

Saobraćajna karta. Saobraćajna karta predstavlja grafičko pomagalo za obavještanja, razmatranja i proučavanja u saobraćaju. Saobraćajna karta može da bude karta saobraćajnih putova ili sinoptička karta saobraćaja.

Karta saobraćajnih putova, kao npr. karta željezničke mreže, karta cestovne mreže (tzv. cestovna ili »automobilska« karta), karta plovnih putova, karta vazduhoplovnog saobraćaja, i dr., u kojoj se u prikladnoj razmjeri (obično 1 : 200 000 do 1 : 2 000 000), uz konvencionalne oznake i nužna objašnjenja (legendu), prikazuju mreže određenih saobraćajnica i njihovih uređaja (npr. željezničke stanice, servisne stanice, benzinske stanice i dr.).

Sinoptičke karte saobraćaja, kao npr. karta intenziteta saobraćaja (sl. 3), karta opterećenja saobraćaja itd., jesu karte u kojima se na shematski način prikazuju pojedine saobraćajne veličine ili iz ovih izvedeni podaci, a na osnovu rezultata saobraćajne statistike.

Cestovno zakonodavstvo. Cestovno zakonodavstvo predstavlja skup zakonskih i drugih propisa kojima se, radi sigurnosti i ekonomičnosti saobraćaja, reguliraju različita opća, administrativna, tehnička, finansijska i pravna pitanja cestovnih saobraćajnica. Ovo zakonodavstvo može da važi za više država (međunarodno), jednu državu (državno, savezno, federalno) ili jednu federalnu jedinicu (republičko, pokrajinsko zakonodavstvo).

Osnovni zakonski propisi, obično pod nazivom »Zakon o javnim cestama (putovima)«, reguliraju sve osnovne materije, redovito na nivou države ili federalne jedinice. Takvi zakoni prema određenom redu sadrže: opće odredbe (definicije, dijelovi ceste, podjela, imovinsko-pravne odredbe), tehnička načela izgradnje i održavanja cesta (osnovni zahtjevi, bitno o tehničkim elementima, ukrštanja, račvanja, odvojeci i priključci i dr., postupci pri projektiranju, građenju i održavanju), odredbe o upotrebi i zaštiti javnih cesta (korištenje cestama, smještaj zgrada, ograda i dr. pored ceste, prokopavanje i dr.), odredbe o nadležnostima i organizaciji ustanova za upravljanje cestama i održavanje cesta (zadaci i obim poslova), odredbe o financiranju, kaznene odredbe, prelazne i završne odredbe. Osnovne zakonske propise donosi zakonodavno tijelo države ili federalne jedinice.

Dopunski i posebni propisi u vidu uređaba, odluka, rješenja, pravilnika i sl. detaljno utvrđuju pojedine odredbe osnovnog zakona. Takvim propisima reguliraju se, npr., pitanja kategorizacije cesta, pitanja tehničkih mjera za bezbjednost saobraćaja i različita pitanja organizacijske i finansijske prirode. Dopunske i posebne propise donosi resor (ministarstvo, sekretarijat) nadležan za ceste.

Tehnički propisi utvrđuju, u obliku propisa, smjernica, uputstava, tehničkih uslova i sl., sva moguća tehnička pitanja projektiranja, građenja i održavanja cesta.

Premda ceste u čitavom svijetu služe istoj svrsi, one sa tehničke strane ipak još nisu unificirane, izuzevši međunarodne ceste. Razlike u tehničkim propisima uvjetovane su različitim stupnjem privrednog i tehničkog razvoja i različitim geografskim (topografskim, geološkim, klimatskim) prilikama.

Tehničkim propisima određuju se, npr., svi detaljni tehnički elementi cesta (vođenje trase, širine, profili i dr.), zatim tipovi različitih konstrukcija (npr. kolovoza, zastora i dr.), objekata (npr. propusta, mostova, tunela i dr.), radova osiguranja (kao npr. potpornih i obložnih zidova, drenaža itd.), opreme ceste itd., zatim raznovrsna tehnička načela pri izvodenju radova na izgradnji cesta, pri održavanju cesta itd.

Tehničke propise, u zavisnosti od njihovog značaja i domašaja, može da donosi bilo resor (ministarstvo, sekretarijat) za saobraćaj ili državni organ (savezni, republički) za ceste (direkcija, uprava za ceste), bilo naučna ili stručna društvena organizacija za ceste.

S obzirom na svoje porijeklo (odnosno donosioca), tehnički propisi mogu biti obavezni i neobavezni (smjernice, preporuke), što mora da bude navedeno i u tekstu ili popratnom rješenju takvih propisa.

LIT.: A. Ф. Крапивин, Руководство по дорожно-экономическим изысканиям, Москва 1949. — D. Boutet, L'état actuel de la technique routière, Paris 1951. — H. K. Evans, Traffic engineering handbook, New Haven, Conn., 1954. — T. M. Matson, W. S. Smith, F. W. Hurd, Traffic engineering, New York 1955. — E. Janaček

CEZIJUM (cesium ili caesium, Cs, at. br. 55, at. tež. 132,905), kemijski element s najjače izraženim elektropozitivnim svojstvima. Pripada grupi alkalnih metala i zauzima 5. mjesto u Ia grupi periodnog sistema elemenata (iza Li, Na, K i Rb, a prije Fr). Prosječna koncentracija cezijuma u Zemljinoj kori iznosi oko 0,0007%. Cezijum dobiva sve značajniju primjenu u tehnici, a osobito je važan kao izvor energije za pogon raketa i svemirskih brodova.

Cezijum je bio prvi element koji je otkriven pomoću spektroskopa. Otkrili su ga Bunsen i Kirchhoff 1860 u mineralnom koncentratu dürkheimskih voda. Ime je dobio 1861 zbog dvije karakteristične linije u plavom dijelu spektra (lat. *caesius* plav kao nebo). U elementarnom stanju cezijum je dobio tek 20 godina kasnije, elektrolizom rastaljene smjese cezijum-cijanida i barijum-cijanida (Setteberg 1881). Metal se počeo tehnički primjenjivati od 1926, najprije u proizvodnji elektronskih cijevi, a uskoro zatim u izradi fotoelemenata; u najnovije vrijeme cezijum i njegovi spojevi nalaze znatnu primjenu u raketnoj tehnici i u svemirskim istraživanjima.

Cezijum je najrjeđi od alkalnih metala (osim radioaktivnog francijuma); u prirodi je rasprostranjen samo u obliku spojeva. U neznatnoj količini ima ga u granitu (0,0001%), u sedimentnim stijenama (0,0004%) i u morskoj vodi (0,00002%). Slično litijumu i rubidijumu, i cezijum se većinom javlja u mineralima kompleksnog sastava, a nije u prirodi poznat u obliku halida (kao što su to natrijum i kalijum). Nalazi se zajedno s litijumom i rubidijumom u lepidolitu (0,08...0,72% Cs₂O), s kalijumom u karnalitu (0,001...0,004% Cs₂O), a ima ga još u berilu, rodonitu, leucitu, petalitu i u kalijumskim glinencima.

Glavni mineral cezijuma je polucit, cezijum-aluminijum-silikat, Cs₂O·Al₂O₃·4SiO₂. Prirodni polucit redovno je onečišćen drugim mineralima, a umjesto cezijuma može u svojoj kristalnoj strukturi sadržavati različitu količinu rubidijuma, kalijuma ili natrijuma. Stoga polucit sadrži obično samo 6...32% Cs₂O. Mineral se javlja u pegmatitnim stijenama zajedno s lepidolitom, petalitom i drugim mineralima litijuma. Prvi put je nađen na otoku Elbi 1846, a kasnije su otkrivene naslage kod Vetrarska (Švedska), u državama Maine i Južnoj Dakoti (USA), u Manitobi (Kanada), u Rodeziji i u području Karibib u Jugozapadnoj Africi. Najveće su rezerve polucita u Kanadi (150 kt rude sa 27% Cs₂O) i u Rodeziji (50 kt rude sa 24% Cs₂O).

U prirodi postoji samo jedan stabilni izotop cezijuma ¹³³Cs. Umjetno je dobiveno dvadesetak radioaktivnih izotopa cezijuma s masenim brojevima od 123 do 144. Među njima je najstabilniji ¹³⁷Cs, s vremenom poluraspada 37 godina.

Elektronska konfiguracija vanjske ljuske atoma cezijuma je 5s² 5p⁶, 6s¹. Elektron 6s vezan je za atomsku jezgru neznatnom energijom. Cezijum ima širok atomni radijus (2,35 Å), niski potencijal ionizacije (3,89 V) i od svih elemenata najveći atomni volumen (71). Cezijum je najelektropozitivniji i najreaktivniji element, izrazito jednovalentan i pokazuje veliku srodnost s ostalim alkalnim metalima, osobito s kalijumom i rubidijumom.

METALNI CEZIJUM

Fizikalna i kemijska svojstva metalnog cezijuma.

Elementarni cezijum je srebrnobiljeli, vrlo mekani metal, koji se tali već na malo povišenoj sobnoj temperaturi, a u prisutnosti tragova kisika oboji se na površini zlatnožuto. T. t. 28,6°C, t. k. 670°C, *d*₂₀²⁰ 1,873, spec. toplina 0,052 cal/g °C (20°), toplinska vodljivost 0,05...0,065 cal/sec cm °C (28,5°C). Metal pokazuje selektivni fotoelektrički efekt s maksimalnom emisijom elektrona pri zračenju od 540 nm.

Na zraku se sam od sebe odmah zapali i gori crvenoljubičastim plamenom, te se mora čuvati u vakuumu. Žestoko reagira s vodom, čak i s ledom na vrlo niskim temperaturama, prelazeći uz oslobađanje vodika u hidroksid. Ako se metal istovremeno izloži i vodi i zraku, dolazi do eksplozije jer se oslobodeni vodik zapali od cezijuma koji gori na zraku. Od alkalnih metala cezijum najjače reagira s kisikom i halogenima, a najslabije s dušikom, ugljikom i vodikom. Sa mnogim metalima cezijum tvori međumetalne spojeve. Stvara također jednostavne alkinne i arilne spojeve koji su slični analognim spojevima drugih alkalnih metala. Cezijum-alkili veoma su reaktivni: s halidima i nitrilima reagiraju žešće nego alkinli spojevi ostalih alkalnih metala. S etilenom cezijum stvara čvrst smeđ adijijski produkt, a cezijumski amalgam daje s otopinom t.ifenilmetilklorida u bezvodnom eteru tamnocrveni, veoma reaktivni trifenilmetil-cezijum (C₆H₅)₃CCs.

Jednostavne soli cezijuma lakše su topljive u vodi od soli drugih alkalnih metala i obično su higroskopne; nasuprot tome dvostruke i kompleksne soli cezijuma redovno nisu higroskopne i teže se otapaju od sličnih spojeva drugih alkalnih metala. Ioni cezijuma daju se ekstrahirati iz vodenih otopina u organsku fazu uz stvaranje kompleksa topljivih u organskim otapalima s visokom dielektričkom konstantom; tako se npr. iz vodenih otopina može ekstrahirati cezijum pomoću tetrafenilborata u heksanu ili dipikrilamina u nitrobenzenu; ovaj drugi postupak primjenjuje se u obradi otpadnih produkata nuklearne fisije.

Proizvodnja cezijuma. Cezijum se može dobiti iz lepidolita i karnalita zajedno s rubidijumom, od koga se odvaja frakcijskom destilacijom. Glavni izvor za dobivanje cezijuma i njegovih spojeva je polucit. Nakon obradivanja rude kiselinama cezijum se istaloži dodatkom olovo-nitrata ili antimon-klorida kao dvostruki klorid s olovom ($2\text{CsCl}\cdot\text{PbCl}_2$) ili s antimonom ($3\text{CsCl}\cdot 2\text{SbCl}_5$). Iz ovih soli hidrolizom se dobiva cezijum-klorid, a iz njega redukcijom ili elektrolizom metalni cezijum. Prema postupku Bureau of Mines USA, usitnjena polucitna ruda koncentrira se flotacijom uz dodatak određene količine sumporne kiseline, fluorovodične kiseline, aluminijum-sulfata i kationskog reagensa (npr. Armac CD). Dobiveni pročišćeni produkt podvrgava se djelovanju kiseline, ili se tali ili sinteruje u struji alkalijske. Najpotpunije iskorištenje daje primjena fluorovodične kiseline, ali se u praksi, zbog jednostavnijeg rukovanja, upotrebljava solna, bromovodična ili sumporna kiselina.

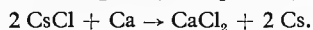
U Kanadi se industrijski proizvodi cezijum-klorid izluživanjem samljevenog polucita sa 35–40%tnom sumpornom kiselinom na 110 °C. Nakon 4–6 sati vruća se smjesa filtrira i iz filtrata se iskristalizira cezijum-alauin hlađenjem najprije do 50 °C, a zatim do 20 °C. Nakon toga se cezijum-alauin prži uz dodatak 4% ugljika, pri čemu se raspada prema jednadžbi: $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{O}_2 + 3\text{C} \rightarrow 24\text{H}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Otopljeni cezijum-sulfat se pomoću ionskog izmjenjivača Dowex 50 Wx8 prevede u cezijum-klorid, a čisti klorid dobije se isparavanjem otopine i sušenjem na 260 °C.

Sinterovanjem polucita s vapnom i kalcijum-kloridom na 800–900 °C ili s natrijum-kloridom i natrijum-karbonatom na 600–800 °C dobivaju se produkti koji izluživanjem daju nečistu alkalnu otopinu cezijum-klorida, slobodnu od silicijuma i aluminijuma, uz 97–98% iskorištenja cezijuma iz rude.

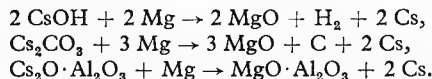
Od 1957 cezijum je na tržištu znatno pojeftinio jer se počeo dobivati i kao nusprodukt u proizvodnji litijuma iz rodezijskog lepidolita. Tako je od 1957 do 1961 jedna od glavnih sirovina za dobivanje cezijuma u USA bila otpadna smjesa alkalnih karbonata od jedne tvornice litijum-hidroksida u mjestu San Antonio u Teksasu. Ta smjesa (poznata pod nazivom »Alkarb«) sadržavala je 2,1% Cs_2CO_3 .

Metalni cezijum većinom se dobiva termokemijskom redukcijom iz spojeva cezijuma ili iz polucitne rude, rjeđe toplinskom razgradnjom cezijum-azida ili elektrolitskom redukcijom cezijum-cijanida.

Termokemijska redukcija spojeva cezijuma izvodi se najviše pomoću elementarnog kalcijuma, a obavlja se u vakuumu ili u atmosferi inertnog plina (argona ili helijuma). Iz smjese cezijum-klorida sa kalcijumom, grijanjem na 700–800 °C, predestilira se 90–95% metalnog cezijuma prema jednadžbi:



Iz cezijum-hidroksida, -karbonata ili aluminata metalni cezijum može se dobiti pomoću elementarnog magnezijuma prema jednadžbama:



Direktno iz polucitne rude dobiva se cezijum, nakon prethodne razgradnje rude vapnom na 900 °C, redukcijom pomoću elementarnog aluminijuma, silicijuma ili ferosilicijuma. Tako dobiveni produkt onečišćen je drugim alkalnim metalima i od njih se odvaja destilacijom.

Izotop cezijuma ^{137}Cs dobiva se kao sporedni produkt nuklearne fisije u reaktorima.

Upotreba metalnog cezijuma. Jedna od glavnih komercijalnih primjena cezijuma jest u proizvodnji vakuum-cijevi,

gdje služi za uklanjanje ostataka plina i kao sredstvo za induciranje emisije elektrona sa katode. Elementarni cezijum stvara se u vakuum-cijevima djelovanjem kalcijuma na cezijum-klorid, uz grijanje visokofrekventnom strujom.

Na osnovu svojstva da pod utjecajem svjetla otpušta elektrone, cezijum se u spojevima s drugim metalima (antimonom, bizmutom, zlatom) upotrebljava za katode fotoelektričnih cijevi (za televizijske kamere i dr.). Najveću fotoelektričnu osjetljivost pokazuje spoj cezijuma s antimonom, SbCs_3 .

U Drugom svjetskom ratu u USA su smjesom argona i cezijuma punili posebne lampe za davanje tajnih signala infra-crvenim zračenjem, jedva vidljivim pri običnoj dnevnoj svjetlosti.

Radioaktivni izotop ^{137}Cs u posljednje vrijeme počeo se upotrebljavati, jednako kao i izotop kobalta ^{60}Co , za zračenja u liječenju raka. Prednost izotopa cezijuma pred kobaltom je u dužem vremenu poluraspada (37 godina).

Posljednjih godina uvelike se vrše pokusi s primjenom cezijuma kao goriva za pogon raketnih motora koji su povezani s programima istraživanja i osvajanja svemira. Cezijum se pokušava primjeniti za propulziju ionskih raketnih motora i za termionske, turboelektrične i magnetohidrodinamičke (MHD) sisteme za pogon raketa. U ionskim motorima cezijum se nalazi u tekućem stanju i ioniziran je dok prolazi kroz zagrijanu poroznu ploču od volframa. Ioni cezijuma, jako ubrzani pomoću elektrostatkog polja, neutraliziraju se dovođenjem elektrona. Pogonska snaga ionskih motora s cezijumom golemo je, no predviđa se i vrlo velika potrošnja cezijuma s obzirom na ogromnu količinu pogonske energije potrebne za daleke svemirske letove. Izračunato je da bi svemirski brod od 450 t za put na Mars trebao ~200 t cezijumskog goriva.

Primjenjuju se i termionski konverteri s plinovitim cezijumom koji se griju nuklearnom energijom na potrebnu temperaturu od 1900 °C. U okviru svemirskih programa ispituju se i mogućnosti primjene cezijuma kao tekućeg goriva za visokotemperaturne turboelektrične generatore s Rankinovim krugom; u takvim generatorima trebalo bi da cezijum zamijeni dosada upotrebljavani kalijum. U elementarnom obliku ili u obliku soli cezijum se upotrebljava i u MHD-generatorima, gdje zbog sposobnosti lake ionizacije jako ionizira plin (plazmu) već na niskim temperaturama.

Prema predviđenim svemirskim programima očekuje se da će potrošnja cezijuma narednih godina naglo porasti. Smatra se da će potrošnja metalnog cezijuma za svemirska istraživanja u USA od 1965 do 1970 iznositi oko 1 t godišnje, a poslije 1970 10–100 t godišnje. Cijene metalnog cezijuma čistoće 99,9% u USA (1961/2) kreću se oko 600–750 dolara po kilogramu.

SPOJEVI CEZIJUMA

Cezijum kao jednovalentan alkalni metal tvori niz bezbojnih, kristalnih, lako topljivih soli koje pokazuju mnogo srodnosti s odgovarajućim solima kalijuma. Karakteristična je kristalna struktura halogenida cezijuma; zbog veličine cezijum-iona ona se razlikuje od strukture halogenida drugih alkalnih metala.

Oksidi i hidroksid cezijuma. Cezijum stvara niz oksida. *Cezijum-suboksidi* Cs_2O , Cs_4O , Cs_7O_2 i Cs_9O nastaju nepotpunom oksidacijom cezijuma ili djelovanjem monoksida Cs_2O na metalni cezijum. *Cezijum-monoksid* Cs_2O nastaje direktnim spajanjem elemenata ili razgradnjom suboksida u obliku limunastožutih pločastih kristala (na 80 °C), narančasto-žutih (na sobnoj temperaturi) ili crvenih (iznad 180 °C). Uzrokuje zlatnožutu boju metalnog cezijuma koja nastaje djelomičnom oksidacijom na površini metala. *Cezijum-superoksid* CsO_2 pod utjecajem topline prelazi u *cezijum-peroksid* Cs_2O_2 i monoksid Cs_2O . *Cezijum-hidroksid*, CsOH , najjača je poznata baza. Vruća otopina cezijum-hidroksida brzo otapa čak i nikal i srebro, tj. materijale od kojih se izrađuje posude za dehidraciju natrijum- i kalijum-hidroksida. Cezijum-hidroksid u čistom i u otopljenom stanju brzo apsorbira ugljik-dioksid iz zraka. S ugljik-monoksidom na povišenim temperaturama i pod normalnim pritiskom daje cezijum-formijat, -oksalat i -karbonat. U promet redovno dolazi u polietilenskim bocama kao 50%tna vodena otopina. Zbog lake topljivosti na niskim temperaturama upotrebljava se zajedno s rubidijum-hidroksidom kao djelomična ili potpuna

zamjena za natrijum- ili kalijum-hidroksid u alkalnim akumulacijama za niske temperature (do -50°C).

Cezijum-halogenidi. *Cezijum-fluorid*, CsF , najlakše je topljiva sol cezijuma, t. t. 686°C . Dobiva se tačnom neutralizacijom cezijum-hidroksida fluorovodičnom kiselinom i isparavanjem dobivene otopine dosuha na 400°C . Cezijum-fluorid veoma je higroskopan: vodu veže jače od fosfor-pentoksida. Upotrebljava se za uvođenje fluora u organskim sintezama. *Cezijum-klorid*, CsCl , d 3,97, t. t. 646°C , t. k. 1290°C , nastaje kao produkt razgradnje polucita pomoću solne kiseline; sirovi produkt razgradnje čisti se taloženjem kao kompleksna dvostruka sol s olovom ili s antimonom, ova se nakon toga rastvara hidrolizom i dobiveni CsCl podvrgava se rekristalizaciji. Cezijum-klorid industrijski se proizvodi i iz cezijum-sulfata pomoću ionskih izmjenjivača, a može se dobiti i iz cezijum-nitrata višekratnim isparavanjem sa suviškom solne kiseline ili neutralizacijom cezijum-karbonata ili -hidroksida solnom kiselinom. Služi u proizvodnji vakuum-cijevi, a koncentrirana otopina cezijum-klorida upotrebljava se u biološkim istraživanjima, kod odjeljivanja makromolekula (dezoksiribonukleinske kiseline, virusa i dr.) pomoću ultracentrifuge. *Cezijum-bromid*, CsBr , d 4,43, t. t. 636°C , proizvodi se neutralizacijom cezijum-karbonata ili hidroksida bromovodičnom kiselinom; nastaje i pri postupku obrade polucitne rude bromovodičnom kiselinom. Upotrebljava se u proizvodnji optičkih kristala. *Cezijum-jodid*, CsJ , d 4,51, t. t. 611°C , dobiva se neutralizacijom cezijum-hidroksida ili -karbonata jodovodičnom kiselinom. Služi u proizvodnji optičkih kristala i za pojačanje apsorpcije rentgenskih zaslona s cink-sulfidom.

Druge soli cezijuma. *Cezijum-nitrat*, CsNO_3 , d 3,68, t. t. 414°C , kristalizira iz vodenih otopina u obliku sjajnih heksagonskih prizmi. Dobiva se iz cezijum-klorida grijanjem sa suviškom dušične kiseline. *Cezijum-aluminijum-sulfat* (cezijum-alaun), $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, d 1,97, t. t. 117°C , teško je topljiv i kristalizira iz vodenih otopina u obliku pravilnih oktaedarskih kristala. Nastaje razgradnjom polucitne rude pomoću sumporne kiseline. Čisti cezijum-alaun je idealni početni materijal za proizvodnju različitih soli cezijuma. Budući da se po relativnoj topljivosti samo neznatno razlikuje od litijum-alauna, dosta se teško od njega odvaja i to višekratnim frakcijskim kristalizacijama iz vode. Iz cezijum-alauna prženjem s ugljikom industrijski se dobiva *cezijum-sulfat*, Cs_2SO_4 , rompska ili heksagonska kristalna sol d 4,24, t. t. 1010°C . *Cezijum-karbonat*, Cs_2CO_3 , vrlo higroskopna sol, dobiva se iz cezijum-hidroksida i ugljik-dioksida ili iz cezijum-nitrata i oksalne kiseline tako da se nastali cezijum-oksalat žarenjem prevede u karbonat. *Cezijum-kromat*, Cs_2CrO_4 , i *cezijum-dikromat*, $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, žuto do narančasto obojene soli, primjenjuju se za dobivanje metalnog cezijuma.

LIT.: N. V. Sidgwick, The chemical elements and their compounds, London 1950. — C. A. Hampel, Rare metals handbook, New York 1961. — R. A. Davis, Cesium and cesium compounds, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, vol. 4, New York 1964.

Lj. Grlić

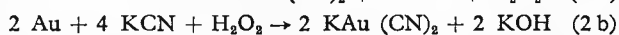
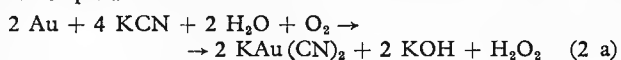
CIJANIZACIJA, oplemenjivački postupak za rude zlata i srebra, u biti hidrometalurški proces luženja, koji se sastoji u tome da se finosamljevena ruda luži u slabom rastvoru alkalnih cijanida, pri čemu zlato ili srebro prelazi u rastvor. Iz tog se rastvora metali redovito dobijaju precipitacijom cinkovim prahom.

Zlato se rastvara spontano samo u carskoj vodici, ali se može prevesti u rastvor i tvorbom kompleksnih cijanidnih iona. U tu svrhu ono se ionizira uvođenjem kisika koji ga oksidira od nulvalentnog u trovalentno stanje (+3) prema sumarnoj jednadžbi:

$$4 \text{Au} + 8 \text{CN}^- + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Au}(\text{CN})_2^- + 4 \text{OH}^- \quad (1)$$

(Elsner 1846).

Bodländer (1896) uspio je dokazati tvorbu vodik-peroksida u toku reakcije, pa je stoga pretpostavio da se reakcija (1) odvija u dva stepena:



Analogne su reakcije s natrijum-cijanidom i s kalcijum-cijanidom, koji se danas upotrebljavaju umjesto kalijum-cijanida.

Termodinamička razmatranja i novija ispitivanja utjecaja parcijalnog pritiska kisika i koncentracije kalijum-cijanida potvrđuju navedene starije pretpostavke o toku reakcije korozivnog djelovanja cijanidnog rastvora na plemenite metale.

U smislu elektrokemijske teorije korozije, pretpostavlja se da se, u stvari, obrazuju lokalni galvanski članci sa zlatom kao anodom i kisikom kao katodnim depolarizatorom. Kisik je u ovom slučaju pogodan i zato što se slabo rastvara u vodi pa ne oksidira cijanid u cijanat i tako osigurava neometan tok procesa. Kisik se uvodi u vidu atmosferskog zraka, ali doziranje mora biti veoma pažljivo jer pri suviše intenzivnoj aeraciji pulpe može doći do oksidacije kalijum-cijanida u karbonat, što prouzrokuje pretjerani utrošak cijanida. S druge strane, kisik troše i drugi sastojci pulpe (sulfidi, organske materije, mazivo i sl.) uz postanak kiseline koje povećavaju potrošak cijanida jer iz njega oslobađaju isparljivu cijanovodičnu kiselinu. Ovo se neželjeno djelovanje kiseline sprečava ili bar ograničava dodavanjem »zaštitnih alkalija«, mahom kreča ili krečnog mlijeka. Razmjerno velike količine alkalijskog cijanida trošili bi teški metali stvaranjem odgovarajućih cijanida, pa ih treba prethodno ukloniti ako su prisutni u znatnijim koncentracijama.

Prema tome, iako je cijanizacija u osnovi razmjerno prost postupak, u praksi je neophodna veoma rigorozna kontrola režima dodavanja cijanida, kisika i alkalija, čak i u slučaju prerade rude s optimalnim svojstvima, tj. bez drugih štetnih primjesa kao što su bakar, arsen, nikel, cink, grafit, krom i drugi »cijanidici«.

Koncentracija cijanidnog rastvora razmjerno je veoma malena. Budući da je količina kisika u rastvoru ograničena njegovom topljivošću, njome je ograničena i koncentracija cijanidnog rastvora. Iz zraka se u lužini rastvara kisik do maksimalne koncentracije od 9 mg/l, a prema jednadžbi (1) na 32 težinska dijela kisika reagiraju teorijski $8.49 = 392$ dijela NaCN (ili $8.65 = 520$ dijelova KCN); da bi se iskoristio sav kisik, minimalna koncentracija NaCN (KCN) u rastvoru mora dakle biti $392.9/32 = 11.0$ ($520.9/32 = 14.6$) mg/l. U odnosu na zlato teorijska potrošnja cijanida iznosi $8.49/(4.197) = 0.50$ g NaCN [$8.65/(4.197) = 0.66$ g KCN] i $32/(4.197) = 0.040$ g O_2 za 1 g Au. (Za srebro su sve te količine veće u omjeru atomskih težina zlata i srebra, 197/97, dakle gotovo tačno dvostruke). U praksi su, međutim, i upotrijebljene koncentracije i utrošene količine cijanida mnogostruko veće od teorijskih, pa utrošak cijanida (računatog kao kalijum-cijanid) iznosi $12 \cdot 25$ g/g Au, a koncentracija rastvora natrijum-cijanida kreće se u prosjeku oko $200 \cdot 300$ mg/l (0,02–0,03%), što je za ~ 25 puta više od teorijske. Utrošak cijanida zavisi od prirode rude i metode luženja i mora se utvrditi eksperimentima.

Rastvoreno zlato treba da se odstrani s površine čestice čim se obrazuje, a to se postiže dovoljno intenzivnom agitacijom pulpe. Nadeno je da u optimalnim uslovima agitacije i aeracije maksimalna brzina rastvaranja zlata iznosi $\sim 3,25$ mg/cm² h, što odgovara stanjivanju pljosnate zlatne čestice za $3,63$ μm/h; srebro se rastvara upola sporije.

Postupak cijanizacije može se podijeliti na četiri radne faze. To su: raščin, luženje, separacija i precipitacija.

Raščin obuhvata sitnjenje rude. Upotrebljavaju se u oplemenjivanju uobičajene sheme i uređaji: primarno drobljenje u čeljusnim i/ili kružnim drobilicama, sekundarno u Symons-droblicama, mljevenje u mlinovima s palicama i kuglama, i samo još izuzetno u stupama, uglavnom u Južnoj Africi. Finoća mliva zavisi od stepena impregnacije metala u rudi. Specifično je samo mljevenje u cijanidnom rastvoru mjesto u vodi. Mljevenje u cijanidu načelno je bolje jer rastvor djeluje na zlato čim se ono mljevenjem eksponira, pa se tako produžava vrijeme kontakta. S druge strane, ako se uz cijanizaciju primjenjuju drugi postupci, amalgamacija i/ili flotacija, mljevenje se mora izvršiti u vodi jer su cijanid i alkalije u po jednom od tih postupaka štetni.

Luženje je glavna faza rada. U tehničkom pogledu, a u zavisnosti od veličine čestica u preradi, luženje se dijeli na perkolacijsko, ili luženje pijeska, i agitacijsko, ili luženje mulja. »Pijesak« je naziv za materijal veličine zrna od približno 0,1 do 1 mm, a »mulja« sadrži zrna manja od 0,1 mm (u anglosaksonskoj praksi, 100 Tyler-meša, tj. 0,124 mm).