja oksidnih ruda.

## 7.2.3. Talozenje

Otopine dobivene izluživanjem *sulfidnih sirovina*, pročišćavaju se od bakra i željeza taloženjem s vapnenim mlijekom, u obliku hidrata, do pH 6, a zatim se isto s vapnenim mlijekom taloži kobalt ali kod pH 8,3.

Kod izluživanja *oksidnih ruda* u otopinu prijeđe puno više bakra, pa se ta otopina obrađuje elektrolitički, pri čemu se odstrani bakar a kobalt ostaje u otpadnom elektrolitu.

Iz otpadnog elektrolita, mora se prije taloženja kobalta, istaložiti još uvijek prisutno željezo i nešto bakra. Nakon toga dobije se otopina s 15% Co i iz nje se s vapnenim mlijekom taloži kobalt kod pH 8,2.

## 7.2.4. Rafinacija

### 7.2.4.1. Rafinacija kobaltnih sulfida

Kobaltni sulfid koji se obrađivao hidrometalurški, kao konačni produkt taloženja dao je  $\text{Co(OH)}_2$ . Taj hidroksid se otapa u otpadnom elektrolitu i taloži na katodi kao kobalt čistoće 99,8%. Prodaje se kao katodni kobalt ili prerađuje u saćmu.

Elektrolitička ćelija obložena je olovom, anoda je olovna, katoda čelična, gustoća struje  $190 \text{ A/m}^2$  a temperatura  $60^\circ \text{C}$ .

### 7.2.4.2. Rafinacija kobaltnih oksida

Nakon izluživanja kobaltnih oksida sa sulfatnom kiselinom, istaloži se  $\text{Co(OH)}_2$  pročišćen od željeza i bakra. Talog se zatim otapa u otpadnom elektrolitu i kobalt taloži na katodi. Katoda je iz mekog čelika, anoda je olovna, a gustoća struje oko  $450 \text{ A/m}^2$ . Dobiveni kobalt je čistoće 92-94% jer se istaložilo i nešto cinka i sumpora. Zato se kobaltne katode još pretaljuju u elektrolučnoj peći na  $1600^\circ \text{C}$ . Tu se cink odstrani isparavanjem, dio ga se oksidira, a sumpor i magnezij odlaze u trosku bogatu vapnom.

Ostaje rastaljena kupka kobalta metala, koja se dezoksidira polanjem i granulira istjecanjem metala iz peći u vodu. Dobiveni kobalt je vrlo čist +99% (ima malo S i C).



## 8. METALURGIJA NIKAL

U Zemljinoj kori ima ga oko 0,01%. Točka taljenja je  $1455^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $2913^{\circ}\text{C}$  a gustoća  $8,9\cdot 10^3\text{ kg/m}^3$ . Bronca iz Sirije (3500. p.n.e.) sadržala je 2% Ni. Pisani dokumenti iz Kine govore o primjeni «bijelog bakra» na Orijentu 1400-1700. p.n.e. (40% Cu+32% Ni+25% Zn+3%Fe).

Zbog sličnosti njegovih ruda s rudama srebra, o njegovoj primjeni počinje se govoriti dosta kasno.

### 8.1. RUDE NIKLA

Rude nikla su sulfidne, oksidne i arsenidne a najpoznatije su:

Pentlandit	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$
Milerit	NiS
Nikelin	NiAs
Garnierit	$(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Bunzenit	NiO

Nalazišta su u Kanadi, Južnoj Africi, Rusiji, Novoj Kaledoniji, Kubi, Norveškoj, Finskoj, Grčkoj, Albaniji. Zavisno o vrsti rude, prerađuju se pirometalurški ili hidrometalurški. Zbog malog sadržaja nikla (sulfidne rude sadrže 0,4-2% Ni), rude se moraju koncentrirati, a to je obično flotacijom i magnetskom separacijom. Lakše se koncentriraju sulfidne rude nego silikatne, pa se najviše nikla dobiva iz sulfidnih, makar silikatnih ima puno više.

Ustvari 80% nikla nalazi se u lateritnim rudama a 20% u sulfidnim. Pri dobivanju niukla iz oksidnih ruda troši se 2-3 puta više energije nego iz sulfidnih. Također, velike rezerve nikla za budućnost, nalaze se u morskim nodulama, oko 1-1,5%.

Nikal se primjenjuje pri proizvodnji nerđajućih čelika, magneta, novca, specijalnih legura, pri platiniranju. Zadnjih dvadesetak godina primjenjuje se oko 1000 legura s različitim postocima nikla, a prednost im je bolja čvrstoća, žilavost, otpornost na koroziju u velikom temperaturnom području.

## 8.2. PIROMETALURGIJA NIKLA

### 8.2.1. Prženje

Prženje sulfidnih ruda provodi se u etažnim pećima ili u lebdećem stanju. Proces je sličan procesu prženja sulfidnih ruda bakra, što znači da će pri prženju pola FeS prijeći u Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a sav Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ostaje kao takav. Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> i FeS vežu se u *kamenac* u koji prelaze plemeniti metali.

### 8.2.2. Taljenje

Poslije prženja dolazi taljenje. Cilj taljenja je odstraniti jalovinu i većinu željeznih sulfida i ukoncentrirati vrijedne metale u nikalni kamenac (sadrži 0,5-3% Fe i 6-22% S). Ni niklani kamenac ne smije biti prebogat s niklom, kao što ni bakrenac ne smije biti previše bogat s bakrom. Taliti se mogu prženi ili neprženi koncentraci.

#### 8.2.2.1. Taljenje prženca Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

Pri taljenju, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> i FeS stvaraju kamenac u koji prelaze plemeniti metali. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dobiven pri prženju veže se, s dodanim SiO<sub>2</sub> i sa SiO<sub>2</sub> iz jalovine, u trosku. Troska ima gustoću 3·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> a kamenac 5·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> pa se raslojavaju. Proces se provodi u plamenim pećima, plamenim pećima s kisikom, u lebdećem stanju ili u elektropećima. Dobiveni kamenac (mat) sadrži 10% Ni, 65% Fe i 25% S i to je siromašni kamenac.

#### 8.2.2.2. Taljenje neprženih koncentrata nikalnih sulfida

Taljenje je isto kao kod taljenja prženih koncentrata, ali se primjenjuje za bogatije rude (4-5% Ni i 2,5-2,8% Cu). Dobiveni kamenac je bogatiji, 18-35% Ni, a proces je u elektropećima, u lebdećem stanju i u visokim pećima.

#### 8.2.2.3. Taljenje garnierita

Garnierit je hidratizirani silikat željeza i magnezija, (Ni,Mg)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(OH)<sub>4</sub>, gdje NiO zamjenjuje dio oksida željeza i magnezija. Pošto je obrada nesulfidnih ruda teža, na osnovi duge prakse sa sulfidnim sirovinama, nesulfidnim sirovinama se kao izvor sumpora počelo dodavati neko sulfatizirajuće sredstvo. Dobrim se je pokazao gips, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (ima dovoljno sumpora, nema željeza, a CaO je dobar talitelj).

Proces se provodi u niskošahtnim pećima s predgrijanim zrakom.

Sinterirana ruda, koks, gips i vapnenac idu prema dolje, zagrijavaju se i reduciraju, pri čemu nastaje kamenac i troska. Ustvari gips se reducira u CaS ( $\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} \rightarrow \text{CaS} + 4\text{CO}_2$ ), koji reagira s oksidima željeza, nikla i kobalta i stvara kamenac. Temperatura je  $1370^\circ\text{C}$ , a toplina se dobiva od koksa, jer nema sulfida čijom oksidacijom bi se dobila. S predgrijanim zrakom uštedi se 1/3 goriva.

#### 8.2.2.4. Taljenje oksidnih ruda

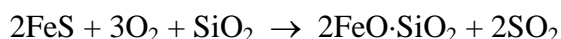
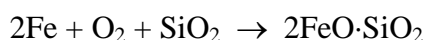
Rude se tale u visokoj peći. Mora se u nekom obliku, kao i kod garnierita, dodati sumpor (gips ili pirit) da bi se stvorio kamenac Tako rade 3 talionice u Rusiji.

### 8.2.3. Konvertiranje

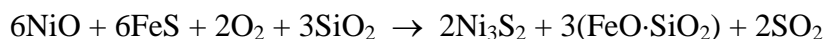
Konvertiranjem kamenca dobiva se *fini kamenac* ili *nikal*, što ovisi o početnoj sirovini. Konvertiranje se provodi u Peirce Smithovom horizontalnom konvertoru, propuhivanjem kamenca sa zrakom, zrakom obogaćenim kisikom ili u rotacijskom konvertoru upuhivanjem kisika odozgo.

#### 8.2.3.1. Peirce Smithov konvertor

Propuhivanjem kamenca uklanja se željezo i djelomično sumpor:



Dok sve željezo ne prijeđe u trosku nema mogućnosti stvaranja velikih količina NiO, jer dolazo do reakcije:



Reakcije su egzotermne a propuhivanje pojedinih zasipa je kratko da temperatura u konvertoru ne prijeđe  $1300^\circ\text{C}$ . Ako bi se propuhivanje nastavilo, sa ciljem da se dobije nikal metal, teško bi ga se održalo u tekućem stanju zbog njegove visoke točke taljenja ( $1455^\circ\text{C}$ ), a pri tim uvjetima nikal se lako oksidira u NiO što tada predstavlja gubitak.

Produkt je *fini konvertorski kamenac* sa 75-78% Ni + Cu + plemeniti metali, 22% S i manje od 1% Fe. Plinovi ne sadrže dovoljno  $\text{SO}_2$ , da bo se mogli primijeniti za dobivanje sulfatne kiseline.

### 8.2.3.2. Rotacijski konvertor s upuhivanjem odozgo

Kisik se uvodi turbulentno, kupka se zato bolje miješa, više su temperature te se može ići na dobivanje *nikal metala*. Temperatura mora biti iznad 1380<sup>0</sup> C do bar 1600<sup>0</sup> C, jer bi se inače nikal oksidirao u NiO. Ustvari, ako u kupki pri snižavanju sadržaja sumpora nema dobrog miješanja, sumpor će se mjestimice brzo potrošiti i na tom mjestu doći će do zasićenja s kisikom i automatski do oksidacije tekućeg nikla u NiO.

Pošto se čisti Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> teško konvertira, puno bolje je konvertirati kamenac s dosta bakra, jer taj bakar ima tendenciju snižavanja oksidacije nikla.

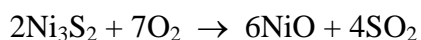
### 8.2.4. Proizvodnja i rafinacija metalnog nikla

#### 8.2.4.1. Plamena rafinacija

Iz finog konvertorskog kamenca (48% Ni, 27% Cu, 22% S, te nešto Co, Fe, Se, As i Pb) prvo se proizvodi NiO, reducira do nikla i tada se nikal rafinira. Pošto se nikal upotrebljava kao legirajući element u nerđajućim i legiranim čelicima, nije ga nužno toliko rafinirati kao bakar.

#### *Retortna redukcija*

Prvo se provodi prženje finog sulfidnog kamenca u dva stupnja. U prvom stupnju kamenac se drobi, melje i prži u fluidizacijskom sloju do NiO:



Pri tom prženju sumpor se smanji s 22% na 0,5%.

Drugi stupanj je prženje u rotacijskoj peći gdje nasuprot pržencu dolazi vrući oksidacijski plin, pri čemu se sadržaj sumpora smanji na 0,002%. Produkt je NiO, koji se rotirajuće hladi, prosijava i određene frakcije se briketiraju u rondele 0,03x0,019 m. Rondele se zatim suše, miješaju s drvenim ugljenom i odlaze u redukcijску retortu. U retorti se na 1316<sup>0</sup> C reducira NiO u s drvenim ugljenom u nikal metal. Na dnu retorte kontinuirano izlazi konačan produkt rafinirane rondele i suvišak drvenog ugljena. Hlade se i magnetski odvajaju od nemagnetnog ugljena. Sadrže 99,25% Ni, poliraju se i šalju na tržište.

#### *Kontrolirano sporo hlađenje*

Ni-Cu kamenac iz Peirce-Smithovog konvertora izljeva se s 980<sup>0</sup> C u vatrostalne muldne, koje se pokrivaju čeličnim poklopcem i tri dana hlade do 480<sup>0</sup> C. Zatim se još četiri dana hlade bez poklopca do temperature 204<sup>0</sup> C. Sporo hlađenje kamenca omogućuje stvaranje i separaciju stvorenih faza: Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> i Cu<sub>2</sub>S i magnetične legure Ni-Cu (stvara se ako ima manje sumpora za stvaranje dvije sulfidne faze, pa suvišak nikla stvara magnetičnu leguru s bakrom). Zatim

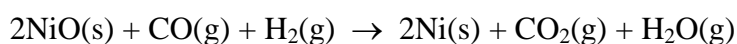
se ingot (25 t) vadi iz muldne, drobi i melje 99% na minus 200 meša. Pri tome sve nastale faze se lome po granicama zrna. Magnetična legura Ni-Cu lako se odstrani, a zaostale faze  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  i  $\text{Cu}_2\text{S}$  se separiraju flotacijom. Separirani  $\text{Cu}_2\text{S}$  sadrži 73% Cu i 5% Ni, te odlazi u talionicu bakra.  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  sadrži 73% Ni i 0,6% Cu pa se lijeva direktno u anode za elektrolizu ili se rafinira oksidirajućim prženjem da se prevede sulfid u oksid koji se reducira da se dobije nikal metal (s vodikom ili smjesom vodika i CO).

### ***Redukcija s vodikom***

Nikalni kamenac pržio se u fluidizacijskom sloju na mrtvo kod oko  $1100^0\text{ C}$  do NiO. Dobiveni NiO reducira se s vodikom u fluidizacijskom sloju u drugom reaktoru, a dobiveni produkt sadrži 90% Ni i  $<0,005\%$  S, te kao takav služi za legiranje čelika. Ima dosta problema s letećom prašinom, pa se primjenjuje aglomeracija zasipa u koji se dodaje i povratna prašina.

### ***Redukcija s vodikom i CO***

Prženac NiO, reducira se s reducirajućim plinom koji sadrži 51% vodika i 49% CO, u višeetažnim pećima (21 etaža):



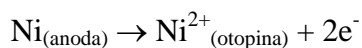
Reducirajući plin proizvodi se prolaskom pare preko vrućeg koksa ili ugljena.

Temperatura je  $427^0\text{ C}$ . Dobivaju se kruti komadi koji idu u drugi sličan pržionik (peć) gdje nastaju granule metalnog nikla. Granule su nečiste i rafiniraju se kemijski.

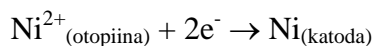
## **8.2.4.2. Elektrolitička rafinacija**

### ***Anode od metalnog nikla***

Od nečistog nikla, dobivenog redukcijom NiO s koksom, mogu se lijevati anode (0,95x0,60x0,05 m, 246 kg) s 95% Ni+Cu+Co i 1% S. Količina sumpora određuje netopivu količinu anodnog mulja, te ga se zato treba održavati na 1%. Ako, na primjer ima 10% sumpora, netopivih sulfida je više od 30% od mase anode. Na anodi dolazi do otapanja nikla koji u obliku iona prelazi u otopinu (anolit):



A na katodi dolazi do redukcije:



U otopinu osim nikla i bakara prelaze i željezo, kobalt i arsen, koji bi se zbog sličnosti potencijala izdvajanja taložili na katodi s niklom. Da do toga ne dođe, anolit se prije dovodenja u katodni prostor odvodi na pročišćavanje. Pri pročišćavanju bakar se odstranjuje cementacijom s nikalnim prahom, željezo se taloži hidrolitički, a kobalt se taloži kao hidroksid s plinovitim klorom. Iz odstranjenih taloga vade se vrijedni istaloženi metali. Pročišćeni anolit vraća se u katodni prostor koji je od anodnog prostora odijeljen poroznom dijafragmom u obliku vreća oko katode.

Anolit se podešava s nikalnim karbonatom na pH 5,2, gustoća struje je  $180 \text{ A/m}^2$ , napon 2,5 V a temperatura  $57^\circ \text{ C}$ . Katode se vade svakih desetak dana i čistoće su 99,95%. Nivo elektrolita u katodnom prostoru je 0,025-0,05 m viši nego u anodnom prostoru, te nakon taloženja nikla na katodu, elektrolit prelazi u anodni prostor kroz dijafragmu i ciklus se ponavlja.

Srebro, zlato platinska grupa metala, sumpor, selen i telur se ne otapaju s anode, nego prelaze na dno ćelije kao netopivi mulj iz kojeg se vade plemeniti metali.

### ***Anode od nikalnog kamenca***

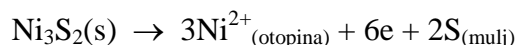
Anode se mogu lijevati i iz nikalnog kamenca.

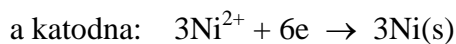
Veličina anoda je kao i anoda iz nikal metala. Pošto su anode lomljive, prvo se moraju pažljivo hladiti pri određenom režimu, da bi došlo do fazne transformacije  $\beta \text{ Ni}_3\text{S}_2$  u  $\alpha \text{ Ni}_3\text{S}_2$ , kada više nema opasnosti od lomljenja.

Anode se ustvari sastoji iz  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , nikalne legure, zatim imaju oko 3%  $\text{Cu}_2\text{S}$ , te ostalih nečistoća kao željeza, kobalta, olova, cinka, arsena, selena i platinske grupe metala.

Vrlo važno je kontrolirati sumpor na anodi, zato što se kod sadržaja sumpora manjeg od 15%, prvenstveno otapa metalna nikalna legura, ostavljajući nikalni sulfid u mulju. Kod sadržaja sumpora iznad 15%, anode korodiraju ravnomjerno i stvaraju mulj koji sadrži elementarni sumpor.

Glavna anodna reakcija je oksidacija sumpora u elementarni sumpor uz simultano odpuštanje metalnih iona u otopinu:





Temperatura elektrolize je  $63^{\circ}\text{C}$ , napon je 4 V a elektrolit je sulfatno kloridni.

Katode su čisti nikalni lim, okružene pamučnom tkaninom, a za razliku od anoda od metalnog nikla, ovdje su i anode obavijene vrećama (dralon zaštićen neoprenom). U anodne vreće prelazi i na anode se adherira elementarni sumpor (95%), nastao korozijom anoda., pa su dimenzije vreća veće.

Uz sumpor u vreću prelaze i plemeniti metali, dok nikal, kobalt, bakar, željezo i arsen se otapaju i prelaze u anolit.

Anolit se isto pročišćava da se odstrane bakar, željezo, arsen, olovo i kobalt. Razlika od prethodnog procesa je u tome da je brzina otapanja nikla s anode u otopinu nešto manja, nego što je taloženje nikla na katodu. Također potencijal je takav da dolazi i do razlaganja nešto vode u plinoviti kisik i slobodnu kiselinu. Rezultat je kiseli anolit s pH 1,9 i manjkom nikla. Da bi se nadoknadio manjak nikla dodaje ga se u anolit za vrijeme pročišćavanja. Dodaje ga se u obliku hidroksida ili karbonata, čime se ujedno neutralizira suvišak kiseline (pH se povisi na 4).

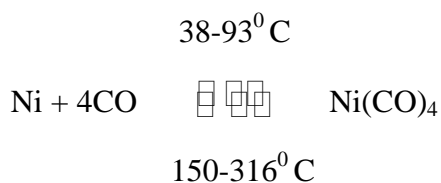
Dobivene katode su čistoće +99,96%, režu se i šalju na tržište.

Anode se prskaju vodom radi odstranjivanja adheriranog sumpora i mulja plemenitih metala. Zagrijavanjem dobivenog mulja na  $135^{\circ}\text{C}$ , odstrani se 95% sumpora, a ostatak su plemeniti metali i sulfidi.

### 8.2.4.3. Kemijska rafinacija

#### *Mondov proces*

Proces se bazira na sposobnosti nečistog nikla da na temperaturi  $38-93^{\circ}\text{C}$  reagira s plinovitim CO, stvarajući volatilni  $\text{Ni(CO)}_4$ . Nastali nikalni karbonil prolazi kroz toranj s nikalnim granulama (peletima) i na temperaturi  $150-316^{\circ}\text{C}$  se raspada, pri čemu se nikal, čistoće 99,95%, taloži na granule koje postepeno rastu:



Na tu rafinaciju dolazi nikal dobiven redukcijom nikalnog kamenca s vodenim plinom (51% H<sub>2</sub> + 49% CO).

Nikalni karbonil proizvodi se u seriji isparivača, a njegovo raspadanje je u dekompozerima s nikalnim granulama koje postepeno rastu.

Proces se može provoditi kod atmosferskog ili kod povišenog tlaka, a produkt su granule ili prah, čistoće 99,95%.

### 8.2.5. Taljenje oksidnih ruda na Fe-Ni

Oksidne rude tale se na Fe-Ni u elektropečima. Kada bi se talile u šahtnim pećima na nikal, trošilo bi se puno koksa i talitelja a iskorištenje nikla i kobalta bilo bi malo.

Ruda se drobi, miješa s koksom (kao reducensom) i taliteljima. Potrošnja energije u elektrolučnim pećima je 550-650 kWh/t suhe rude. U prvoj zoni cijevaste peći, mješavina se predgrijava, u drugoj reducira a u trećoj zoni reducirane čestice metala lijepe se u zrnca Fe-Ni (1550-1600<sup>0</sup> C). Taj produkt se melje i magnetski separira. Magnetsku frakciju čini Fe-Ni s 2-9% Ni, a primjenjuje se pri proizvodnji nikalnih čelika.

Zbog primjesa taj Fe-Ni se rafinira u konvertoru, gdje se nečistoće, specijalno željezo, oksidiraju, te se Fe-Ni obogaćuje na 65% Ni. Ako se oksidacija provodi u dva stupnja, može se dobiti Fe-Ni s do 90% Ni. Enejija čini 50% troškova proizvodnje.

## 8.3. HIDROMETALURGIJA NIKLA

### 8.3.1. Prženje

Hidrometalurški se prerađuju siromašne *lateritne rude*: (Mg,Fe,Ni)<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(OH)<sub>8</sub> i (Fe,Ni)O(OH)·nH<sub>2</sub>O s 1,5% Ni i 9 % Mg. Obično se lateriti reducirajuće prže, pri čemu se iz nikalnog silikata i oksida izreducira nikal metal (ustvari nastaje kruta otopina legure Ni-Fe), koji se može otapati u amonijaku.



Prženje se provodi u višetažnim pećima i mora završiti do  $760^{\circ}\text{C}$ , a za redukcijsku atmosferu dovoljno je svega 50% od teorijski potrebne količine zraka za sagorijevanje. Iznad te temperature nije dobro pržiti, jer se mijenjaju faze i stvaraju spojevi sa silicijem i željezom, te je teška redukcija.

### 8.3.2. Izluživanje

Načini izluživanja zavise o vrsti sirovine.

#### 8.3.2.1. Nikalni lateriti

Ako lateriti sadrže puno magnezija, izluživanje je amonijačno (nema reakcije s kiselinom) kod atmosferskog tlaka i temperature. Ako lateriti sadrže malo magnezija, izluživanje se provodi sa sulfatnom kiselinom kod povišene temperature i tlaka.

**Nicaró postupak** (lateriti s puno magnezija, 8%)

Prženi lateriti izlužuju se otopinom amonijaka i amonijevog karbonata i pri tome se legura Ni-Fe iz prženca oksidira u nikalne ione i  $\text{Fe}^{2+}$  ione koji prelaze u otopinu.  $\text{Fe}^{2+}$  ioni se oksidiraju u  $\text{Fe}^{3+}$  i talože kao želatinozna masa, a preostala otopina s niklom, odlazi na njegovo vađenje.

**Moa Bay postupak** (lateriti s malo magnezija)

Izlužuje se nepržena ruda s 98%-tnom sulfatnom kiselinom na temperaturi  $232\text{--}260^{\circ}\text{C}$  i pri tlaku od 4203 kPa. Ako se izlužuje pri niskoj temperaturi i tlaku, jako se otapa željezo. Ruda za izluživanje najprije se sije, ispire i stvara mulj s 20% krutog. Zatim dolaze zgušnjivači, gdje se udio krutog povećava do 45%, te je to onda uložak za izluživanje. Pri izluživanju u otopinu prijede više od 95% nikla i kobalta i vrlo malo željeza. Izvadak nikla iz otopine od izluživanja je 96%.

#### 8.3.2.2. Nikalni sulfidi

Izlužuju se na dva načina:

- kao **flotacijski koncentrat** izlužuju se amonijačno kod visoke temperature i tlaka
- kao **konvertorski kamenac**, sulfidi se izlužuju sulfatnom kiselinom kod atmosferskog tlaka i temperature, miješanjem sa zrakom

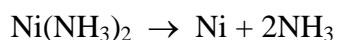
Pri izluživanju nikal, kobalt i bakar prelaze u otopinu iz koje se selektivno vade.

### 8.3.3. Taloženje

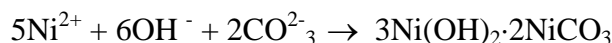
Taloženje ovisi o početnoj sirovini i načinu izluživanja.

#### 8.3.3.1. Nikalni lateriti s puno magnezija

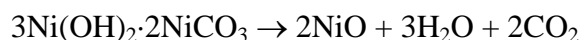
Iz otopine dobivene izluživanjem po Nicaro postupku, prvo se  $\text{Fe}^{2+}$  prevodi sa zrakom u  $\text{Fe}^{3+}$  te se taloži i odstranjuje kao hidroksid. Preostala bistra otopina uvodi se zatim odozgo u niz posuda za reekstrakciju. Odozdo, u protustruji uvodi se vodena para. Vodena para odvodi amonijak na regeneraciju, a otopina pri silaženju pomalo gubi kompleksirajući amonijak, dok se oslobođeni nikal počinje taložiti:



Nastali nikalni ioni vežu se sa slobodnim karbonatnim i hidroksilnim ionima iz otopine, te nastaje netopivi nikalni karbonat:

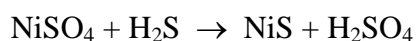


Nikalni karbonat stvara mulj, zgušnjava se i vakuumski filtrira, zatim suši i kalcinira na  $1343^0\text{C}$  u **NiO**, koji je konačni produkt.



#### 8.3.3.2. Nikalni lateriti s malo magnezija

Produkt izluživanja mulja po Moa Bay postupku sa 45% krutog, dovede se na atmosferski tlak i zgušnjava se. Dobivena otopina nakon odvajanja mulja obrađuje se s  $\text{H}_2\text{S}$ , da se  $\text{Fe}^{3+}$  reducira u  $\text{Fe}^{2+}$ , i da se sve krutine flokuliraju. Obogaćena sulfatna otopina ide zatimu u krug neutralizacije, koja se provodi s koraljnim muljem, koji sadrži preko 90% kalcijevog karbonata. Produkt brze reakcije neutralizacije je  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , koji se taloži i odbacuje, a iz otopine se s  $\text{H}_2\text{S}$  talože nikal i kobalt:



Konačni produkt je **NiS**.

### 8.3.3.3. Otopine od izluživanja nikalnih sulfida

Način taloženja iz tih otopina zavisi dali je otopina dobivena izluživanjem flotacijskih koncentrata ili konvertorskog kamenca.

*Flotacijski koncentrat*, amonijačna otopina se pročišćava, a zatim nikal reducira s vodikom i taloži se kao **nikalni prah**, čistoće 99,9%. Za bolje taloženje dodaje se, kao jezgra, fini nikalni prah.

*Konvertorski kamenac*, sulfatna otopina se prvo pročišćava, dodaju  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i borna kiselina kao komponente elektrolita i provodi se elektroliza. Anode su od olovnog lima (znači netopive) a katode od nikalnog lima s terilenskim vrećama. Gustoća struje je  $190 \text{ A/m}^2$ , napon 3,5 V a temperatura  $63^\circ \text{C}$ . Čistoća dobivenog katodnog nikla je 99,95%. Otopina zatim odlazi u anodni dio.

### 8.3.4. Rafinacija

#### 8.3.4.1. Nikalni lateriti

Rafinacija se provodi zavisno o produktu taloženja.

*Lateriti s puno magnezija* - produkt taloženja, dobiven nakon izluživanja laterita s puno magnezija je NiO s 76,5% Ni. On se parcijalnom redukcijom s antracitom obogaćuje na 88% Ni, te kao takav primjenjuje kao legirajući materijal u čeličanama.

*Lateriti s malo magnezija* - produkt taloženja iz otopina po Moa Bay postupku, NiS kao sulfidni mulj sadrži 55% Ni, 36% S, 6% Co uz malo Fe, Al, Cr, Cu, Pb i Zn. Ti kruti sulfidi oksidiraju se s kisikom i prelaze u topive sulfate.

Hidrometalurškim postupcima, taloženjem, odstrane se Fe, Al, Cu, Pb, Zn. U pročišćenu otopinu, koja sadrži sav nikal i kobalt, uvodi se pri povišenom tlaku i temperaturi amonijak i taloži nikalni prah na fini nikalni prah koji se ubacuje kao katalizator (jezgra). U otopini ostaje kobalt koji se posebno vadi.

Dobiveni nikalni prah se pere, filtrira i suši, te sadrži 99,8% Ni.

#### 8.3.4.2. Nikalni sulfidi

Dobiveni produkti su čisti i ne rafiniraju se.

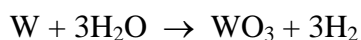
## 9. METALURGIJA VOLFRAMA

Volfram ima najvišu točku taljenja od svih metala,  $3422^{\circ}\text{C}$ , točka vrenja je  $5555^{\circ}\text{C}$ , a gustoća  $19,25 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Zbog toga se proizvodi metalurgijom praha. Otkrio ga je 1791. godine Šveđanin Scheele (ruda šelit). Rijetki je element i u Zemljinoj kori ima ga svega 1,5 g/t.

U industrijskom obimu proizvodi se od kraja 19-og stoljeća, kada je otkriveno da je dobar za legiranje čelika, zatim za niti za žarulje. Tridesetih godina 20-tog stoljeća otkriven je metalokeramički postupak proizvodnje kovkog volframa iz volframovog praha, te proizvodnja tvrdih legura iz volframovog karbida. Od 50-tih godina prošlog stoljeća volfram se primjenjuje u raketnoj tehnici. Na sobnoj temperaturi lomljiv je kao staklo. Mehaničke osobine zavise o obradi. Ne može se obrađivati na hladno nego samo na toplo.

Na zraku je stabilan, oksidacija počinje na  $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$  (stvara se zaštitni sloj oksida, plave boje), s dušikom reagira iznad  $2000^{\circ}\text{C}$  (stvara se nitrid  $\text{WN}_2$ ).

Na  $600\text{-}700^{\circ}\text{C}$  oksidira ga vodena para uz stvaranje  $\text{WO}_3$ :



Na  $800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ , reagira sa C, CO,  $\text{CH}_4$  stvarajući karbide WC i  $\text{W}_2\text{C}$ . Karbidi u metalu smanjuju električnu vodljivost i čine ga krtnim. Volfram se otapa u smjesi HF i  $\text{HNO}_3$ .

Primjena: kao čisti metal, kao legura, zatim kao tvrdi metal na bazi karbida, kao komponenta kod magnetskih čelika, te i kao kemijski spojevi.

Tvrde legure na bazi volframovih karbida važne su zbog visoke točke taljenja i visoke tvrdoće koju ne gube ni iznad  $1000^{\circ}\text{C}$ . Poznata je legura koja sadrži 85-95% WC i 5-15% Co (tvrde legure osim WC sadrže i karbide drugih metala: titana, talija i niobija). Izrađuju se metalurgijom praha. Poslije molibdena volfram je najvažniji teško taljivi metal (praškasta metalurgija).

Vatrostalne legure su materijali na bazi volframa, te kobalta i kroma, a osim vatrostalnosti jako su tvrde, izdržljive i antikorozivne. Legure s bakrom (10-40%) služe za elektrokontakte, a legure iz te grupe (W-Ni-Cu) su i zaštita od  $\gamma$  zračenja.

Čisti volfram u obliku niti i žice služi kao žarna nit za žarulje, te kao električni grijač.

Kemijski spojevi volframa primjenjuju se u tekstilnoj i kemijskoj industriji.

## 9.1. VOLFRAMOVE RUDE

		%WO <sub>3</sub>
Ferberit	FeWO <sub>4</sub>	76,3
Gubnerit (hibnerit)	MnWO <sub>4</sub>	76,6
Volframit	(Fe, Mn)WO <sub>4</sub>	76,5
Šelit	CaWO <sub>4</sub>	80,6
Tungstenit	WS <sub>2</sub>	

Uglavnom se iskorištavaju volframit i šelit.

Maseni udio WO<sub>3</sub> u rudama je od 0,1 do rijetko 3%.

Pratitelji volframovih ruda su željezo, molibden, bakar, fosfor, bizmut, arsen, olovo, cink, zlato i srebro.

Obogaćivanje ruda provodi se gravitacijom ili flotacijom, a dobiveni koncentraci sadrže 50-70% WO<sub>3</sub>.

Volframovi koncentraci prerađuju se radi dobivanja čistog volframa, volframovih legura i Fe-W.

U procesu dobivanja volframa prvo se mora proizvesti WO<sub>3</sub>, zatim volframov prah ili volframov karbid, pa se tek tada može dobiti kovki metal ili njegove legure.

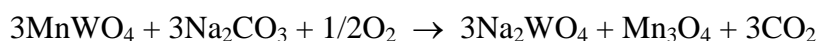
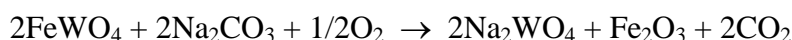
U tu svrhu koncentraci se moraju razložiti, a način razlaganja zavisit će o polaznom koncentratu. 1/3 volframa dobiva se iz otpada.

## 9.2. PROIZVODNJA WO<sub>3</sub>

### 9.2.1. Volframitni koncentraci

#### 9.2.1.1. Prženje ili taljenje sa sodom

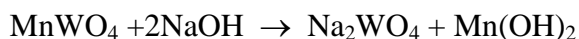
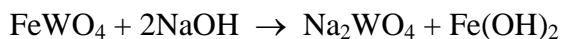
Proces se provodi na 800-1000<sup>0</sup> C u prisustvu kisika i razloži se 98-99,5% volframita:



Zavisno o temperaturi, nastaje polurastaljen ili rastaljen Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (natrijev volframat). Prisutne nečistoće SiO<sub>2</sub>, Sn, Mo, P, As, Sb, Cu i Fe isto reagiraju sa sodom i nastaju topive natrijeve soli (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i dr.).

Nastali produkti izlužuju se vodom pri čemu u otopinu prelaze  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  i ostale natrijeve soli ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), a neizluženi ostatak su  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  i dr.

### 9.2.1.2. Razlaganje volframita otopinom NaOH



Prednost procesa je što nema prženja, a mana je što je potreban sitni koncentrat, a i NaOH je skuplja od sode. Koncentracija NaOH je 35-40%, proces ide na 100-110<sup>0</sup> C. Da bi reakcija bila što potpunija, potrebno je 50% više NaOH od teorijski proračunate količine.

### 9.2.1.3. Pročišćavanje otopina natrijevog volframata

Tako dobivene otopine natrijevog volframata su nečiste, pa se trebaju pročititi od natrijevih soli, te silicijeve, fosfatne, arsenske i molibdenske kiseline.

Tako se na primjer pročišćavanje od silicija bazira na taloženju metasilikatne kiseline ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) kod određenog pH ili na taloženju netopivog  $\text{CaSiO}_3$ .

Zatim pročišćavanje od fosfora i arsena ide kao taloženje teško topivih amonijsko magnezijevih fosfata i arsenata itd..

### 9.2.1.4. Taloženje volframovih spojeva iz pročišćenih otopina

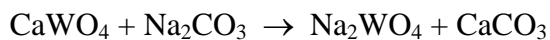
Iz pročišćene otopine natrijevog volframata krajnji cilj je dobiti netopivu volframatnu kiselinu,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Volfram se taloži iz otopina na tri načina i u tri oblika:

- direktno kao volframatna kiselina (s HCl:  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaCl}$ ) –(često)
- kao kalcijev volframat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaWO}_4 + 2\text{NaCl}$ ) (kalcijev volframat je bijeli talog koji s HCl opet prelazi u volframatnu kiselinu:  $\text{CaWO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + \text{CaCl}_2$ )- (najčešće)
- kristalizira kao natrijev paravolframat ( $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ili natrijev volframat (uparavanjem), iz kojih se opet pomoću kiseline (najčešće HCl) dobiva volframatna kiselina. Postupa se primjenjuje samo ako se treba takav produkt.

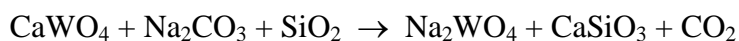
## 9.2.2. Šelitni koncentрати

### 9.2.2.1. Prženje ili taljenje sa sodom

Mora biti suvišak sode od 100%, a proces je na 800-900<sup>0</sup> C:



Problem je povratnost reakcije, a za nepovratnost procesa dodaje se kvarcni pijesak, pa slijedi reakcija da bi se stvorili netopivi silikati:



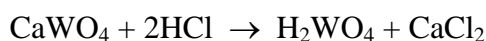
Dalje izluživanje i obrada otopine natrijevog volframata su isti kao kod volframita.

### 9.2.2.2. Razlaganje otopinom sode u autoklavu

Reakcija je ista kao i ispred, a proces je na 180-200<sup>0</sup> C i pri tlaku od 1,4-1,5 MPa.

### 9.2.2.3. Razlaganje s koncentriranim kiselinama

S HCl proces ide relativno lako na 80-90<sup>0</sup> C:



Volfram prelazi u talog kao kiselina. Kloridne kiseline treba 150-200% u suvišku, a dodaje se i 0,2-0,5% HNO<sub>3</sub>. Granulacija koncentrata mora biti 0,004-0,1·10<sup>-6</sup> m. Dobivena tehnička kiselina mora se pročišćavati.

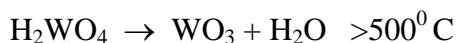
### 9.2.3. Pročišćavanje tehničke H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> i dobivanje WO<sub>3</sub>

Kod svih prethodnik postupaka produkt je tehnička H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, koja se mora pročistiti od još uvijek 2-3% prisutnih primjesa (najčešće primjese su SiO<sub>2</sub> i alkalni i zemnoalkalni metali).

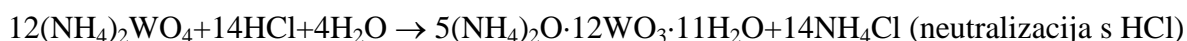
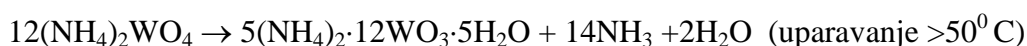
Vrlo primjenjljiva je *amonijačna metoda*, jer se H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> lako otapa u amonijaku i stvaraju se topivi amonijevi volframati, a primjese ostaju u netopivom obliku (SiO<sub>2</sub>, hidroksidi željeza, mangana...).

Iz čistih otopina amonijevog volframata (s ne više od 0,1% nečistoća), da bi se konačno dobio WO<sub>3</sub>, prvo se volfram taloži kao kiselina ili amonijev paravolframat.

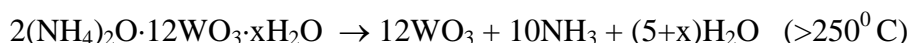
Kao kiselina, iz otopine istaloži se čista H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, osuši na 100-150<sup>0</sup> C, te žarenjem iznad 500<sup>0</sup> C dobiva čisti oksid:



Kao paravolframat, amonijačna otopina H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> je nestabilna i ako se odstrani dio amonijaka uparavanjem ili neutralizacijom na hladno, nastaju kristali amonijevog paravolframata (ljuskasti s 5H<sub>2</sub>O na iznad 50<sup>0</sup>C, odnosno bijeli igličasti s 11H<sub>2</sub>O na hladno):



Iz amonijevog paravolfamata  $WO_3$  dobiva se prema jednadžbi:



Za dobivanje metalnog volframa kao i volframovog karbida važnu ulogu igra čistoća  $WO_3$  i veličina zrna.

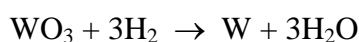
### 9.3. DOBIVANJE METALNOG VOLFRAMA

Zbog visoke temperature taljenja, volfram se iz svojih spojeva dobiva u obliku praha, a tada se iz praha, metalurgijom praha (sintermetalurgijom) dobiva kompaktni volfram.

Volframov prah dobiva se redukcijom  $WO_3$ ,  $H_2WO_4$  i drugih spojeva kod relativno niskih temperatura od 800-1200<sup>0</sup>. Reducensi su: najčešće vodik, zatim ugljik, dok redukcija s metalima (Al, Na, Si...) kao i elektroliza nemaju praktičko značenje. Zavisno o čistoći polaznih sirovima, dobivaju se prahovi različitih čistoća. Za proizvodnju kovkog volframa potreban je najčišći prah.

#### 9.3.1. Redukcija s vodikom

Redukcija  $WO_3$  s vodikom odvija se u četiri stupnja, koja odgovaraju postojanju četiri oksida:  $WO_3$ ,  $W_{10}O_{29}$ ,  $W_4O_{11}$  i  $WO_2$ . Konačna reakcija pri kojoj nastaje volframov prah je:



Proces se odvija u potisnim pećima po strogo kontroliranom režimu u kojima se temperature pojedinih zone kreću od 600 do 1100<sup>0</sup>C. Prah nastaje zbog visoke točke taljenja volframa koja se ne postiže za vrijeme redukcije. Zbog ekonomskih razloga poželjna je što niža temperatura, ali da to ne utječe na brzinu odvijanja reakcije.

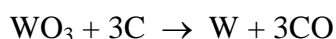
Volfram je teško dobiti u kovkom stanju vjerojatno zbog tankih slojeva oksida po međukristalnim površinama.

Veličina zrna dobivenog praha je od 0,1 do 60  $\mu m$ , a postiže se kontrolom količine oksida, protoka vodika, temperature i vremena zagrijavanja.



### 9.3.2. Redukcija s ugljikom

Primjenjuje se kada su u konačnom produktu dozvoljene primjese ugljika (za proizvodnju tvrdih karbidnih legura). Početna sirovina  $WO_3$  mora biti vrlo čist kao i primjenjeni reducens, jer bi se produkt mogao onečistiti pepelom ugljena. Zato se kao reducens primjenjuje čađa, jer sadrži samo do 0,1% pepela. Pri redukcijom s ugljikom ne može se kontrolirati veličina zrna praha, a i dobiveni prah je nečistiji nego pri redukciji s vodikom. Proces se provodi na  $1000^0$  C:



## 9.4. PROIZVODNJA KOMPAKTNOG KOVKOG VOLFRAMA

Takav volfram dobiven je tek početkom 20. stoljeća, metalurgijom praha (sintermetalurgijom, metalokeramički). Ta metoda je glavna ne samo za proizvodnju kovkog volframa, nego i molibdena, tantala i ostalih teškotaljivih metala i legura.

Dobivanje kompaktnog volframa odvija se u dvije faze: prvo dolazi do prešanja praha u određene oblike (brikete, ploče...), a zatim dolazi do sinteriranja produkata dobivenih prešanjem.

### 9.4.1. Prešanje praha u određeni oblik (briket)

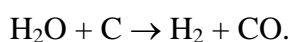
Prešanje se provodi u čeličnim kalupima pomoću mehaničkih i hidrauličkih (za veće komade) preša. Da ne bi došlo do raslojavanja a i radi ravnomjernije zbijenosti nastalog briketa (komada), te smanjenja trenja čestica praha o zidove kalupa, u prah se dodaju maziva – otopine glicerina, špirita, parafina itd.

Primjer uvjeta rada i kvalitete dobivenog produkta: uz specifični tlak 200-250 MPa ( $2-2,5$  t/cm<sup>2</sup>), nastali briketi imaju gustoću  $12-13 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, što odgovara poroznosti od 30-40%. Volumen praha se pri prešanju smanji 3-4 puta.

### 9.4.2. Sinteriranje briketa

Briketi dobiveni prešanjem, stavljaju se u nikalne ladice na sloj teško taljivih prahova (volframa, oksida torija ili na volframovu ili molibdenovu podlogu) i stalno unose u peć, a nasuprot struji vodik. Sinteriranje se provodi u dva stupnja:

- *niskotemperaturno sinteriranje ili predsinteriranje* na 1150-1300<sup>0</sup> C u atmosferi vodika u elektrootpornoj peći. I samo predsinteriranje ponekad ide u dva stupnja. Time se postepeno odstranjuju maziva isparavanjem, kao i reduciraju tragovi oksida. Ta prva faza provodi se na 850-900<sup>0</sup> C. Briketi u toj fazi očvrstu i stegnu se do 5%. Da se postigne maksimalna redukcija tragova oksida i ukloni vlage iz vodika, u peć se ispod ladica stavljaju ugljične pločice, pa dolazi do redukcije:



- *visokotemperaturno sinteriranje* na do 3000<sup>0</sup> C. Briketima (komadima) se smanjuje volumen pora, povećava gustoća i rastu zrna. Visoka temperatura postiže se propuštanjem struje kroz brikete, ali kako oni imaju mali električni otpor, veliki presjek, uz mali napon, potrebno je na primjer 2500 A za presjek od 0,10x0,10 m, odnosno 9000 A za presjek 0,25x0,25 m uz napon od 10-20 V. Dovoljno je 15 minuta do 1 sat sinteriranja, da se postigne smanjenje briketa po duljini 15-18%, što odgovara gustoći od 17-18·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> i zaostaloj poroznosti od 15-20%. Ta poroznost smanjuje se kasnije plastičnom obradom.

Volfram se može dobiti i *van Arkelovim postupkom*, toplinskom razgradnjom isparljivih volframovih spojeva:



### 9.4.3. Recikliranje volframovog otpada

Volframov otpad prerađuje se zbog velikog sadržaja volframa u njemu, zbog drugih vrijednih elemenata u njemu (Co i Ni iz tvrdog metala i teškog metala), zatim zbog zaštite okoliša i iz ekonomskih razloga.

Primjenjuju se direktni i indirektni procesi.

Kod direktnog procesa otpad se prevodi u prah i vraća u pogon za proizvodnju onih materijala od kojih je otpad nastao.

Kod indirektnog procesa otpad se kemijski prevodi u materijal iz kojeg je otpad potekao, ali tek nakon što se uklone nečistoće i druge komponente.

Više se primjenjivala direktna metoda ali pošto se njome ne može prerađivati sve otpade, na važnosti sve više dobiva indirektna metoda.

## 10. METALURGIJA VANADIJA

Vanadij je otkrio Meksikanac del Rio u olovnoj rudi koja je sadržala vanadit. U Zemljinoj kori ima ga  $1,5 \cdot 10^{-2} \%$  (više ga ima od bakra i nikla, a podjednako koliko i cinka).

Do 20.stoljeća koristio se u obliku kemijskih spojeva, a od tada kao dodatak čelicima. Temperatura taljenja je  $1910^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $3407^{\circ}\text{C}$  a gustoća  $6,1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Stabilan je na zraku do  $300^{\circ}\text{C}$ . Iznad  $500^{\circ}\text{C}$  jako se oksidira i stvara V(V) oksid. Na višim temperaturama reagira s dušikom, ugljikom, arsenom, silicijem itd., i nastaju intersticijski nestehiometrijski spojevi kao VN (t.t.  $2050^{\circ}\text{C}$ ) i VC (t.t.  $2800^{\circ}\text{C}$ ).

Metalni vanadij djeluje nadražujuće, pa ga se mora izvaditi iz otpadnih tvari u kojima ga ima, a koje se odlažu. Spojevi su isto nadražujući i otrovni.

Vanadij je danas najvažniji legirajući element za čelik (50% legiranih čelika sadrže vanadij), jer čelici s vanadijem imaju veliki afinitet prema kisiku, dušiku i ugljiku, pa vanadij služi za njihovo odstranjivanje. Dodatak od 1% vanadija brzoreznim čelicima povećava 100% efikasnost rezanja. 85% proizvedenog vanadija koristi se za legiranje čelika.

Velika primjena je u kemijskoj industriji u obliku raznih spojeva, a najvažniji je  $\text{V}_2\text{O}_5$  – katalizator pri dobivanju sulfatne kiseline i pri organskim sintezama. U tekstilnoj industriji služi za bojanje a u medicini kao dezinfekcijsko sredstvo.

### 10.1. RUDE VANADIJA

Od vanadijevih ruda poznate su:

- patronit,  $\text{V}_2\text{S}_2$
- roscoelit, aluminosilikat (s 21-28%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) (V izomorfno zamjenjen s As)
- vanadit,  $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$  (19%  $\text{V}_2\text{O}_5$ )
- karnolit,  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (20%  $\text{V}_2\text{O}_5$ )

Najvažnije sirovine iz kojih se danas proizvodi vanadij su: titanomagnetiti i njihovi koncentraciji, vanadijeve troske, sagorjeli ostaci nafte, ostaci od hidrometalurških procesa, otpadni katalizator (sekundarne sirovine).

## 10.2. DOBIVANJE VANADIJA

### 10.2.1. Dobivanje vanadija iz željeznih i titanomagnetitnih ruda

Redukcijom željezne rude u visokoj peći, 80-90% prisutnog vanadija prelazi u željezo, a pri preradi na čelik, vanadij odlazi (oksidacijom) u trosku. To znači da postoje slijedeće faze rada:

- Dobivanje troske bogate vanadijem pri proizvodnji čelika
- Prerada vanadijeve troske radi dobivanja  $V_2O_5$ , kalcijevog vanadata ili željeznog vanadata (hidrometalurški i ta otopina je sirovina za slijedeću fazu)
- Proizvodnja vanadija metala ili Fe-V.

#### 10.2.1.1. Dobivanje troske bogate vanadijem

Željezo s vanadijem iz kojeg se proizvodi čelik, obično ima oko 2% P pa se zato naziva fosforno željezo, i iz njega se u Thomasovom konvertoru (uz CaO) proizvodi čelik i fosforna troska s vanadijem (0,2-0,7%  $V_2O_5$ ).

Da bi troska imala što više vanadija, a to je 4-5%, proces ide u dva stupnja. U prvom stupnju, kiselom konvertoru, sav vanadij prelazi u trosku uz samo malo fosfora. Ta troska se odstranjuje, a onda dolazi drugi stupanj, gdje se u Thomasovom konvertoru, uklanja fosfor iz čelika.

Iz titanomagnetitnih ruda također se dobiva bogata troska. Prvo se provodi magnetska separacija, pri kojoj vanadij prelazi s magnetitom u jako magnetičnu frakciju. Tako dobiven koncentrat magnetita (ilmenit i kvarc su nemagnetični pa se odvajaju) se aglomerira i tali u visokoj peći te dobiva željezo s većinom prisutnog vanadija. Dalje se proces odvija prema opisanom.

#### 10.2.1.2. Dobivanje vanadija iz troske

Cilj je u toj fazi dobiti čisti vanadijev spoj (obično  $V_2O_5$ ), iz kojeg se dalje proizvodi metalni vanadij.

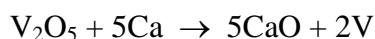
Prerada troske može se provesti na više načina, koji se samo nabrajaju:

- *oksidirajuće prženje troske*, te izluživanje dobivenog produkta sa sulfatnom kiselinom

- **oksidirajuće prženje uz dodatak kuhinjske soli** (najčešće primjenjivan način, a produkti su hidratizirani vanadij-pentoksid,  $V_2O_5 \cdot xH_2O$ , ili kalcij-vanadat (ako ima malo vanadija) ili željezo-vanadat (ako se ide na Fe-V)).
- **oksidirajuće prženje uz dodatak sode** (ako ima >12% CaO)
- **oksidirajuće prženje uz dodatak natrijevog bisulfata**
- **kloriranje troske.**

### 10.2.1.3. Dobivanje metalnog vanadija

Ima više postupaka, a najboljim se pokazala redukcija  $V_2O_5$  s kalcijem, koji ima veći afinitet prema kisiku od vanadija:



Proces se provodi u hermetički zatvorenom reaktoru na  $700^0$  C u atmosferi argona. Radi bolje redukcije, dodaje se kristalni jod (radi postizanja visoke temperature uslijed reakcije s kalcijem).

Dobiveni vanadij je čistoće 99,5%, može se dobro plastično obrađivati čak i na hladno. Plastičnost smanjuju prisutni kisik, vodik i dušik. Pretaljivanjem u vakuumu dobije se vanadij čistoće 99,9%.

Alternativni postupak dobivanja vanadija na malo je redukcija  $VCl_5$  s vodikom ili magnezijem. Kao reducens može se primijeniti i aluminij, a produkt je legura vanadija i aluminija, koja se mora rafinirati višestrukim pretaljivanjem ili elektrolizom taline.

## 11. METALURGIJA MOLIBDENA

Otkrio ga je 1778. Šveđanin Scheele. Deset godina kasnije dobiven je nečisti molibden redukcijom molibden(VI)-oksida ( $\text{MoO}_3$ ) s ugljikom, a čisti molibden dobiven je početkom 19. stoljeća redukcijom molibden(VI)-oksida s vodikom. Krajem 19. stoljeća otkriven je njegov utjecaj na legiranje čelika, pa mu raste primjena.

Po izgledu i osobinama sličan je volframu. Točka taljenja je  $2623^0 \text{ C}$ , vrenja  $4639^0 \text{ C}$ , a gustoća  $10,28 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Na zraku i pri normalnoj temperaturi ne korodira. Oksidira tek iznad  $400\text{-}500^0 \text{ C}$  a iznad  $600^0 \text{ C}$  oksidacija je vrlo brza uz nastajanje  $\text{MoO}_3$ . S vodikom reagira tek kod točke taljenja, s dušikom iznad  $1500^0 \text{ C}$  uz stvaranje  $\text{MoN}$ , s ugljikom kod  $1100\text{-}1200^0 \text{ C}$  uz stvaranje  $\text{Mo}_2\text{C}$  a sa silicijem iznad  $1200^0 \text{ C}$  uz stvaranje molibdenovog disilicida,  $\text{MoSi}_2$ .

S kloridnom i sulfatnom kiselinom ne reagira na hladno a na  $80\text{-}100^0 \text{ C}$  se u njima otapa. Dobro ga otapa smjesa  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  u omjeru 2:3:2.

Od spojeva najpoznatiji su:

- Molibden(VI)-oksid,  $\text{MoO}_3$ , blijedo zelenkasti prah i glavna sirovina za dobivanje metala,
- molibdatna kiselina,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , bijeli talog. Stajanjem na  $60\text{-}120^0 \text{ C}$  izlazi voda i nastaje  $\text{MoO}_3$ ,
- molibdati – od kojih se neki pojavljuju kao minerali (pr.  $\text{PbMoO}_4$  – vulfenit)

Molibden se primjenjuje i kao čisti metal i kao legura. Služi kao konstrukcijski materijal u nukleranim reaktorima zbog malog presjeka zahvata toplinskih neutrona (7 puta manje od W). 75% molibdena upotrebljava se za legiranje čelika (dodaje se u obliku Fe-Mo). Dodatak molibdena poboljšava mehaničke osobine čelika na povišenim temperaturama (rade se dijelovi za turbine i rakete). Vatrostalnim i konstrukcijskim čelicima (za automobilsku i avionsku industriju) dodaje se 0,15% Mo uz Cr i Ni. Visoka antikorozivnost dobiva se dodatkom 2,5-3% molibdena Cr-Ni čelicima.

Služi i za legiranje gvožđa a 3,5-4% Mo daje otpornost gvožđa prema HCl.

Čisti molibden služi za izradu antikatoda rentgenskih cijevi i ispravljača visokog napona (valja se u tanke listove i trake debljine  $0,1-1,2 \cdot 10^{-3}$  m). Molibdenska žica služi kao grijače tijelo (u atmosferi vodika) kod visokotemperaturnih elektropeći ( $1800^{\circ}$  C).

$\text{MoS}_2$  služi kao mazivo (tovatna mast) kod temperatura od  $-45$  do  $+400^{\circ}$  C (bolje od grafita).

## 11.1. RUDE MOLIBDENA

Ruda ima dvadesetak, a najvažnije su:

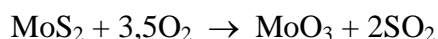
Ime	Formula	% $\text{MoO}_3$
Molibdenit	$\text{MoS}_2$	79,95
Vulfenit	$\text{PbMoO}_4$	38,60
Povelit	$\text{CaMoO}_4$	72,00
Feromolibdenit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	59,50

Uz molibden uvijek dolaze rude željeza, bakra, volframa, kositra, olova, cinka, bizmuta, te zlato, srebro a posebno renij. Renij ne dolazi kao mineral nego je izomorfno pomiješan posebno u molibdenitu.

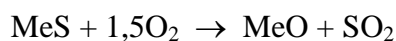
Molibdenove rude obogaćuju se flotacijom.

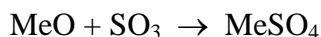
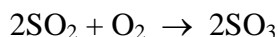
## 11.2. OKSIDIRAJUĆE PRŽENJE MOLIBDENITNIH KONCENTRATA

Cilj je prevesti molibdenit u tehnički  $\text{MoO}_3$ . Oksidacija se provodi sa zrakom u rotacijskim i višetažnim pećima te u fluidizacijskom sloju iznad  $450-500^{\circ}$  C do  $700^{\circ}$  C (ne na višoj, da ne dođe do gubitaka isparavanjem):

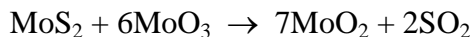


Primjese sulfida bakra, željeza, arsena, cinka i drugih metala u molibdenitu također se oksidiraju uz stvaranje oksida i djelomično sulfata:



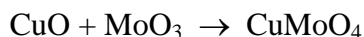


Ako nema dovoljno zraka (atmosfera dušika) reakcijom između sulfida i nastalog  $\text{MoO}_3$ , nastaje i  $\text{MoO}_2$ :



što može izazvati slabije iskorištavanje molibdena, jer se  $\text{MoO}_2$  ne otapa u otopini amonijaka u slijedećoj fazi rada.

Nastali oksidi primjesa reagiraju s  $\text{MoO}_3$  uz stvaranje molibdata:



te  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{FeMoO}_4$ ,  $\text{ZnMoO}_4$ .

Dobiveni prženac iz bogatog koncentrata (s 85-90%  $\text{MoS}_2$ ) sadrži 88-92%  $\text{MoO}_3$ , a ostatak su 3-4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3-5%  $\text{SiO}_2$ , 0,05-0,2% S te Cu i Pb.

### 11.3. PROIZVODNJA ČISTOG $\text{MoO}_3$

Čistoća  $\text{MoO}_3$  za proizvodnju molibdena treba biti bar 99,95%. To se postiže na dva načina:

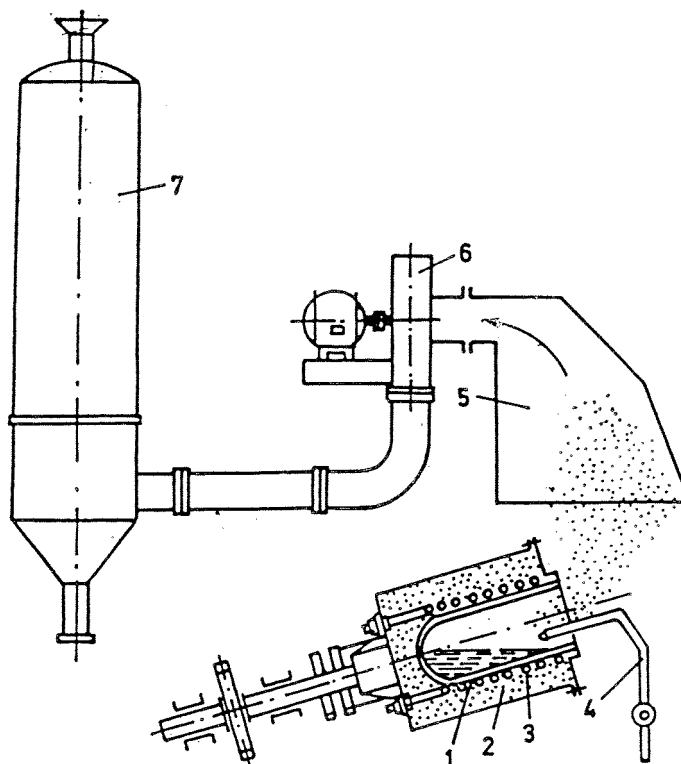
- isparavanjem  $\text{MoO}_3$  (sublimacijom)
- kemijskom preradom  $\text{MoO}_3$

#### 11.3.1. Isparavanje $\text{MoO}_3$

$\text{MoO}_3$  počinje sporo isparavati ispod temperature taljenja ( $600-795^\circ\text{C}$ ), a brzina je povoljna kod  $900-1100^\circ\text{C}$ . Brzina procesa povećava se odvođenjem nastalih para sa strujom zraka ili vakuumom. Temperatura procesa destilacije podešava se prema prisutnim primjesama koje se u tim uvjetima manje ili više isparavaju. Prženac se nalazi u kvarcnom loncu čiji kosi položaj povećava površinu isparavanja  $\text{MoO}_3$ . U lonac se stalno uvodi zrak i odvode nastale pare  $\text{MoO}_3$  u vrećaste filtere. Iskorištenje  $\text{MoO}_3$  je 60-70%, a ostatak ostaje u izgoretinama



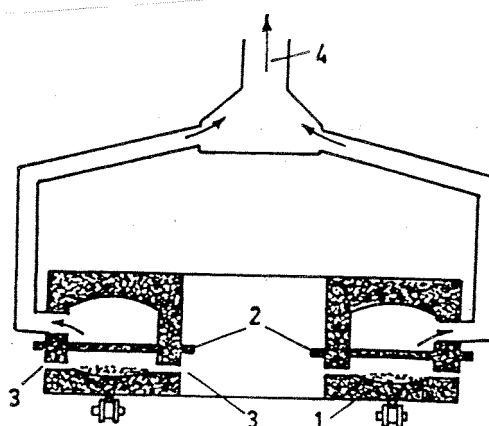
- 1- kvarcni lonac
- 2- toplinska izolacija
- 3- električni grijači
- 4- cijev za upuhivanje zraka
- 5- hauba
- 5- ventilator
- 7- vrećasti filter



**Slika 32: Sublimacija  $\text{MoO}_3$  u rotacijskim pećima**

Novije se primjenjuju peći s rotirajućim dnom i silitnim grijačima kako je prikazano na slici 33. Čistoća dobivenog  $\text{MoO}_3$  je 99,95%, ali je jako disperzan (gustoća  $0,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) pa se vlaži s destiliranom vodom radi slijeganja. Zatim se suši (gustoća  $3,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) i pakira.

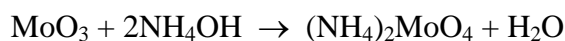
1. rotirajući pod
2. silitni grijači
3. otvor za dovod zraka u peć
4. put  $\text{MoO}_3$  prema filterima



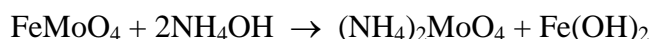
**Slika 33: Sublimacija  $\text{MoO}_3$  u pećima s rotirajućim dnom**

### 11.3.2. Kemijska prerada MoO<sub>3</sub>

To je hidrometalurški postupak, najčešće primjenjivan - izluživanje s otopinom NH<sub>4</sub>OH, koja se poslije pročišćava. Pri tome se MoO<sub>3</sub> otapa i prelazi u otopinu kao diamonijev molibdat ili kiselina:



Primjese iz MoO<sub>3</sub> se pri izluživanju ponašaju različito: kalcijev molibdat ostaje neotopljen u talogu, bakarni i cinkov molibdat i sulfat prelaze u otopinu, a željezni molibdat se sporo otapa zbog nastajanja sloja netopivog Fe(OH)<sub>2</sub>:



i Fe<sup>2+</sup> ide samo djelomično u otopinu.

MoO<sub>2</sub> se ne otapa i ostaje u neizluženom ostatku zajedno s kalcijevim molibdatom, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neizreagiranim MoS<sub>2</sub> i td.

Izluživanje se provodi na hladno s 8-9%-tnim NH<sub>4</sub>OH uz suvišak od 10-15%, a dobiveni lug sadrži 140-190 g MoO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>.

Dobiveni lug pročišćava se od nepoželjnih primjesa, a najvažnije je uklanjanje bakra i željeza. Talože se s amonijevim sulfatom kao bakar(II)-sulfid i željezo(II)-sulfid.

Iz tako pročišćene otopine talože se spojevi molibdena na dva načina.

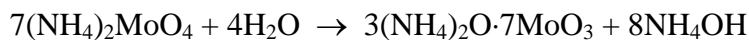
#### 11.3.2.1. Neutralizacija

Neutralizacijom otopine amonijevog molibdata istaložit će se talog različitog sastava i strukture, što zavisi o temperaturi pri kojoj se neutralizacija provodi, o pH otopine i sredstvu za neutralizaciju. Ako se neutralizacija provodi na primjer s HCl, kod 60-70<sup>0</sup> C i pH 3,5-4, izdvajaju se kristali amonijevog polimolibdata, a kod pH 2-3 izdvaja se smjesa polimolibdata i molibdatne kiseline. Kod 80-90<sup>0</sup> C uz HCl i kod pH 2-3, talog je pretežno molibdatna kiselina.

Proces se ponavlja nekoliko puta da bi konačan produkt imao 99,9% MoO<sub>3</sub>, 0,05% NaCl, 0,02% FeO i 0,03% SiO<sub>2</sub>.

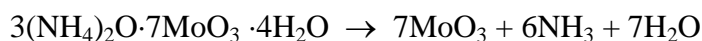
#### 11.3.2.2. Taloženje amonijevog paramolibdata uparavanjem

Uparavanjem pročišćene otopine amonijevog molibdata (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, koji je stabilan uz suvišak NH<sub>4</sub>OH, na 80<sup>0</sup> C se odstranjuje amonijak i nastaje amonijev paramolibdat, a amonijak reciklira:



Kristalizacija para soli ide u hlađenim kristalizatorima. Uz prirodno hlađenje kristali su veliki a uz prisilno sitni. Kristali se odstranjuju centrifugiranjem i ispiru vodom. Kristalizacija otopine ponavlja se pet puta. Pri prve dvije kristalizacije dobiveni kristali su čisti a kod ostalih nečisti.

Žarenjem na 450-500<sup>0</sup> C kristali paramolibdata prelaze u MoO<sub>3</sub>:



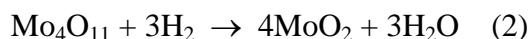
## 11.4. DOBIVANJE MOLIBDENA IZ SIROMAŠNIH KONCENTRATA I OTPADNIH SIROVINA

Obogaćivanjem na pr. bakarno-molibdenskih ruda dobiva se siromašni koncentrat s 5-20% Mo uz velike količine željeza, bakra i drugih primjesa. Slična sirovina je i neizluženi ostatak nakon amonijačnog izluživanja molibdenskog koncentrata. Takve sirovine prerađuju se:

- **Izluživanjem s otopinom NaOH ili Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> uz zagrijavanje**, pri čemu molibden prelazi u otopinu kao natrijev molibdat
- **Prženjem u smjesi sa sodom na 650-750<sup>0</sup> C**, a dobiveni produkt izlužuje se vodom.

## 11.5. REDUKCIJA MoO<sub>3</sub> S VODIKOM

Dobiveni čisti MoO<sub>3</sub> (sivo-zeleni prah) je polazna sirovina za redukciju. Redukcija s vodikom ide u tri stupnja, zbog postojanja tri oksida molibdena:



Redukcija do teško taljivog MoO<sub>2</sub> završava do 550<sup>0</sup> C (jer se između oksida stvara eutektik topiv kod 550-600<sup>0</sup> C pa se izbjegava to taljenje), a završna redukcija do Mo ide pri 950-1100<sup>0</sup> C. Također ovaj dio na višim temperatura provodi se u posebnim pećima specijalne konstrukcije jer se inače, uslijed dodira sa zrakom, uništavaju Ni-Cr grijači. Redukcija se provodi u cjevastoj vodoravnoj peći, a peć za više temperature trebala bi imati hermetički omotač ispunjen vodikom da nema dodira grijača sa zrakom.

Produkt je zrnoviti (0,5-2  $\mu\text{m}$ ) prah molibdena s nešto neizreduciranog  $\text{MoO}_2$ .

## 11.6. PROIZVODNJA KOMPAKTNOG KOVKOG MOLIBDENA

Kompaktni kovki molibden dobiva se na dva načina:

- Sintermetalurgijom
- Elektrolučnim taljenjem

### 11.6.1. Sintermetalurgija

Čisti molibdenov prah, 99,95%, dobiven redukcijom  $\text{MoO}_3$  s vodikom je sitnozrnatiji od volframovog, pa je presanje komada teže nego kod volframa. Tlak je 300 MPa (3 t/cm<sup>2</sup>) a komadi imaju 40% poroznosti.

Predsinteriranje je na 1200<sup>0</sup> C, a visokotemperaturno sinteriranje na 2200-2400<sup>0</sup> C.

Pošto se molibden koristi za izradu žica (za elektropeći) traka i listova, izrađuju se veći komadi molibdena, presjeka 0,06x0,06 m i dužine 0,80 m, pa je potrebno osigurati puno struje. Da bi se snizila temperatura sinteriranja na 1600-1700<sup>0</sup> C primjenjuje se *akvizacija* procesa sinteriranja molibdena. Akvizacija je međusobno djelovanje čestica metala u procesu sinteriranja u prisustvu tragova vlage zbog utjecaja oksido-redukcijske reakcije. Dobiveni molibden je plastičniji od volframa, ali je izvlačenje žice ipak na toplo.

### 11.6.2. Elektrolučno taljenje

Najviše molibdena dobiva se metalurgijom praha, ali zbog ograničenja jačina preša te unapređenjem tehnike visokih temperatura, danas se provodi i taljenje na visokim temperaturama. Za dobivanje teško taljivih metala, posebno molibdena, bilo je važno:

- izabrati materijal za lonac da ne reagira s talinom metala i ne onečisti ga;
- izabrati pogodnu metodu taljenja.

Za lonac se je pokazao dobar bakar izvana hlađen vodom, jer bakar ne reagira s teško taljivim metalima, a brzo odvodi toplinu radi hlađenja.

Električni luk se je pokazao pogodnim, a metal se tali između gornje elektrode, katode, koju predstavlja metal u obliku štapa i donje, anode, koju čini rastaljeni metal u loncu.

Napon istosmjerne struje je 30-40 V a razmak elektroda je 0,010-0,025 m.

U peći je visoki vakuum i ne smije biti kisika da ne dođe do oksidacije molibdena.

## 12. METALURGIJA CIRKONIJA

Cirkonij je 1789. otkrio Klaproth, a 1855. dobio ga je, nečistog, Berzelius. Čisti cirkonij dobiven je 1925., toplinskom disocijacijom cirkonij(IV)-jodida – što je i danas glavni postupak njegovog dobivanja. Ima ga 0,016-0,025% u Zemljinoj kori (deveti element).

Cirkonij je teško taljiv metal s točkom taljenja  $1825^{\circ}\text{C}$ , vrenja  $4409^{\circ}\text{C}$ , gustoće  $6,52 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Na zraku je stabilan, plastičan, lako se kuje, valja i presa. Oksidirat se počinje od  $400^{\circ}\text{C}$  pri čemu nastaje  $\text{ZrO}_2$ . Ako je u obliku praha oksidacija počinje pri nižim temperaturama, već na  $180\text{-}280^{\circ}\text{C}$ .

Na  $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$  reagira s vodikom uz stvaranje hidrida ( $\text{Zr}_2\text{H}$ ,  $\text{ZrH}$ ,  $\text{ZrH}_2$ ), iz kojih se vodik lako odstranjuje zagrijavanjem na  $1200\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ .

Iznad  $900^{\circ}\text{C}$  reagira s dušikom i stvara nitride, a s ugljikom karbide koji se teško tale ( $\text{ZrN}$  na  $2930^{\circ}\text{C}$  a  $\text{ZrC}$  na  $3530^{\circ}\text{C}$ ).

Obzirom na koroziju bolji je od titana. Pri zagrijavanju otapa se u  $\text{HF}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Cirkonij se primjenjuje kao metal i kao legura te u obliku kemijskih spojeva. Primjenjuje se kao konstrukcijski materijal, za nuklearne reaktore, u elektrotehnici za vakuumiranje cijevi zbog apsorpcije plinova, u pirotehnici zbog niske temperature paljenja, strojarstvu zbog otpornosti prema koroziji, proizvodnji čelika (za dezoksidaciju, denitriranje, odsumporavanje, kao legirajući element za vatrostalne čelike), za vatrostalne materijale ( $\text{ZrO}_2$  i cirkon  $\text{ZrSiO}_4$ ), keramiku, emajl i staklo.

### 12.1. RUDE CIRKONIJA

		% Zr
Cirkon	$\text{ZrSiO}_4$	do 49,5
Badeleit	$\text{ZrO}_2$ (cirkonova zemlja)	do 73,9
Evdijalit	$(\text{Na,Ca})_6\text{Zr}\cdot\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot(\text{O,OH,Cl})$	4-7%

Ruda se obogaćuje gravitacijom, flotacijom te magnetskom i elektrostatičkom separacijom.

## 12.2 PRERADA CIRKONIJEVIH KONCENTRATA

Dobiveni cirkonijevi koncentraci prerađuju se na:

- Fe-Si –Zr (reducirajućim taljenjem iz cirkonovih koncentrata)
- Fe-Zr (reducirajućim taljenjem tehničkog ZrO<sub>2</sub>)
- Kemijske spojeve (samo će se to obraditi)
  - ZrO<sub>2</sub> (za vatrostalne posude)
  - Kalijev heksafluorocirkonat, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> (za metalni Zr)
  - Cirkonijev tetraklorid, ZrCl<sub>4</sub> (za metalni Zr)

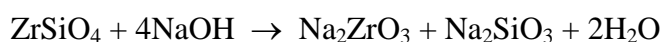
### 12.2.1. Raščinjavanje cirkonovih koncentrata

Cirkon, ZrSiO<sub>4</sub>, raščinja se na više načina, a cilj je prevođenje cirkonija u otopinu u obliku cirkonata.

#### 12.2.1.1. Taljenje s NaOH

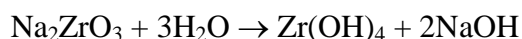
Prednost procesa je niska temperatura i brzina. Tim procesom nastaje natrijev cirkonat, a kao krajnji produkt želi se dobiti ZrO<sub>2</sub>.

Taljenje je uz suvišak od 50% NaOH, da raščinjavanje bude potpuno, a nastaje natrijev metacirkonat i natrijev silikat:



Proces se provodi u željeznim ili čeličnim posudama na 600-650<sup>0</sup> C, a dobivena talina ulijeva se u vodu uslijed čega dolazi do granulacije.

Taj granulati se zatim izlužuje vodom, pri čemu većina silicija prelazi u otopinu u obliku Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, a talog je Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Istovremeno dolazi do djelomične hidrolize natrijevog cirkonata uz stvaranje Zr(OH)<sub>4</sub>:

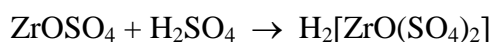
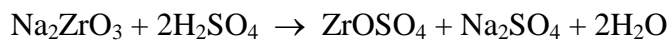


kao i hidrolize prisutnih nečistoća. Hidroliza nečistoća spriječava se održavanjem otopine slabo alkalnom.

Poslije izluživanja s vodom, mulj sadrži 80-84% ZrO<sub>2</sub>, 8-12% SiO<sub>2</sub> i 4-6% Na<sub>2</sub>O.

Taj mulj se zatim izlužuje s kloridnom ili sulfatnom kiselinom pri čemu se cirkonij prevodi u otopinu u obliku oksiklorida, cirkonilsulfata i cirkonil-sulfatne kiseline:





Neizluženi ostaci sastoje se uglavnom iz silikatne kiseline i netopivih minerala.

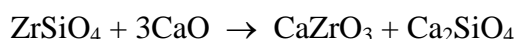
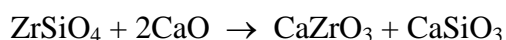
Iz otopine se talože cirkonijevi spojevi.

Za taljenje se također može primjeniti  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , isto se dobiva topivi  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_3$ , koji se izlužuje s jakom  $\text{HCl}$  i nastaje  $\text{ZrOCl}_2$ .

### 12.2.1.2. Raščinjavanje cirkona prženjem s vapnom (ili dolomitom)

Ovdje se kao produkt dobiva kalcijev cirkonat a i ovdje je krajnji cilj dobivanje čistog  $\text{ZrO}_2$ .

Pri tom postupku stvara se kalcijev cirkonat i kalcijev silikat:



Temperatura mora biti 1400-1500<sup>0</sup> C, ali uz dodatak klorida alkalnih i zemnoalkalnih metala, proces se odvija i na 1000-1100<sup>0</sup> C. Proces je u mufolnim i rotacijskim pećima.

Dobiveni produkt izlužuje se s kloridnom i sulfatnom kiselinom i cirkonij prelazi u otopinu:



Tim postupcima cirkonij se je preveo u kloridne i sulfatne otopine.

## 12.2.2. Izdvajanje cirkonija iz kloridnih i sulfatnih otopina

Primjenjuje se tri postupka:

### 12.2.2.1. Taloženje cirkonijevog oksiklorida

Osniva se na maloj topivosti  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  u koncentriranoj  $\text{HCl}$  na nižim temperaturama (20<sup>0</sup> C) pri čemu se 70-90% cirkonija kao klorida izdvaja iz otopine. Nečistoće obično ostaju u otopini. Iz  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mogu se dobiti drugi spojevi.

### 12.2.2.2. Hidrolitičko taloženje baznih cirkonijevih sulfata

Postupak se može primjeniti na sulfatne i na kloridne otopine. Iz otopine se taloži bazni sulfat hidrolizom na 70-80<sup>0</sup> C.

Ako se taloženje provodi iz kloridnih otopina, dodaje se sulfatna kiselina i neki topivi sulfidi, te se također taloži bazni sulfat. Oni se filtriraju, suše i žare do 900<sup>0</sup>C a dobiveni produkt je tehnički  $\text{ZrO}_2$  čistoće 97-98%.



Od primjesa ti talozi sadrže 0,5-1,5% TiO<sub>2</sub>, 0,2-0,8% SiO<sub>2</sub>, 0,1-0,15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 0,2-0,5% CaO.

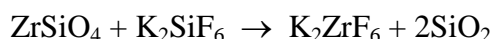
### 12.2.2.3. Izdvajanje cirkonija kao cirkonil-sulfatne kiseline

U otopinu sa cirkonijem, koja može biti sulfatna ili kloridna, dodaje se koncentrirana sulfatna kiselina te dolazi do taloženja kristalohidrata cirkonil sulfatne kiseline H<sub>2</sub>[ZrO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O (bijeli kristali). Talog se može otapati u vodi, pročistiti i ponovo istaložiti s koncentriranom sulfatnom kiselinom.

Žarenjem na 850-900<sup>0</sup> C dobiva se čisti ZrO<sub>2</sub>.

### 12.2.3. Prerada cirkona prženjem s kalijevim heksafluorosilikatom

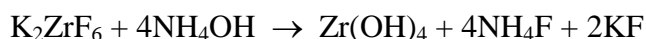
To je također jedna mogućnost prerade cirkona. Nakon tog postupka dobro se odvajaju cirkonij od hafnija, što je velika prednost, a ujedno je to i prva faza pri dobivanju metalnog cirkonija.



Prženje je u rotacijskim pećima na 650-700<sup>0</sup> C uz K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> i KCl (50% suviška). Dobiveni produkt se melje, izlužuje s 1%-tnom HCl na 85<sup>0</sup> C. Nakon filtriranja na toplo, otopina se hladi te dolazi do kristalizacije K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>.

Uz cirkonij u talogu se obično nalazi i hafnij, koji se odvaja frakcijskom kristalizacijom soli.

Iz K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> se može, otapanjem u vodi i amonijaku, dobiti ZrO<sub>2</sub>:

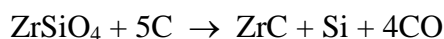
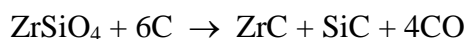


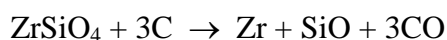
Zr(OH)<sub>4</sub> se filtrira, ispire, te žari na 900<sup>0</sup> C u ZrO<sub>2</sub>.

### 12.2.4. Raščinjavanje cirkona redukcijom s ugljikom i dobivanje cirkonijevog karbida

I to je prva faza pri dobivanju metalnog cirkonija.

Redukcijom s ugljikom iz cirkona se dobiva karbid ili karbonitrid:





Temperatura je 2000-2200<sup>0</sup> C, silicij isparava kao SiO, velika je potrošnja energije, 8000-11000 kWh/t karbida.

Puno metala gubi se kao leteća prašina.

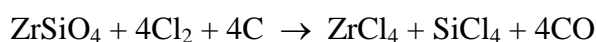
### 12.2.5. Proizvodnja cirkonijevog tetraklorida

I to je prva faza u dobivanju metalnog cirkonija (kloriranje cirkonijevih sirovina).

ZrCl<sub>4</sub> (rahli bijeli prah) dobiva se kloriranjem ZrSiO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> ili ZrC (ili karbonitrida).

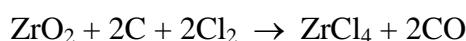
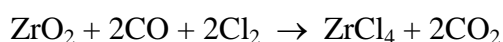
#### 12.2.5.1. Kloriranje cirkonovog koncentrata

To je direktno kloriranje cirkona. Provodi se na 900-1000<sup>0</sup> C u smjesi s ugljenom. Reakcija je endotermna pa se mora dovoditi još topline:



Kloridi cirkonija i silicija lako se razdvajaju jer ZrCl<sub>4</sub> sublimira na 330<sup>0</sup> C a SiCl<sub>4</sub> na 58<sup>0</sup> C.

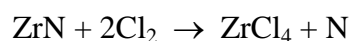
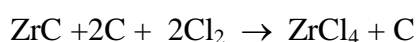
#### 12.2.5.2. Kloriranje ZrO<sub>2</sub>



Kloriranje se provodi u šahtnim pećima na 900<sup>0</sup> C a zbog endoternosti reakcije treba se još dovoditi toplina.

#### 12.2.5.3. Kloriranje ZrC ili karbonitrida

Provodi se na niskim temperaturama 350-450<sup>0</sup> C, u vertikalnim muflama koje se hlade vodom, a reakcije su egzotermne pa ne treba dovoditi toplinu:



Tetraklorid (rahli bijeli prah) dobiven prema bilo kojem procesu mora se još pročišćavati.

### 12.3. POSTUPCI RAZDVAJANJA HAFNIJA I CIRKONIJA

Hafnij i cirkonij su najbliži elementi u cijelom periodnom sustavu. Imaju gotovo isti atomski radijus, Zr(0,160) a Hf(0,158), zatim isti oktaedarski kovalentni radijus (0,148) i heksagonsku gustu rešetku, pa je to uzrok njihovog teškog razdvajanja.

Ako se cirkonij upotrebljava kao konstrukcijski materijal u nuklearnoj tehnici, ne smije sadržati više od 0,01% hafnija. Kako hafnija u cirkonu obično ima 0,5-2%, a u nekim drugim mineralima do 7%, moraju se razdvajati. Razlog razdvajanja je i noviji interes za čistim hafnijem.

Metode razdvajanja su slijedeće:

- *Selektivna kristalizacija kompleksnih fluorida*
- *Ekstrakcija otapalima*
- *Frakcijska destilacija (rektifikacija) halogenida i drugih spojeva*
- *Selektivna redukcija klorida*

Hafnij je teški, tvrdi metal, sličan nerđajućem čeliku. Točka taljenja mu je 2227<sup>0</sup> C, vrenja 4602<sup>0</sup> C, a gustoća 13,31·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>. Uvijek dolazi uz cirkonij, a najviše ga ima u cirkonu i badeleitu. Najveća primjena mu je kao legirajućeg elementa za veliki broj specijalnih legura. Zbog svojih odličnih osobina primjenjuje se pri proizvodnji lopatica za turbine, za avionske motore u zonama sagorijevanja, kod nuklearnih reaktora. Oksidi hafnija su odlični vatrostalni materijal s vatrostalnošću >2000<sup>0</sup> C itd.

### 12.4. PROIZVODNJA METALNOG CIRKONIJA

Problem je dobiti čisti cirkonij, jer je jako reaktivan prema plinovima, koji mu onda mijenjaju svojstva. Na primjer 0,2% kisika u cirkoniju onemogućava njegovu mehaničku obradu.

Ustvari postoje dvije kvalitete cirkonija: tehnički sa svim hafnije, i nuklearno čisti (isti način dobivanja samo je uključeno i odvajanje hafnija).

U ovoj fazi dobivanja metalnog cirkonija, prethodno proizveden čisti spoj cirkonija reducira se do metalnog cirkonija i izdvaja u obliku spužve ili praha.

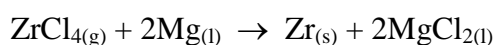
Cirkonij se može proizvesti:

- Metalotermijski

- redukcija  $ZrCl_4$  s magnezijem
- redukcija  $K_2ZrF_6$  s natrijem i  $ZrF_4$  s kalcijem
- redukcija  $ZrO_2$  sa Ca ili  $CaH_2$
- Elektrolizom taline
- Toplinskom disocijacijom  $ZrJ_4$

### 12.4.1. Metalotermija

#### 12.4.1.1. Krollov postupak (kao i za titan)

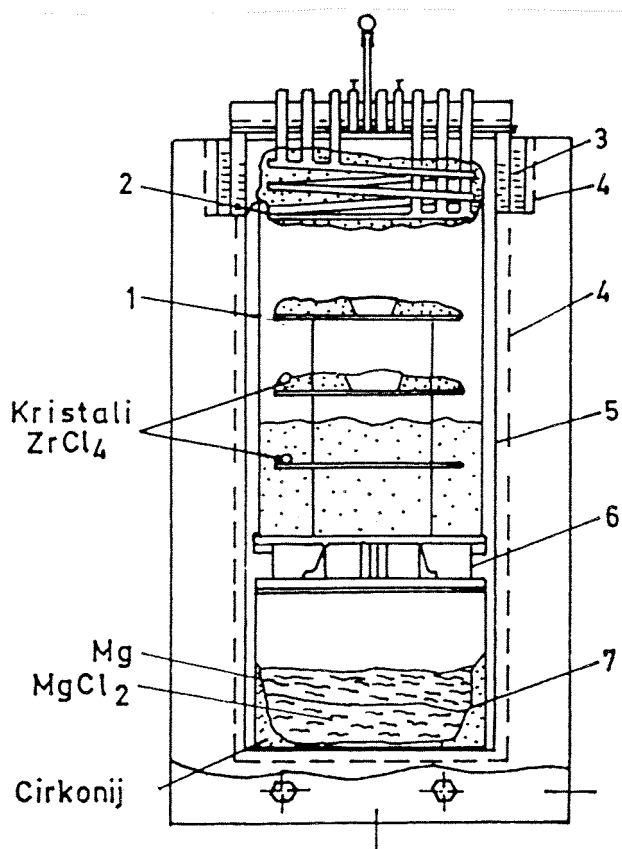


$ZrCl_4$  za taj proces mora se najprije pročistiti. Pročišćavanje može biti zaseban proces, nakon čega se  $ZrCl_4$  reducira po gornjoj reakciji.

Postoji i kombinirani postupak, koji se sastoji iz destilacija (pročišćavanja  $ZrCl_4$ ) i zatim redukcije. Destilacija i redukcija provode se u istoj aparaturi pa proces traje 35% vremena kraće. Aparatura je prikazana na slici 34.

sluč.

1. lonac sa sirovim  $ZrCl_4$
2. zmijasti kondenzator
3. hidraulička brtva (legura Pb-Sn)
4. grijači
5. retorta
6. nosači
7. lonac s magnezijem

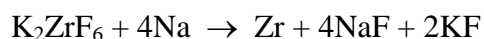


Slika 34: Kombinirana aparatura za pročišćavanje  $ZrCl_4$  i redukciju s Mg

U reaktor se prvo unosi magnezij u donju zonu, zatim tehnički  $ZrCl_4$  u srednju zonu, uz uvođenje vodika pri  $300^0\text{ C}$ . Pri tome se najprije s vodikom reduciraju viši kloridi željeza i kroma, odstrani HCl (pročišćavanje) te u reaktor uvodi argon uz povišenje temperature da može doći do redukcije. Temperatura u donjoj zoni je  $825^0\text{ C}$ , u srednjoj se povisuje na  $400-450^0\text{ C}$ , te ispareni  $ZnCl_4$  reagira s tekućim magnezijem uz stvaranje *cirkonijeve spužve*, koja odlazi na dno. U srednjoj zoni se tada povisuje temperatura na  $650^0\text{ C}$ , da bi  $ZrCl_4$  potpuno ispario. Zatim se iz reaktora vadi ta spužva ali i magnezij i magnezijev klorid. Magnezij i magnezijev klorid moraju se tada odvojiti od cirkonijeve spužve. To se provodi isparavanjem spužve u vakuumskoj peći kod  $800-825^0\text{ C}$ , te dobiva konačni produkt *pročišćena cirkonijeva spužva*.

#### 12.4.1.2. Redukcija $K_2ZrF_6$ s natrijem

Primejnuje se kada dobiveni metalni cirkonij ne treba biti suviše čist. Polazna sol,  $K_2ZrF_6$ , jednostavno dobivena u prethodnoj fazi, stabilna je na zraku i ne hidrolizira, a redukcija s natrijem ide prema reakciji:



Pri reakciji nastali NaF hvata se na cirkonij, ali se može jednostavno isprati vodom.

Proces se odvija u čeličnom reaktoru na  $800-900^0\text{ C}$ . Bez obzira na egzotermnost reakcija, još uvijek se mora dovoditi toplina.

Nakon hlađenja reaktora, cirkonij se pneumatski vadi van. Zatim se na mokro melje i izlužuje vodom da se odstrane soli i zaostao natrij (provoditi pažljivo zbog burne reakcije). Da bi se odstranilo željezo još se provodi i izluživanje s razrijeđenom HCl. Produkt je *cirkonijev prah* koji se ispire vodom i pažljivo suši samo do  $60^0\text{ C}$  (zbog opasnosti od samozapaljenja).

#### 12.4.1.3. Redukcija $ZrO_2$ s Ca i $CaH_2$

Isto se primjenjuje za dobivanje ne previše čistog produkta – *cirkonijevog praha*, koji se može primjeniti u pirotehnici i vakuumskoj tehnici (nečistoće su kisik i dušik).

Proces se provodi u hermetički zatvorenim reaktorima na  $950-1100^0\text{ C}$  uz suvišak od 50-100% kalcija kao reducensa.

Redukcija s  $CaH_2$  je pod sličnim uvjetima s time da je produkt *cirkonijev hidrid*, koji se primjenjuje u metalurgiji praha.

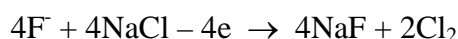
### 12.4.2. Elektroliza taline

Cirkonij se dobiva elektrolizom halogenida, a jedan od boljih sastava elektrolita je 20%  $K_2ZrF_6$  i 80% NaCl ili KCl.

Na katodi se odvija slijedeća reakcija:



Na anodi se oksidiraju ioni fluora, te nastali fluor reagira s ionima klora, oksidira ih do atomskog stanja, a sam prelazi u ionsko stanje, kako je prikazano reakcijom:



pa se vidi da se na anodi izdvaja plinoviti klor. Pošto se u elektrolitu koncentriraju i fluoridi natrija (ili kalija), mora se korigiraju njegov sastav.

Nema izdvajanja hafnija na katodi, jer je elektronegativniji od cirkonija, pa ostaje u elektrolitu.

Elektrolitička ćelija je grafitna te služi kao anoda. Kao katoda primjenjuju se čelični ili molibdenski štapovi. Ćelija je hermetički zatvorena, i proces se provodi u atmosferi argona.

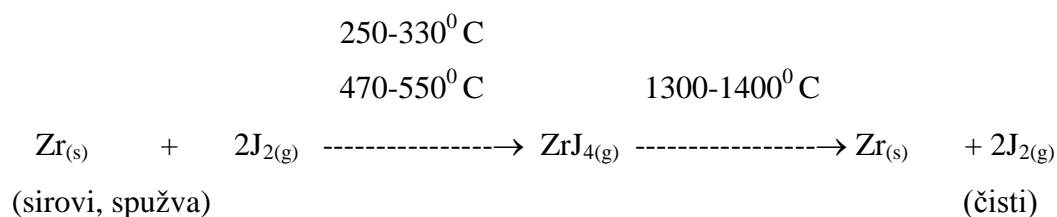
Elektrolit se prije elektrolize pročišćava u procesu tako zvane predelektrolize. Predelektroliza se provodi kod nižeg napona (1,5-2 V) uz grafitnu katodu, pri čemu se na njoj izdvajaju metali koji su elektropozitivniji od cirkonija. Nakon predelektrolize stavljaju se metalne katode, napon se povisuje na 3,5-4 V, a temperatura je 750-860<sup>0</sup> C.

Na katodi se taloži cirkonij u obliku *krupnih kristala* veličine 0,3-0,5·10<sup>-3</sup> m.

Katode s istaloženim kristaliničnim cirkonijem povremeno se vade i odlaze u posudu za hlađenje. Dobivena katodna masa sadrži 25% Zr i 75% soli, melje se, izlužuje vrućom vodom, a dobiveni cirkonijev prah se ispiri alkoholom i suši. Čistoća mu je 99,8-99,9%.

### 12.4.3. Toplinska disocijacija

Jodidnim postupkom dobiva se cirkonij visoke čistoće (to je i postupak rafinacije):



Proces jodiranja mora biti u naznačenim temperaturnim granicama jer je tu proces najbrži. Između 330-470°C brzina jako opada, vjerojatno zbog stvaranja nižih jodida  $ZrJ_3$  i  $ZrJ_2$ , koji se slabo isparavaju. Polazna sirovina je cirkonijeva spužva (dobivena redukcijom s magnezijem, Ca ili  $CaH_2$  ili elektrolizom).

0,050 kg joda je dovoljno za dobivanje 1 kg cirkonija. Volframova žica na kojoj se izdvaja cirkonij, ima optimalnu temperaturu 1300<sup>0</sup> C, debela je 0,002 m, a na njoj se izdvaja cirkonijeva šipka promjera 0,025-0,030 m i duljine do 2 m.

## **12.5. DOBIVANJE KOMPAKTOG CIRKONIJA**

Najčešće se primjenjuje: taljenje u elektrolučnim pećima i sintermetalurgija.

### **12.5.1. Taljenje u elektrolučnim pećima**

Taljenje se provodi uz potrošne elektrode napravljene prešanjem cirkonijeve spužve ili praha. Taljenje je u vakuumu i inertnoj atmosferi (argon, helij).

### **12.5.2. Sintermetalurgija**

Polazna sirovina je prah cirkonijevog hidrida ili prah metalnog cirkonija (elektrolitičkog). Prvo se provodi prešanje kod 600-800 MPa (6-8 t/cm<sup>2</sup>) u brikete, koji se onda sinteriraju u vakuumu na 1200-1300<sup>0</sup> C. Dobiveni metal ima plastičnost sličnu onoj koja bi se dobila teorijski za te uvjete.

#### **Opasnosti pri rukovanju s cirkonijem**

Kruti cirkonij nije opasan, ali svi drugi oblici cirkonija; prah, komadići, folija, spužva su opasni zbog velike površine koja se lako zapali na zraku, te zbog ekzotermne reakcije s mnogo drugih elemenata i spojeva. Temperatura zapaljenja cirkonijevog praha varira s veličinom čestica, metodom proizvodnje i prethodnim tretmanom.

Kada dođe do zapaljenja, požar se kontrolira, odnosno zaustavlja presjecanjem dovoda kisika i drugih oksidansa kao što su voda, CO<sub>2</sub>, vapno itd. Male vatre, ako se cirkonij nalazi u spremniku, lako se ugase sa suhim silicijevim pijeskom ili s inertnim plinom. Ne primjenjivati vodu! Velike vatre najbolje je ostaviti da same dogore, spriječavajući okolinu od zapaljenja.

## 13. METALURGIJA NIOBIJA I TANTALA

Vrlo slični niobij (kolumbij) i tantal otkriveni su 1801. odnosno 1802. godine, a proizvodnja je započela početkom 20. stoljeća.

Čisti niobij i tantal vrlo su plastični i na hladno se izvlače u listiće debljine  $0,01 \cdot 10^{-3}$  m.

Temperature taljenja su za tantal  $3017^{\circ}\text{C}$ , niobij  $2477^{\circ}\text{C}$ , a vretnja za tantal  $5458^{\circ}\text{C}$  i niobij  $4744^{\circ}\text{C}$ . Gustoća niobija je  $8,57 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  a tantala  $16,69 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Na običnoj temperaturi su stabilni a oksidacija počinje iznad  $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$  uz stvaranje  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Jako upijaju plinove što utječe na njihova svojstva.

Vodik se samo malo otapa u njima na normalnoj temperaturi, a maksimalna topivost je za tantal kod  $500^{\circ}\text{C}$  a za niobij kod  $360^{\circ}\text{C}$ , uz stvaranje hidrida TaH i NbH. Iz hidrida vodik se izdvaja u vakuumu kod  $600^{\circ}\text{C}$ . Pri  $600^{\circ}\text{C}$  stvaraju se nitridi NbN i TaN, a karbidi na  $1200\text{-}1400^{\circ}\text{C}$  (TaC s točkom taljenja  $3880^{\circ}\text{C}$  a NbC  $3500^{\circ}\text{C}$ ). S borom i silicijem stvaraju teško taljive boride i silicide,  $\text{NbB}_2$  (t.t.  $2900^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{TaB}_2$  (t.t.  $3000^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{TaSi}_2$  (t.t.  $2400^{\circ}\text{C}$ ).

Otapaju se u kiselinama i njihovim smjesama, tek iznad  $100^{\circ}\text{C}$ .

Primjenjuju se u elektrotehnici i elektrovakuumske tehnici. Tantal je primjenjivan za žarne niti u žaruljama prije volframa. Zbog jake apsorpcije plinova primjenjuju se za rentgenske i druge aparate, zatim za kondenzatore i ispravljače. Štapovi niobija i tantala su grijači elementi, anode, mrežaste katode. Dobar su konstrukcijski materijal, jer su antikorozivni u kiselinama i na višim temperaturama, pa se izrađuju aparati u kemijskoj industriji i hidrometalurgiji. Zbog svojih osobina služe pri izradi nuklearnih reaktora.

Zatim služe za izradu vatrostalnih i tvrdih legura (za plinske turbine i reaktivne motore).

Legure se primjenjuju na visokim temperaturama od  $1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ .

Karbidi služe za izradu tvrdih metala, specijalnih reznih alata.

Dodaju se vatrostalnim i alatnim čelicima a u specijalnim čelicima uklanjaju međukristalnu koroziju.

Zbog inertnosti služe za pace makere, za spajanje kostiju. Anodnom oksidacijom stvaraju se jako lijepe boje pa služe za nakit

### 13.1. RUDE TANTALA I NIOBIJA

Ruda ima više a spomenut će se samo one glavne:



	% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Tantalit (Fe,Mn)(Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2-40	41-84
Kolumbit (Fe,Mn)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	24-77	2-40
Piroklas NaCaNb <sub>3</sub> O <sub>6</sub> F	40-45	2

Uz njih uvijek dolaze i minerali titana, cirkonija, torija, urana, cinka, volframa itd.

## 13.2. OBOGAĆIVANJE TANTALOVIH I NIOBIJEVIH RUDA

Osnovna metoda obogaćivanja je gravitacija, a zatim tako dobiven koncentrat ide na flotaciju, elektromagnetsku separaciju, da bi se dobili bogatiji selektivni koncentрати.

Sastav tako dobivenih koncentrata je:

	Tantalovih,%	Niobijevih,%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12-30	50-58
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53-60	12-18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-15	10-20
MnO	3-17	2-8
TiO <sub>2</sub>	0,5-6	7-12

## 13.3. PRERADA TANTALO-NIOBIJEVIH KONCENTRATA

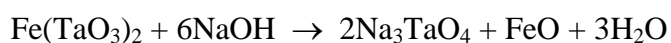
Iz koncentrata mogu se dobiti:

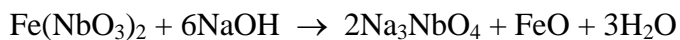
- oksidi (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)
- kompleksni alkalni fluoridi (K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>)
- kloridi (TaCl<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub>)

### 13.3.1. Taljenje tantalo-niobijevih koncentrata s NaOH

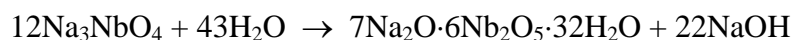
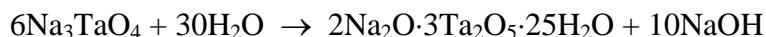
To je hidrometalurška metoda, a cilj je dobivanje oksida.

Taljenje se provodi na 400-800<sup>0</sup> C u željeznim posudama:





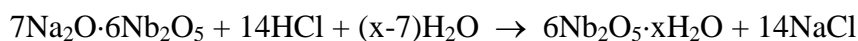
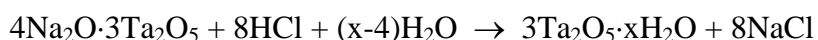
Tako dobiveni produkt obrađuje se vodom, pri čemu se orto soli hidrolitički razlažu:



Uz talog natrijevog tantalata i niobata, nastaje i talog  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ .

Silicij, aluminij, volfram, sumpor, prelaze u otopinu u obliku topivih natrijevih soli.

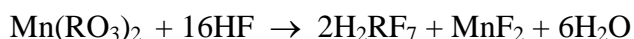
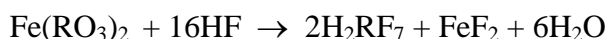
Dobiveni talog ispire se vodom i otapa s HCl, da se natrijevi tantalati i niobati prevedu u hidratizirane okside:



koji sadrže 96-99%  $(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_5$ , uz 0,1-0,5%  $\text{SnO}_2$ , do 0,5%  $\text{SiO}_2$ , 0,5-1%  $\text{TiO}_2$ , do 1%  $\text{FeO}+\text{MnO}$ . Iz tog produkta dobivaju se čiste soli.

### 13.3.2. Raščinjavanje s HF

Usitnjeni koncentraci raščinjavaju se s HF uz zagrijavanje, a cilj je dobivanje kompleksnih fluorida:



R= Ta,Nb

U otopinu uz niobij, tantal, mangan i željezo prelazi većina prisutnih nečistoća, pa je teško dobiti čiste soli, i zbog toga je taj postupak bio zanemarivan. Ali danas se opet primjenjuje jer je kraći i jednostavniji od taljenja s NaOH.

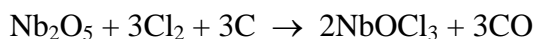
Dobivena pulpa razrjeđuje se s vodom, filtrira i iz otopine se izdvajaju kompleksne soli  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  i  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$ , koje se mogu međusobno razdvojiti ekstrakcijom otapalima.

## 13.4. PRERADA TITANO-TANTALO-NIOBIJEVIH KONCENTRATA

Laporitni koncentraci [laporit =  $(\text{Na,Ce,Ca})(\text{Nb,Ti})\text{O}_3$ ] s 8-9%  $(\text{Nb+Ta})_2\text{O}_5$ , 32-35%  $\text{TiO}_2$  i 26-28%  $(\text{RZ})_2\text{O}_3$ , mogu se izluživati sa sulfatnom i fluoridnom kislinom, ali dobivene otopine

su složene i teško je izvaditi korisne komponente, a posebno separirati titan od niobija i tantala.

Zato je bolje na te koncentrate primjeniti kloriranje. Ono se provodi u šahtnim pećima na 750-800°C, s time da se najprije naprave briketi s 20-30% koksa. Kloridi niobija, tantala i titana, s niskom točkom vrenja odlaze s plinovima, iz kojih se kondenziraju, a ostali teže isparljivi kloridi ostaju u reaktoru (rijetke zemlje, natrij, kalcij). Reakcije su:



Produkt su:

- Talina klorida rijetkih zemalja
- Kondenzat Ta i Nb klorida (uz Fe)
- Tehnički  $\text{TiCl}_4$

## 13.5. RAZDVAJANJE NIOBIJA I TANTALA UZ DOBIVANJE ČISTIH SPOJEVA

Zbog njihove velike sličnosti razdvajanje je teško. U praksi se provode četiri postupka:

### 13.5.1. Selektivna kristalizacija kompleksnih fluorida

Bazira se na 10-12 puta većoj topivosti  $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  od  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  u 1% otopini HF kod 20-75°C.

### 13.5.2. Ekstrakcija organskim otapalima

Kao ekstraktanti primjenjuju se MIBK i TBP u petroleju. Ekstrakcija se provodi iz HF +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otopina. Zajedno se ekstrahiraju a onda odvojeno reekstrahiraju (niobij s  $\text{H}_2\text{O}$ , a tantal s  $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{F}$ ).

### 13.5.3. Frakcijska destilacija klorida

Iz smjese tantalovih i niobijevih klorida (dobivenih kloriranjem) mogu se frakcijskom destilacijom odvojiti TaCl<sub>5</sub> (točka vrenja 234<sup>0</sup> C) od NbCl<sub>5</sub> (točka vrenja 248<sup>0</sup> C).

### 13.5.4. Selektivna ionska izmjena

Provodi se iz fluoridnih otopina s komercijalnim ionsko izmjenjivačkim smolama. Na smole se sorbiraju ioni TaF<sup>2-</sup><sub>7</sub>, TiF<sup>2-</sup><sub>6</sub>, NbF<sup>2-</sup><sub>7</sub>, a pri eluiranju se selektivno desorbiraju najprije niobij i titan pa zatim tantal.

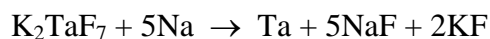
## 13.6. POSTUPCI PROIZVODNJE NIOBIJA I TANTALA METALA

Postupci za proizvodnju niobija i tantala mogu se podijeliti u tri grupe:

### 13.6.1. Redukcija halogenida s aktivnijim metalima (Na, Mg, Ca)

#### 13.6.1.1. Redukcija kompleksnih fluorida s natrijem

To je bio prvi postupak dobivanja niobija i tantala. Natrij se primjenjuje kao redukcijsko sredstvo češće od magnezija i kalcija, jer se stvoreni NaF lako otapa u vodi i tako lakše odvaja od praha metala. Redukcija se može prikazati jednadžbom:

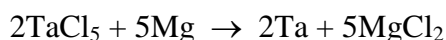


Dovoljno je samo na početku zagrijati zasip na jednom mjestu na 450-500<sup>0</sup> C, a dalje je reakcija jako egzotermna, temperatura se diže do 900<sup>0</sup> C i proces traje samo jednu minutu. Proces se provodi u čeličnim loncima, a u zasip se dodaje i NaCl, jer s nastalim NaF i KF stvara topivu smjesu koja pliva na površini i štiti nastali metalni prah od oksidacije. Dobiveni prah je pomiješan sa zasipom, pa se najprije sve usitnjava a onda ispire vodom da se otope soli. Pročišćavanje je još s vrućom vodom i HCl, zatim dolazi sušenje na 110-120<sup>0</sup> C. Tako dobiven prah sadrži 85% zrna veličine 1μm .

Isti postupak služi za dobivanje niobija.

### 13.6.1.2. Dobivanje tantala i niobija redukcijom njihovih klorida

Noviji postupci primjenjuju kloride a kao redukcijska sredstva primjenjuju se natrij, magnezij i vodik.



Reakcija je egzotermna i ne treba dovoditi toplinu. U zasip se dodaju KCl i NaCl za usporavanje jako burne reakcije redukcije.

Produkti su sitne čestice tantala u talini  $\text{MgCl}_2$ , KCl i NaCl. Talina se hladi, drobi te ispire vodom i HCl, da se otope kloridi. Konačan produkt je prah tantala koji se suši u vakuumu.

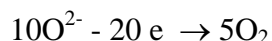
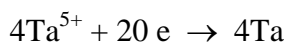
Iskorištenje metala je 98%, a veličina zrna praha je 1-2 $\mu\text{m}$ , te sadrži još 0,1-0,5% Mg, ~3% Fe i ~0,1% Ti.

Redukcija s vodikom se usavršava.

### 13.6.2. Elektroliza taline

Elektrolit je smjesa koja sadrži 55% KCl, 27% KF i 18%  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ , i još se dodaje 3%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Tantal se izdvaja na katodi, dok se na anodi izdvaja kisik:



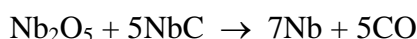
Temperatura je 750<sup>0</sup> C a potrošnja energije 2300 kWh/t Ta.

Teorijski napon razlaganja  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  je 1,65 V, a to je niže od napona razlaganja drugih sastojaka elektrolita.

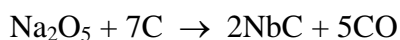
Dno lonca čini katodu, a kada se 2/3 lonca napuni s produktom, proces se zaustavlja, vadi van smjesa tantala i skrutnutog elektrolita te po određenim postupcima razdvaja.

### 13.6.3. Karbotermijsko dobivanje niobija

Na 1800-1900<sup>0</sup> C u vakuumu reagiraju oksid i karbid niobija:



s time da se prije toga dobije NbC žarenjem oksida sa čadom:



Produkt su prženi porozni briketi niobija, koji se pretaljuju u elektropeći ili sinteriraju u vakuumu radi dobivanja kovkog niobija.

Problem je jedino skupa oprema zbog potrebe za visokom temperaturom i vakuumom, dok je iskoristivost metala do 90%, i redukcijsko sredstvo je jeftino. Tako se može dobiti i tantal i legure niobija i tantala. Ali za tantal, proces nema veliko značenje, jer se za proizvodnju tantalovih kondenzatora traži visoka kvaliteta.

## **13.7. PROIZVODNJA KOMPAKTNOG KOVKOG TANTALA I NIOBIJA**

Postupak se provodi u visokom vakuumu zbog jake apsorpcije plinova.

### **13.7.1. Sintermetalurgija**

Prvo dolazi faza prešanja, a primjenjen tlak zavisi o finoći zrna koja opet zavisi o načinu proizvodnje praha (za prah dobiven redukcijom s natrijem primjenjuje se tlak od 350MPa (3,5 t/cm<sup>2</sup>), a za prah dobiven elektrolizom 700-800 MPa (7-8 t/cm<sup>2</sup>).

Sinteriranje ide od 600 do 2600<sup>0</sup> C za tantal, te do 2300<sup>0</sup> C za niobij. U određenim temperaturnim intervalima dolazi do određenih kemijskih i fizičkih promjena.

### **13.7.2. Pretaljivanje niobija i tantala**

#### **13.7.2.1. Elektrolučno**

Provodi se u bakrenim loncima s potrošnom elektrodom napravljenom presanjem praha. Za vrijeme procesa, primjese se odstranjuju isparavanjem

#### **13.7.2.2. Taljenje elektronskim snopom**

Princip je da se veći dio kinetičke energije elektrona, pri njihovom sudaru s površinom metala, pretvori u toplinsku energiju, a manji dio u energiju rentgenskog zračenja. Da se suviše energije ne bi pretvorilo u energiju rentgenskog zračenja, ograničavaju se brzine kretanja elektrona, jer bi se inače trebale poduzimati mjere opreza. Taljenje je u visokom vakuumu, koji sprječava da elektroni na putu od katode do površine metala ne udaraju u

molekule ili atome plinova, čime bi gubili svoju kinetičku energiju, a istovremeno se postiže i određena rafinacija, tako da su dobiveni niobij i tantal velike čistoće.

Prednost procesa je iskorišćenje metala od preko 95% i što se pretaljavati mogu svi oblici metala (štapovi, prah, komadasti otpad...).

**L i t e r a t u r a :**

1. C.B.Gill, Nonferrous Extractive Metallurgy, R.E.Krieg Publishing Companx, Malibu, Florida, 1988.
2. F.Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy (Vol.1-4), Wilex.VCH, Erinheim, New York..., 1997.
3. W.G.Davenport, M.King, M.Schlesinger. A.K.Biswas, Extractive Metallurgy of Copper, Elsevier Science Ltd, Oxford, 2002.
4. Ch.Gupta, Chemical Metallurgy, Wiley-VCH Verlag GmbH&KgaA, Weinheim, 2003
5. B.Đurković, D.Đurković, Metalurgija retkih metala, TMF Beograd, 1991.