

**CINK**, metal koji po raznovrsnosti upotrebe stoji na prvom mjestu među obojenim metalima, a po količini proizvedenoj na svijetu na trećem mjestu (iza aluminijuma i bakra). Cink se upotrebljava u velikoj mjeri u građevinarstvu (npr. za krovove i oluke), za dijelove motornih vozila, strojeva, sprava i uređaja, za kućanske sprave i uređaje, za različito posude, u elektrotehnici za dijelove strojeva i za izradu čašica suhih baterija, u tiskarstvu za izradu autotipijskih i offsetnih ploča, kao zaštitna prevlaka na drugim metalima (naročito čeliku), u metalurgiji za izlučivanje drugih metala iz otopina, u kemijskoj industriji za izradu pigmenta, za čišćenje lužina u elektrolizi, kao redukcijsko sredstvo u organskokemijskoj industriji i kao pomoćna sirovina, u gradnji parnih kotlova i orgulja, za anodnu zaštitu cijevnih vodova, brodskih vijaka i dr. protiv korozije, za izradu igračaka, u pirotehnici, za proizvodnju vodika u laboratoriju, za izradu kitova za metale, za proizvodnju različnih cinkovih soli i preparata, kao sastojina legura bakra, aluminijuma i magnezijuma, za bezbrojne sitne predmete (dugmad, očice šatorskih krila i sl.), za oklope kabela, ambalažu i druge primjene koje troše manje količine.

Naziv za cink, koji se u glavnim svjetskim jezicima vrlo malo razlikuje, potječe navodno od perzijskog naziva »sengi« (kamen, mineral). Po nekoj drugoj verziji su u srednjem vijeku u alpskim zemljama nazivali određene rude, među kojima i kalaminu (cink-karbonat), koje su imale zupčasti oblik, »Zinc« ili »Zincken« (Zinke, Zacke njemački znači zubac). Arapski naziv za cink-oksid, »ututja«, javlja se u našim južnim krajevima kao naziv za cink.

Vrlo je vjerojatno da su Kinez i Indijci već u V st. poznavali cink kao metal. U Antiki i srednjem vijeku cink kao metal nisu poznavali, iako je već u vrijeme Homera bilo poznato direktno dobivanje mjeđi iz bakra i oksidnih cinkovih ruda. Cink-oksid koji je tom prilikom nastao nazivali su *pomphrodōs* pomphryx mjeđur, klobuk ake je bio u obliku bijelog praha, a *pepo* spodos, pepeo kad je bio sivi dim. Löhneys (u Goslaru 1617) prvi spominje cink kao metal; on mu je vjerojatni i dao ime i ustavonje još da je istovjetan sa Agrikolinom »Konteifiom«, glavnim sastojkom zemalja koje su služile kao dodatak za izradu mjeđi iz bakra. Prvi ga je dobio Henkel 1721 po postupku koji je držao u tajnosti. God. 1730 dobio ga je Skot Isaac Lawson, koji je postupak dobivanja upoznao u Kini. Približno u isto vrijeme dobivao je cink u većem opsegu po destilacijskom postupku u Švedskoj Anton von Swab. Tek 1746 je berlinski apotekar Marggraf odredio i publicirao kemijsko-fizičalne osnove za dobivanje cinka iz kalamine.

U XVIII st. se je u Evropi cink dobavljao uglavnom iz Indije (»indijski kositar«). Prvo veće poduzeće za dobivanje cinka u Evropi izgrađeno je u Engleskoj 1740–1743. Tamo se cink dobivao iz oksidnih ruda po patentu Johna Championa iz 1739. Iza toga počela je proizvodnja u Švedskoj, Koruškoj i Šleskoj, gdje su već u XVI st. kopali kalaminu te je upotrebljavali za proizvodnju mjeđi. U Šleskoj je navodno Ruberg 1798 u okolicu Mysłowic izgradio prvu destilacijsku peć u talionici stakla Wesoła. Postupak po kojem se je tamo radilo ostao je do najnovijeg vremena najracionalniji destilacijski proces. Kao sirovina su mu služili najlepći iz zeljezarskih visokih peća. Potrošnja cinka počela se brzo povećavati kad je krajem XVIII st. otkriveno da se cink na temperaturi od 180 °C može valjanjem preraditi u lim. God. 1800 prenesen je Rubergov postupak u Šleskoj na kalaminu te time položen temelj gornjošleske industrije cinka. Prvih deset destilacijskih peći koju su proizvodile cink iz kalamine puštene su u pogon 1809 kod Chorzowa.

U Belgiji, gdje su kopali kalaminu od početka XV st., počeli su dobivanjem cinka u manjim količinama već godine 1807. U polovicu XIX st. otkrivena su veća nalazišta cinkove rude u rajskev oblasti i to je bio početak zapadnojmačke industrije cinka. U Americi počela je proizvodnja cinka 1838., u Austriji i Rusiji krajem XIX st. a u Japanu 1911. Na našem teritoriju sagradena je 1873 u Celju prva cinkarna koja još i danas radi po destilacijskom procesu.

Prvi pokusi da se dobije cink mokrim putem uz upotrebu elektrolyze pravljeni su u osamdesetim godinama prošlog stoljeća u Gornjoj Šleskoj, Belgiji i Francuskoj. Prva veća preduzeća proradiла su na toj osnovi 1915 u Americi (Trail i Anaconda). Taj postupak daje cink visoke čistoće te se je vrlo brzo razvio, tako da se danas već preko polovice svjetske produkcije dobiva tim postupkom. God. 1925 počeli su pokusi dobivanja cinka u vertikalnim retortama. Taj postupak se u većoj mjeri razvio u Americi i Engleskoj. U Americi su se pojavili i postupci na elektrotermičnoj osnovi, proces Josephtown i Sterlingov proces, ali se oni nisu mogli u većoj mjeri proširiti. U toku posljednjih 15 godina usavršen je u Engleskoj postupak dobivanja cinka na termički način u jamaštoj peći, pri čemu se istovremeno dobiva i olovu.

**Fizičke i kemijske osobine cinka.** Cink je metal modri-kastosvjetlosive boje koja potječe od finog površinskog sloja baznog karbonata. Potpuno čist metal je srebrenobijele boje. Cink je dosta tvrd ali i krt, a pri udarcu daje lijep metalni zvuk. Za razliku od većine drugih tehnički važnih metala cink kristalizira u heksagonskom sistemu, pa su mu mnoga svojstva zavisna od smjera u odnosu na glavnu kristalografsku os. Relativna gustoća livenog cinka iznosi 6,9–7,1, zavisno od brzine hladjenja prilikom skrućivanja, valjanog cinka 7,20 a cinka u rastaljenom stanju 6,86. Na običnoj temperaturi cink je krt i ne da se valjati. U temperaturnom području od 100 do 150 °C postaje plastičan i može se kovati, izvaljati do debljine 0,05 mm i izvlačiti u žicu. Na temperaturi iznad 250 °C postaje opet krt te se može zdrobiti i u prah.

Čisti liveni cink ima čvrstoću na kidanje 2,5–4 kp/mm<sup>2</sup>, uz istezanje  $\delta_{10}$  0,5–0,3%, u presovanom stanju je čvrstoća cinka na kidanje 14–15 kp/mm<sup>2</sup> uz istezanje 50–40%, a u valjanom stanju 12–14 kp/mm<sup>2</sup> uz  $\delta_{10}$  60–52%. Tvrdota HB je livenom cinku 28–33, presovanom 35–40, valjanom 32–34 kp/mm<sup>2</sup>. Dodaci željeza, olova, kadmijuma, arsena i kositra uzrokuju krtost;

bakar, aluminijum, željezo i kositar povećavaju čvrstoću, aluminijum povećava žilavost. Valjani cink trgovinskog kvaliteta, čistoće 98,5–99% Zn ima čvrstoću na kidanje 19–36 kp/mm<sup>2</sup> uz  $\delta_{10}$  40–14% zavisno od načina valjanja. Modul elastičnosti čistog cinka na 20 °C je 10 000 kp/mm<sup>2</sup>, Poissonov broj  $\mu$  = 0,27.

Cink ima t. t. 419,47 °C, t. k. 906 °C pod 760 mm Hg, latentnu toplinu taljenja 24,09 kcal/kg, latentnu toplinu ključanja 425 kcal/kg, srednju spec. toplinu od 0 do 419,4 °C 0,0955 kcal/kg °C. Koeficijent toplinske vodljivosti mu je 0,278 cal/cm sek °C na 0 °C, koeficijent toplinske rastezljivosti valjanog čistog cinka je 29,05 · 10<sup>-6</sup> između 20 i 100 °C.

Specif. električka vodljivost cinka iznosi na 0 °C 18,1, na 100 °C 12,7 m/Ω mm<sup>2</sup>, normalni potencijal na 20 °C –0,763 V, elektrokemijski ekvivalent 1,220 g/Ah.

Cink je vrlo neplamenit metal; prema svom položaju u elektrokemijskom naponskom nizu trebalo bi da rastvara vodu, ali zahtijevajući tome da se na njegovoj površini stvaraju slojevi netopljivih spojeva koji čvrsto prianjuju uz metalnu površinu, masivni cink je otporan prema uzduhu i atmosferiljama, prema vodi i prema neutralnim ili slabo alkalnim otopinama (do pH 12,5). Sasvim čist cink ne otapa se ni u razrijedenim kiselinama, ali ako su u cinku ili u otopini prisutne i najmanje količine plamenitijih metala, uslijed djelovanja lokalnih galvanskih elemenata nastane otapanje cinka uz razvijanje vodika. U finom razdjeljenju (kao cinkov prah) nečisti cink rastvara vodu, a može se i spontano zapaliti. U prisutnosti kisika može se cink otapati i u neutralnim otopinama bez razvijanja vodika, jer kisik djeluje kao depolarizator na katodama lokalnih elemenata, tj. oksidira vodik koji se uslijed svog prenapona ne može razviti. U jače alkalnim otopinama cink se otapa jer su alkalijski cinkati (v. *Cinkovi spojevi*) u voditoplji.

Na uzduhu cink izgara već na 500 °C zasljepljujućim plamenom karakteristične bijedozelene boje. Pri tome se oksidira u cink-oksid koji je sličan vati i dugo se održava suspendiran u zraku (»lana philosophorum« ili »nihil album« alkemičara).

Kako se vidi iz naprijed rečenog, otpornost tehničkog cinka, cinkovih legura i zaštitnih slojeva cinka prema atmosferi, vodi i otopinama zavisi od čistoće metala i od sastava agresivnog medija. Prisutnost vlage koja se kondenzira, sumpor-dioksida, klorida itd. u zraku može izazvati koroziju cinka koji je u čišćoj atmosferi otporan; u mekanoj vodi se u manjim koncentracijama u prisustvu kisika i ugljik-dioksida (> 27 mg/l) otapa cink koji je otporan prema tvrdoj vodi i mekoj vodi koja sadržava više ugljik-dioksida, itd. Na povišenoj temperaturi cink je u svakom slučaju manje otporan.

Vodena para čisti cink razmjerno malo napada, ali vrlo jako cinkove legure. S cinkovim parama reagira vodena para i na nizim temperaturama, a slično djeluje i ugljik-dioksid.

Sa sumporom cink se lako spaja u cink-sulfid. Prema sumporu cink ima iznad 100 °C jednak afinitet kao bakar a veći nego željezo. Smjesa cinkova praha sa sumpornim cvijetom, kada se zapali, gori kao barut. Cink-sulfid nastaje i prilikom dodira cinkovih para sa sumpor-vodikom. Sumpor-dioksid djeluje na rastaljeni cink, pri čemu nastaju cink-oksid i cink-sulfid. S arsenom cink stvara u reduktivnoj atmosferi spojeve koji su vrlo krti.

S metalnim oksidima cink reagira uslijed svog velikog afiniteta prema kisiku vrlo burno. Tako npr. s oksidom bakra iznad 390 °C i s oksidom olova iznad 450 °C.

U skladu sa svojim položajem u elektrokemijskom naponskom nizu (v. TE 1, str 688) cink izlučuje većinu teških metala iz njihovih otopina, pri čemu sam prelazi u otopinu. Na taj se način čiste razne otopine u hemijskoj industriji pri proizvodnji boja i za elektrolizu.

**Sirovine za dobivanje cinka.** Kao sirovine za metalurško dobivanje cinka upotrebljavaju se rude i industrijski cinkovi otpaci. Najvažnija od svih ruda je cink-sulfid, koji u prirodi dolazi u dvije modifikacije: kubnoj—sfaleritu i heksagonskoj —wurtzitu. Nerazdvojni pratioci cink-sulfida u prirodi jesu željezni sulfidi, pirit i markazit, i sulfid olova, galenit. Povremeno im se pridružuje i sulfid bakra. Kao jalovina nastupaju kvarc, karbonati alkalnih zemalja i u manjim količinama spojevi arsena, antimona i kositra. Kadmijski je takoder stalni pratičac cinkovih ruda. Neke rude sadrže i male količine fluora u obliku kalcijum-

-fluorida ( $\text{CaF}_2$ ). Željezo je obično prisutno kao  $\text{FeS}$  u izomorfnoj smjesi za  $\text{ZnS}$  i tvori cinkov mineral marmatit ( $\text{xZnS}\cdot\text{yFeS}$ ).

Uz sfalerit najveću ekonomsku važnost ima cink-karbonat ( $\text{ZnCO}_3$ ), koji se mineraloški zove smitsonit, a naziva se često i *kalamina* (galmej). Obično je cink u njemu dijelom zamijenjen drugim metalima, kao Fe, Mn, Pb, Cu itd. Tako poznajemo željezno-cinkove, mangansko-cinkove, olovno-cinkove, bakarno-cinkove kalamine. Cink-silikat javlja se u prirodi kao mineral wilemit ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ). U industrijskom mjerilu iskorištava se kao ruda u USA, gdje se nalazi u velikim količinama. Odlikuje se velikom čistoćom, tako da se može iz njega dobivati cink velike čistoće i termičnim postupkom. Ostali cinkovi minerali, kao hemimorfit ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), cinkit ( $\text{ZnO}$ ), ganit ( $\text{Al}_2\text{ZnO}_4$ ), goslarit ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) i franklinit ( $\text{Zn}_2\text{Fe,MnO} \cdot (\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ ) nemaju važnosti za metalurško dobivanje cinka. Male količine cinka nalaze se i u gotovo svim olovnim rudama.

Cinkove rude kako se nalaze u prirodi imaju obično mali procenat cinka (2–12%); iz takvih ruda nemoguće je rentabilno dobivati metal. Stoga se moraju sve rude najprije *obogatiti*. Sulfidne rude mogu se vrlo lako obogatiti flotacijom, s oksidnim rudama taj način obogaćenja nažalost još ne daje zadovoljavajućih rezultata. Naročito je uvođenjem selektivne flotacije uspjelo odvajati pojedine sulfide i na odgovarajući ih način obogatiti. Tako se danas mogu dobiti cinkovi koncentrati koji sadrže prosječno 45–55% Zn, u pojedinim slučajevima čak i preko 60% Zn. Uz cinkove koncentrate važni su za dobivanje cinka razni meduprodukti i otpaci iz drugih industrija. Tako nastaju prilikom prerade cinka, pri pretaljivanju, rafinaciji i pocinčavanju, *cinkovi pepeli* koji su smjese metalnog cinka i cink-oksida. Cinkovi pepeli iz pocinčaonica sadrže obično veću količinu cink-klorida. Iz pocinčaonica se iskorišćava i tzv. salmjakova zgura, koja je naročito bogata cink-kloridom. Iz tih otpadaka treba prije daljnje prerade odstraniti klor ispiranjem vapnenim mlijekom. Legura cinka sa željezom, tzv. tvrdi cink, koji nastaje prilikom pocinčavanja kao i pri likvacijskoj rafinaciji sirovog cinka, ne dolazi u obzir za dobivanje sirovog cinka, ali služi kao sirovina za preradu u fini cink i cinkovo bjelilo.

Pri preradi olovnih ruda koje sadrže cink, ovaj se nagomilava u letećem prahu od prženja, u pepelima i zgurama. U tim proizvodima nalazi se cink u oksidnom obliku i oni se mogu bez daljnog metalurškog putem preraditi na sirovi cink. Obično se prije toga obogaćuju reduksijsko-oksidičkim prženjem (Walz-postupak i fuming). Na isti način obogaćuju se i siromašni pepeli i izgoretine iz drugih industrija, a također siromašne oksidne rude.

**Metalurgija cinka.** Za dobivanje cinka upotrebljavaju se suhi (pirometalurški) i mokri (hidrometalurški) postupci. Pirometalurški su postupci destilacija cinka u letećim ili stojećim retortama, a u novije vrijeme i u jamastim pećima; pri hidrometalurškim postupcima redukcija cinka u elementarno stanje provodi se elektrolizom. Potrebna toplina se u pirometalurškim postupcima redovito dobiva spaljivanjem ugljika, u elektrotermijskim postupcima tu toplinu daje električka energija.

U današnje doba dobiva se nešto više od polovine cijelokupne svjetske proizvodnje cinka iz ruda putem elektrolize (51%), nešto više od jedne trećine po klasičnom postupku u destilacijskim pećima s letećim retortama (37%), oko 7% u pećima sa stojećim retortama ili mufolama, a različni elektrotermijski postupci daju oko 3% svjetske proizvodnje. Najnovijim postupkom u jamastoj peći, koji se je razvio u Engleskoj, proizvode se danas preostala 2% svjetske produkcije.

Za sve suhe postupke, tj. za termičko dobivanje cinka, cink treba da u polaznoj sirovini bude prisutan u oksidnom obliku, kao cink-oksid, elektroliza pak traži sulfatnu otopinu cinka. Glavna sirovina koja danas služi za dobivanje cinka je cinkov koncentrat, koji je uglavnom sastavljen od cink-sulfida ( $\text{ZnS}$ ). Direktno dobivanje cinka iz te sirovine ekonomski nije moguće. Svi pokusi u tom pravcu, kao rastvaranje cink-sulfida metalnim željezom ili željeznim oksidom i ugljem, jasno su pokazali da se takvi postupci ne mogu takmičiti u pogledu ekonomičnosti s postupcima redukcije cink-oksida koksom. Isto tako se i  $\text{ZnS}$  vrlo teško i sporo otapa u tehničkim kiselinama, te tim postupkom nije moguće dobiti otopinu cink-sulfata pogodnu za elektrolizu.

S tog razloga potrebno je da se prije svega iz cinkova koncentrata prženjem odstrani sumpor i cink-sulfid prevede u cink-oksid. Pored cinkova koncentrata još se u dosta velikoj količini kao sirovina upotrebljava i cink-karbonat (kalamina, smitsonit). I taj se mora prije upotrebe prevesti prženjem ili kalcinacijom u oksidni oblik. Jedino cink-silikat, wilemit, koji se mnogo iskorištava u USA, može se direktno, bez prethodnog prženja, preraditi u destilacijskim pećima.

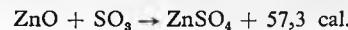
### Pirometalurško dobivanje cinka

Pirometalurško dobivanje cinka sastoje se od dvije glavne tehnološke faze: 1. prženja sulfidnih koncentrata ili kalcinacije kalamine (smitsonita) i 2. redukcije prženca na metalni cink.

**Prženje.** Svrha je prženja pri pirometalurškom dobivanju cinka da se iz sirovine što potpunije ukloni sumpor oksidacijom pomoću uzduha prema ovoj jednadžbi:



To je tzv. *oksidacijsko prženje*. Pored toga nastaje, naročito na nižim temperaturama, i cink-sulfat po jednadžbi:



To je jednadžba tzv. *sulfatizacijskog prženja*, o kojemu će još biti govora pri prikazu hidrometalurgije cinka.

Kako za pirometaluršku preradu sav prženac mora biti u oksidnom obliku, treba sulfid pržiti na višoj temperaturi i plinove koji nastaju prilikom prženja brzo odvoditi. Proces oksidacijskog prženja je eksoterman, stoga za nj nije potrebno posebno gorivo, nego se reakcija (1) sama održava pošto je materijal zagrijan na temperaturu zapaljenja. Na jedan kilogram  $\text{ZnS}$  oslobada se prema jedn. (1) 1145 cal. Ovom količinom toplotne teorijiski se može prženi materijal zagrijati na toliku temperaturu da se iz njega istjera praktično sav sumpor, tj. da ga ostaje najviše 1%. Kod starih načina prženja, u mufolnim i u etažnim pećima, prženje bez dodatnog goriva nije bilo potpuno, te je u pržencu još uvijek ostajalo 5% sumpora, pa čak i više, u obliku cink-sulfata. Tek jednostepeno aglomeracijsko prženje i prženje u lebdećem stanju, a u najnovije vrijeme prženje u vrtložnom ili fluidiziranom sloju omogućuju praktički potpuno odstranjanje sumpora bez dodatnog goriva. Pri posljednja dva načina prženja oslobada se pored toga i toliko toplotne da se ona može iskoristiti i za dobivanje pare.

Prisutnost veće količine olovo-sulfida, koji je stalan pratilac cinka u rudama, utječe nepovoljno na prženje jer se stvaraju lako taljivi silikati i feriti olova. Olovo-sulfid prilikom prženja vrlo lako prelazi u olovo-sulfat, koji zbog svoje visoke temperature disocijacije zadržava sumpor i pri kasnijoj redukciji štetno utječe na destilacijski proces. Jedan dio olova se pri prženju isparava kao sulfid i kao oksid te se taloži kao  $\text{PbO}$  i  $\text{PbSO}_4$ . Kadmijum (Cd) i njegovi spojevi, koji su lakše hlapljivi od cinka, pri prženju se skupljaju u letećem prahu. Tako prelazi prilikom prženja do 80% Cd u prahu. Dodatkom male količine natrijum-klorida može se Cd potpuno istjerati iz prženca.

Prisutni sulfidi željeza lakše se isprže nego cink-sulfid i pri tom se oslobada više toplotne. Sa cink-oksidom oksid željeza daje prilikom prženja ferite cinka, koji smetaju daljnjoj metalurškoj preradi jer se u destilacijskom procesu mnogo teže reduciraju. Karbonati alkaličnih zemalja prelaze pri prženju u sulfate. Kako temperatura u pećima za prženje nije dovoljno visoka za disocijaciju tih sulfata, sumpor se iz njih može odstraniti samo naknadnim aglomeracijskim prženjem.

Barit i silikati ostaju pri prženju nepromijenjeni. Kvarc ( $\text{SiO}_2$ ) se veže prilikom prženja na olovu, dvovalentno željezo i mangan te stvara lako taljive troske.

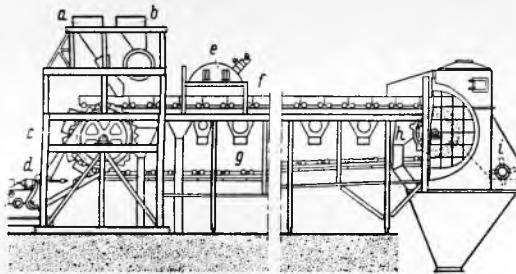
Prženje se izvodi na različite načine. Pri *prženju u mehaničkim etažnim pećima* se pripremljena cinkova ruda sipa na vrh peći i pomoću ručica koje se okreću miješa se i pomicaju s više etaže na nižu. Uzduh koji je potreban za proces prženja dovodi se kroz otvore na dnu peći. Temperatura na pojedinim etažama kreće se između 700 i 900 °C. Plinovi nastali pri prženju napuštaju peć na vrhu; sadrže prosječno 5–6 vol.%  $\text{SO}_2$ .

Pri *prženju u lebdećem stanju* puše se fino samljeveni suhi cinkov koncentrat sa uzduhom koji je potreban za izgaranje u komoru za sagorijevanje. Pri tom izgori sumpor u  $\text{SO}_2$ . Vrući

plinovi izmiješani s prahom predaju svoju toplotu kotlovima za iskorišćivanje otpadne topline, a poslije toga se čiste u ciklonima i na kraju u elektro-filtrima. Očišćeni plinovi vode se u tvornicu sumporne kiseline.

Za prženje materijala u fluidiziranom stanju pripravlja se dodatkom vode iz cinkova koncentrata pulpa koja se dodaje u peći. U samoj peći stvara se na rešetki vrtložni sloj pomoću uzduha koji se duva odozdo. Prženje po tom postupku daje vrlo zadovoljavajući stupanj desulfuracije. Pored toga proizvodi se otpadnom toplotom na svaku tonu cinkova koncentrata 0,8 t vodene pare sa 25 at.

Svi nabrojani načini prženja daju prženac sa poprečno 1...2% S. Za pirometalurško dobivanje treba i te male količine sumpora odstraniti tako da u pržencu ne ostane više od 1% S. Osim toga moraju se sitne čestice praškastog prženca površinskim staljivanjem (sinterovanjem) aglomerirati u krupnije grude. Taj postupak naziva se *aglomeracijsko prženje*. Ono se vrši strojevima po Dwight-Lloydiju (sl. 1). Stroj je u principu široka beskonačna pokretna šupljikava traka; na nju se sipa smjesa prženca i goriva, koja se zapali i onda prži tako da se kroz nju i kroz šupljikavu traku na jednom dijelu njezina puta prosisava uzduh. Brzina pomicanja

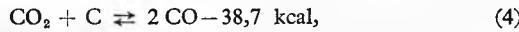
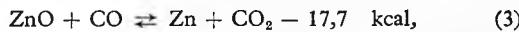


Sl. 1. Dwight-Lloydov stroj za aglomeracijsko prženje. *a* spremište grubozrnatog inertnog materijala za obrazovanje porozne podloge na rešeci, *b* spremište prženca, *c* pogonska lančanica, *d* motor, *e* peć za paljenje, *f* element beskonačne trake; kutija s rešetkom, *g* vakuumskе komore za prosisavanje uzduha, *h* lančanica za zbacivanje aglomeriranog prženca, *i* dezintegrator s bodljikama

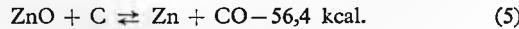
trake udešena je tako da je prženje završeno kada prženac stigne na kraj stroja. Temperatura prženja iznosi 1200...1400 °C. Uslijed visoke temperature smjesa se dobro isprži i tom prilikom sinteruje, tako da se dobije čvrst komadast prženac.

**Redukcija prženca.** U pirometalurškim postupcima dobivanja cinka redukcija je osnovni kemijski proces za dobivanje metalnog cinka iz oksida.

Reducija se provodi uz prisutnost velikog suviška ugljika na temperaturi od 1200...1300 °C. Pri tom su glavne kemijske reakcije ove:



ili zbirno:



Prema ovim jednadžbama teče reakcija i u ležećoj i u stojećoj retorti, a i u jamastoj peći. U svakom slučaju nastaje reakcijom smjesa plinova koja se sastoji od cinkovih para i ugljik-monoksida. Ova smjesa može imati teorijski najviše 50 vol.% cinkovih para. Reakcija po jednadžbi (5) je reverzibilna i teče to potpunije slijeva nadesno što je temperatura viša. Redukcija cink-oksida počinje već na 875 °C malom brzinom; u tehničkom procesu brzina reakcije mora biti mnogo veća pa je potrebna mnogo viša temperatura, na kojoj je cink već prisutan u obliku para. Da bi se on dobio u tekućem stanju, pare se moraju ohladiti. Pri ohlajivanju bi se te pare oksidirale ugljik-dioksidom prema jedn. (3) zdesna nalijevo. Ta reoksidacija se sprečava dodatkom reducenta u suvišku, jer se time pomiče ravnoteža reakcije (4) prema desnoj strani. Teorijski bi bilo potrebno za 1000 kg cinka 185 kg ugljika, u praksi se dodaje reducenta 35...45% od težine aglomerata ili 60...80% računajući na metal. Suvišak ugljika potreban je i radi toga da bi šarža postala propusnija za cinkove pare i ostale plinove koji se razvijaju prilikom redukcije. Redukcija se mora obaviti bez pristupa uzduhu i dimnih plinova, da se cinkove pare ne bi reoksidirale.

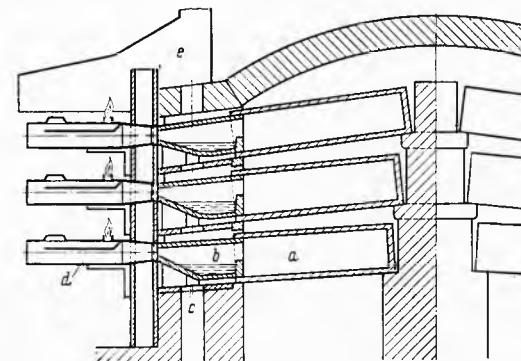
Cinkove pare koje nastaju tokom redukcije stalno se odvode iz peći i na hladnjem mjestu kondenziraju u naročitim posudama (*predloškama*) u tekući cink i cinkov prah. Odnos među količinama tekućeg cinka i cinkova praha zavisi od temperature na kojoj se cinkove pare kondenziraju, od koncentracije cinka i sadržaja CO u plinovima, od vremena zadržavanja u predloškama i od brzine kondenzacije.

Kondenzirani tekući cink sadrži uvijek izvjesne količine drugih metala. Što je temperatura pri redukciji bila viša to tih primjesa ima više. Glavne su primjese ovako dobijenog cinka olovo, kadmiјum i željezo.

U praksi se izvodi redukcija bilo u ležećim ili stojećim *retortama*, bilo elektrotermičkim načinom, a u posljednje vrijeme i u jamastoj peći.

**Dobijanje cinka u ležećim retortama** uglavnom se je razvilo u Gornjoj Šleskoj i u Belgiji na početku prošlog stoljeća. U toku vremena ostao je taj proces u principu neizmijenjen, samo je doživio niz poboljšanja i racionalizacija u pogledu broja retorti, iskoristenja topline, smanjivanja gubitaka cinka i u mehanizaciji najtežih radnih faza. Redukcija cink-oksida izvodi se u retortama od vatrostalnog keramičkog materijala, koje su smještene u redovima u etažnom rasporedu. Retorte su napravljene od smjese vatrostalne gline, šamota i koksa, moraju izdržati visoku temperaturu, ne smiju propuštati plinove, moraju biti otporne protiv troske i postojane prema temperaturnim promjenama. U pećima su uložene tako da se upiru samo prednjim i stražnjim dijelom o konstrukciju peći, da bi dimni plinovi kojima se griju mogli doći u dodir sa zidovima retorti sa svih strana. Imaju lagan nagib prema prednjoj strani peći, da se lakše šaržiraju i dešaržiraju i da bi eventualno nastala tekuća troska mogla steći u prednji, hladniji dio retorte. Na svaku retortu namjeri se predloška. U predloškama se cinkove pare kondenziraju u tekući cink. Kako se cinkove pare ne kondenziraju potpuno, potrebno je — da bi se smanjili gubici metala — namjestiti na predloške kao produžetak naročite limene posude, tzv. *alonže*, u kojima se uslijed jakog ohlađenja kondenziraju još preostale cinkove pare u obliku cinkova praha (sl. 2).

Peći s ležećim retortama rade diskontinuirano u radnom ciklusu koji traje obično 24, a ponekad i 48 sati. Prazne retorte, sadržine po 50...100 l, pune se ručno ili mehanički sa 60...100 kg vlažne smjese aglomerata i reducenta. Kao reducent služi prah od koksa ili, još bolje, od antracita, koji je reaktivniji. Na napunjene retorte stavljuju se predloške i kad počinje destilacija,



Sl. 2. Smještaj retorti u peći za destilaciju. *a* retorta, *b* predloška, *c* otvor za izgoretine, *d* alonža, *e* kapa za odvod plinova

metnu se na predloške alonže. U vremenu od 10 sati skupi se u predloškama već toliko cinka da se mora odstraniti. Sa predloška skidaju se alonže i tekući cink izvlači se iz predložaka pomoću odgovarajućeg alata u podstavljeni lonac. Kad se u loncu skupi dovoljno cinka iz više predložaka, izlije se cink iz njega u naročite kalupe u kojima se pusti da se ohladi i stvrdne. Izvlačenje cinka obavlja se u toku jednog ciklusa 2 ili 3 puta. Na kraju procesa izvuče se iz predložaka posljednji cink i predloške se skinu sa retorta. Preostale izgoretine, koje sadrže još prosječno 8...10% Zn i ~20% ugljika, odstranjuju se ručno ili mehanički. Kad su sve retorte ispraznjene, brižljivo se pregledaju i defektne se zamje-

njuju novima, koje su već predgrijane u posebnim malim, tzv. temperškim pećima na  $900^{\circ}\text{C}$ . Sad je peć pripremljena za ponovno punjenje i radni ciklus može se ponoviti.

Destilacijske peći se lože generatorskim plinom ili mazutom. Plin se proizvodi u plinskim generatorima iz manje vrijednih ugljena. Potreban uzduh za sagorijevanje dovodi se u peć pomoću ventilatora. Plin i uzduh se na  $800^{\circ}\text{C}$  predgrijavaju u regeneratorima ili rekuperatorima koji su u sastavu same peći, i tako predgrijani dovode se u peć gdje se spaljuju. Time se postiže jednakomjerna i dovoljno visoka temperatura.

Postoji više različitih konstrukcija destilacijskih peći. U svima su retorte raspoređene u više redova. Uglavnom postoje danas samo još peći sa 3 ili najviše 4 reda retorti (sl. 3).

Svaka talionica cinka izrađuje na licu mjesta retorte i predloške koje su joj potrebne za destilacijski proces. Retorte se prave presovanjem od vlažne smjese prvorazredne vatrostalne gline, šamota, koksne prašine i drugih primjesa. Vlažne retorte sušće se polagano i oprezno 2–3 mjeseca, ili ubrzano, u naročitim sušionicama, toplim vlažnim uzduhom 2–3 tjedna. Prije upotrebe moraju se retorte glazirati (da ne bi izgarao koks koji je sastojak njihova crijeva) i temperirati da bi se u užarenom stanju stavile u peć. Retorta prosječno izdrži 15–40 šarži.

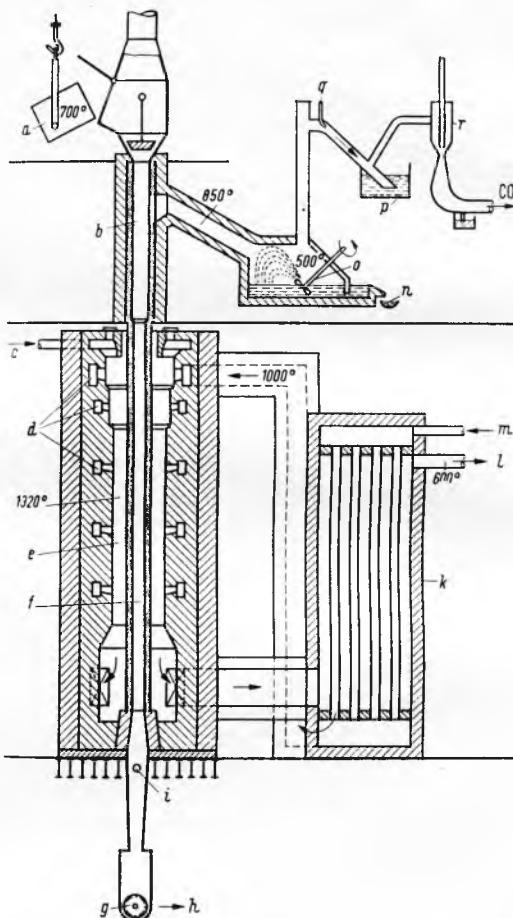
Za izradu predložaka upotrebljavaju se vatrostalne gline slabijeg kvaliteta a umjesto šamota dodaju im se samlijevene defektne retorte u omjeru 1 : 1. Predlošci izdrže svega 5–10 dana rada.

Rad na destilacijskim pećima sa ležećim retortama vrlo je težak i naporan. Za vrijeme »manevra« radnici su izloženi velikoj vrućini. S tih razloga tražili su se novi postupci koji ne bi imali dva glavna nedostatka retortnog procesa: diskontinuiranost postupka i težak ručni rad. To je postignuto postupkom sa stoećim retortama koji je 1929 u Palmertonu, USA, uvela New Jersey Zinc Co. Namjesto velikog broja malih ležećih retorti sa malom proizvodnjom i kratkim vremenom trajanja upotrebljava se mali broj velikih stoećih retorti mnogo većih kapaciteta. Izdržljivost im je 12–15 puta veća. Te se retorte kontinuirano šaržiraju i dešaržiraju i tako otpada najteži fizički rad.

Stoeća retorta je  $10\cdots14$  m visok toranj četverokutnog presjeka širine 0,3 m i dužine 1,52 … 2,14 m (sl. 4), izrađen od karborunduma ( $\text{SiC}$ ), materijala koji ima odličnu toplotnu provodljivost i visoku vatrostalnost. Retorte se griju u donjem dijelu do visine  $\sim 7$  m sa dviju nasuprotnih strana na koje su priključene komore za sagorijevanje. U donjem grijanom dijelu retorte vrši se redukcija. U gornjem dijelu retorte izlučuje se olovo, a tamo se sakupljaju i cinkove pare te se odvode kroz kosi plinovod u kondenzator. Iz donjeg dijela retorte kontinuirano se odstranjuju izgoretine, a na vrhu gornjeg dijela se kontinuirano šaržira smjesa prženca i reducenta.

U stoeće retorte smjesa prženca i reducenta ne može se šaržirati u istom obliku kao u ležeće retorte. Smjesa se mora briketirati da bi dobila dovoljnu čvrstoću i postala dovoljno porozna za propuštanje cinkove pare. Briketi se prave od fino samlijevene

smjese 65% prženca i povratnog materijala, 30% uglja i 5% veziva. Ti briketi se koksuju u posebnoj jamastoj peći na temperaturi od  $800^{\circ}\text{C}$ . Pri tom se isparavaju bituminozni sastojci briketa a ugalj se koksuje. Briketi se unose u gornji dio stoeće retorte u užarenom stanju. Uslijed vlastite težine spuštaju se i dolaze u zagrijani srednji dio retorte gdje se na temperaturi  $1200\cdots1300^{\circ}\text{C}$  zbiva redukcija. Nastale cinkove i olovne pare dižu se u retorti



Sl. 4. Postupak New Jersey sa stoećim retortama. a doprema briketi, b odjeljivač olova, c dovod ložnog plina, d kanali za topli uzduh, e ložište, f retorta, g pužni transporter za izbacivanje izgoretina h, i dovod plina za isplakivanje (CO), k rekuiperat, l dovod plina u dimnjak, m dovod uzduha, n otprema cinka, o grafiteti propeler za ispiranje plina cinkom, p mulj od cinkova praha, q dovod vode za taloženje praha, r mlazna pumpa

i dolaze u dodir s manje vrućim briketima, pa se olovo djelomično izluči a cinkove pare izlaze iz retorte i idu kroz plinovod u kondenzator. Eventualno nastajanje cinkova praha sprečava se uvođenjem raspršenog tekućeg cinka u smjesu plina i cinkovih para u kondenzatoru. Time se kondenzacija cinkovih para toliko ubrza da cinkov prah praktično uopće ne može nastati. Iz kondenzatora ispušta se tekući cink od vremena do vremena u kalupe.

Poslije kondenzacije cinka plinovi se uglavnom sastoje od CO i služe za grijanje retorte. Tim izvorom topline pokriva se 20% cijelogrupne potrebne topline.

Iskorištenje u metalu je u tom procesu vrlo povoljno: iznosi do 92%. Daljnje prednosti su manji potrošak goriva u poređenju s procesom u ležećim retortama i relativno visoka izdržljivost retorte: ona može držati i 2 godine, pa i više. Nedostatak je tog procesa što zahtijeva vrlo dobar kameni ugalj koji prilikom koksovanja daje čvrste brikete.

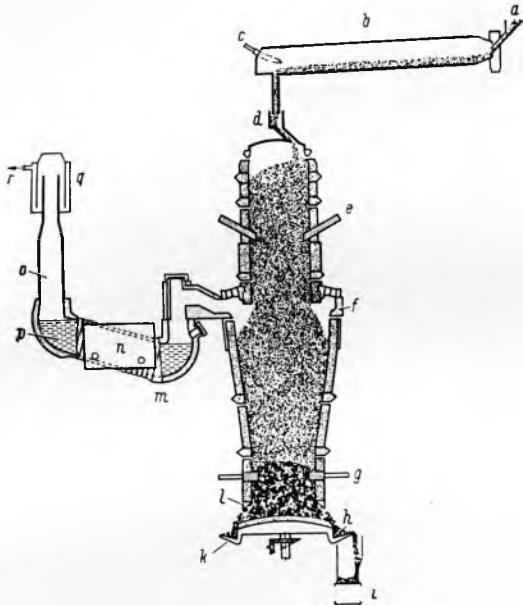
*Elektrotermički postupci* osnivaju se na istim kemijskim reakcijama kao gore opisani retortni postupci. Razlikuju se samo time što se kao izvor topline upotrebljava električka energija u električkim lučnim pećima. U jednoj modifikaciji postupka uložak služi kao otpor među ugljenim elektrodama. Temperatura se održava na takvoj visini da se sva šarža rastali a cinkove pare se konden-



Sl. 3. Destilacijska peć u Cinkarni Celje

ziraju uglavnom u prah, koji se mora naknadno pretaliti u ploče. U drugoj modifikaciji služi uložak isto tako kao otpor, samo što temperatura nije tako visoka da bi došlo do taljenja. Cink se pri tom ispari, a zaostaju porozne izgoretine.

Po prvom principu radi tzv. *Sterlingov postupak* pri kojemu je redukcija cinka završena još prije nego se uložak pretvoriti u tekuću trosku. Postizava se to time da je električni luk uperen na već tekuću trosku koja predaje toplotu uložku. Redukcija se zviba



Sl. 5. Elektrotermički postupak Josephtown. a dovod zasipa, b predgrijач, c plamenik, d razdjeljivač zasipa, e gornje elektrode, f parni prstac (obrazuje prostor u kojemu se skuplja cinkova para), g donje elektrode, h izgoretine izbacivane na transporter i okretnim tanjurom k, l prsten hlađen vodom, m kondenzator, n hlađeno korito iz kojeg se ispušta cink, o odvod plina CO koji se odsisava kroz tekući cink p i praonik q te izlazi kod r

uglavnom između uložka i površine tekuće troske. Cinkove pare prolaze kroz porozni uložak i kondenziraju se u kondenzatoru. Temperatura u Sterlingovu procesu viša je od tačke taljenja nastale troske. Ovaj proces bio je uglavnom predviđen za preradu siromašnih ruda koje sadrže mnogo željeza (14% Zn, 18%Fe). Po tom postupku može se pored cinka proizvoditi i željezo. Po drugom od navedenih principa radi *postupak Josephtown* cinkare St. Joseph Lead Co. u Josephtown, Beaver City, Pennsylvania (USA). On se razlikuje od prethodnog postupka načelno samo time što se uložak ne rastali (sl. 5).

**Postupak Imperial Smelting (ISP).** U novije vrijeme došlo je u metalurgiji cinka do revolucionarne promjene upotrebom jamaste peći, pri čemu se istovremeno iz jednog pećnog agregata pored cinka dobiva također olovko koje sadržava sve srebro, bakar, antimон и bizmut iz rude. Ekonomski je vrlo važno što u tom postupku nisu potrebni selektivno flotirani koncentrati nego je, štaviše, poželjno da koncentrat sadrži oba metala.

Za taljenje obojenih metala u jamastim pećima upotrebljava se obično hlađen uzduh. U interesu termičke bilance upotrebljava se u postupku ISP topao zrak te taj postupak po tome sliči procesu za dobivanje željeza u visokoj peći. Jamasta peć za cink slična je po svojoj konstrukciji jamastoj peći za olovko. Ima vodom hlađeni plasti, samo za razliku od jamaste peći za olovko ima i sapnice hlađene vodom (sl. 6).

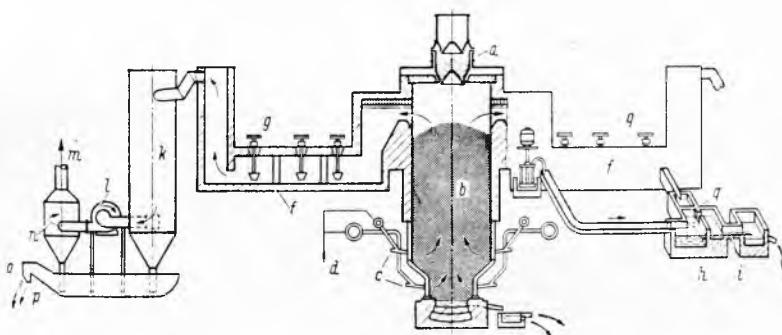
Sam mehanizam taljenja cinkova prženca dosta je zamršen i prilikom usavršavanja tog procesa trebalo je riješiti mnoge termodinamičke i kinetičke probleme. Cink-oksid i olovko-oksid reduciraju se pomoću ugljik-monoksida koji se stvara sagorijevanjem koksa. Olovko koje se izreducira skuplja se na dnu peći. U nje-

mu se s visokim iskorištenjem skupljaju i drugi metali, kao bakar, srebro i zlato, zajedno sa drugim neispaljivim elementima koji se nalaze u rudi. Olovo se iz peći ispušta periodično, a zajedno s njime istječe iz peći i troska koja se stvara od jalovine i dodatka. Olovo se od troske odjeljuje u predognjištu koje se nalazi pred ispuštom iz peći i lijeva se u blokove. U predognjištu izluči se i poseban sloj špajze bogate bakrom.

Kako se cink reducira iz cink-oksida na temperaturi višoj od temperature ključanja cinka, on izlazi u obliku pare zajedno s ostatim plinovima s vrha peći u kondenzator. Sadržaj cinka u plinu je razmijerno vrlo malen, 5...7 vol. %, pa je prijeko potrebno plin što brže ohladiti i cinkove pare kondenzirati prije nego se ponovo oksidiraju. To se postiže u naročitom kondenzatoru pomoću olovne magle. Specijalnim rotorima raspršuje se rastaljeno olovno po cijelom prostoru kondenzatora u fine kapljice. Plinovi iz peći se prilikom prolaza kroz kondenzator tako brzo ohlade (od ~ 1000 °C na 550 °C) da je reoksidacija cinkovih para u njima praktično nemoguća. Pri tome se cinkove pare direktno kondenziraju u tekućem olovu ili stvaraju kapljice tekućeg cinka koji se odmah rastopi u olovu. Olovno u kojem je rastopljen cink hlađi se intenzivnom cirkulacijom kroz naprave za hlađenje. Pri hlađenju odvaja se iz rastaljenog olovna tekući cink, koji pliva na njegovoj površini; odande se ispušta u lonec iz kojih se lijeva u kalupe. Za odstranjanje eventualno prisutnog arsena dodaje se pri lijevanju cinka mala količina metalnog natrija. Po izlasku iz kondenzatora plinovi, koji sadrže još 5% cinka, hlađe se u tornju s vodom, zatim čiste u Theissenovu desintegratoru i na kraju se iz njih izlučuje voda u ciklonima. Izlučeni cink i olovno, koji su djelomično oksidirani, skupljaju se i vraćaju u aglomeraciju. Očišćeni slabokalorični plin služi za predgrijavanje koksa i zraka. U peći standardne veličine kako se danas gradi potroši se dnevno do 110 t ugljika i proizvodi do 110 t cinka. Troska sadrži u prosjeku 7% Zn, a u otpadnim plinovima izgubi se količina cinka koja iznosi 1,5 % količine upotrebljenog ugljika. Takva je peć, prema tome, do danas kudikamo najproduktivnija jedinica u tehnici termičke proizvodnje cinka.

**Rafiniranje pirometalurški dobivenog cinka.** Cink koji se dobiva pirometalurškim postupcima može sadržati do 4% primjesa, od kojih su glavne olovno, željezo i kadmijum. Osim toga može sirov cink još sadržati i male količine arsena, antimona, kositra, srebra, bakra, ugljika, sumpora i silicijuma. Sastav sirovog cinka zavisi od upotrijebljene rude, načina njene prerade i od radnih uslova u procesu redukcije.

Sadržaj olovna, koji je glavna primjesa, može iznositi i preko 3% i zavisi od sadržaja olovna u cinkovom koncentratu i od temperaturu prilikom destilacijskog procesa. Druga primjesa koja je nepoželjna jest željezo, čiji sadržaj ne zavisi od količine željeza u koncentratu već potječe od mehaničkog prenosa iz retorti u predloške, gdje se izreducirano željezo rastopi u tekućem cinku. I upotreba željeznog alata prilikom izvlačenja cinka povisuje sadržaj željeza u sirovom cinku. Kadmijum je stalni pratilac cinka u koncentratima i reducira se lakše od cinka te se skuplja u prvim frakcijama produkcije, kako u sirovom cinku tako i u cinkovu prahu.



Sl. 6. Postupak Imperial Smelting sa jamastom peću. a zvonasti zapor, b jamasta peć, c sapnice, d dovod uzduha sa predgrijaćem, e predognjište za iznošenje troske i sirovog olovna, f kondenzator, g rotor, h posuda za odvajanje cinka od olovna, i žljeb za odvod cinka s površine, k toranj za pranje plina, l mehanički čistilac plina, m odvod plina, n ciklon za odvajanje vode, o odvod grubog cinkovog praha, p odvod suspenzije u dekantator, q pregrada s otvorom na dnu za odvod tekućeg olovna

Cistoća produkta koja se zahtijeva za različite upotrebe može biti vrlo različita. Nečistoće djeluju prije svega na mehanička svojstva; što je cink čišći to je mekši, bolje se razvlači i otporniji je prema koroziji. U cinku za valjanje dozvoljava se do 1,25% olova. Gledje sadržaja kadmijuma stručna se mišljenja ne slažu. Zna se da kadmijum uzrokuje krtost. Dok se u Evropi uzima kao dozvoljena granica sadržaj od 0,15%, u Americi dozvoljavaju do 0,25% kadmijuma. Dozvoljeni procent kadmijuma zavisi i od debljine proizvedenog lima. Što je debljina manja to manji smije biti sadržaj kadmijuma. Vrlo je škodljivo pri valjanju i željezo jer također povisuje krtost; stoga sadržaj željeza ne smije prekoračiti 0,02%. Svakako je najškodljivija nečistoća kositar jer stvara sa cinkom i olovom lako taljivi eutektik koji prilikom valjanja uzrokuje pukotine. Vrlo nepovoljno djeluju također arsen, antimон, mangan, nikal, magnezijum i cink-oksid. U cinku koji se upotrebljava za pocinčavanje olovo nije škodljivo a kadmijum u običnim iznosima je poželjan jer snizuje viskoznost tekućeg cinka i čini površinu prevlake sjajnijom. Zahtjevi koji se postavljaju u pogledu čistoće cinka za izradu legura vrlo su različiti. Dok je za neke vrste mjeđi olovo dobrodošla primjesa a kadmijum ne šodi, zahtjeva se da cink za druge specijalne vrste mjeđi visokih mehaničkih kvaliteta bude vrlo čist i olovom siromašan. Naročito važi to za legure cinka s aluminijumom koje služe za tlačni lijev. Za njih se mora upotrebljavati cink čistoće 99,99%.

Postupci rafinacije razlikuju se prema svrsi kojoj treba da služi rafinirani cink. Za valjanje dovoljno je odstraniti suvišno olovo i sve željezo. To se postiže pretaljivanjem na temperaturi tisk iznad tačke taljenja, tzv. likvacijom, čime se dobiva cink čistoće 98,5...99,0%, koji se naziva *rafinirani cink*. U drugim slučajevima potrebno je odstraniti ne samo sve olovo nego također kadmijum i sve ostale primjese koje se nalaze u malim količinama u olovu. To se postiže ponovnom destilacijom na tačno određenoj temperaturi. Time se dobiva cink sa sadržajem 99,5...99,99% Zn, tzv. *fini cink*.

*Rafinacija likvacijom* osniva se na činjenici da je olovo samo djelomično topljivo u rastaljenom cinku: na temperaturi taljenja cink otapa 0,70% olova. Višak olova izdvaja se iz rastaljenog cinka u tekućem stanju i skuplja na dnu peći pod njime. Prilikom praktičnog rada preostaje u cinku ~1% olova, a u olovu 5...6% cinka. Željezo koje je na višim temperaturama topljivo u cinku izlučuje se na nižim temperaturama u obliku teško taljivih legura bogatih cinkom, koje se nazivaju *tvrdi cink* a sadrže uz cink do 6% željeza i 4...6% olova. Te legure imaju veću gustoću nego cink a manju nego olovo, pa se u procesu likvacije skupljaju među slojevima rafiniranog cinka i izlučenog olova.

Prilikom likvacije isplivaju na površinu kupke rafiniranog cinka i druge mehanički primješane nečistoće i cink-oksid, pa u obliku tankog sloja štite kupku od daljnje oksidacije.

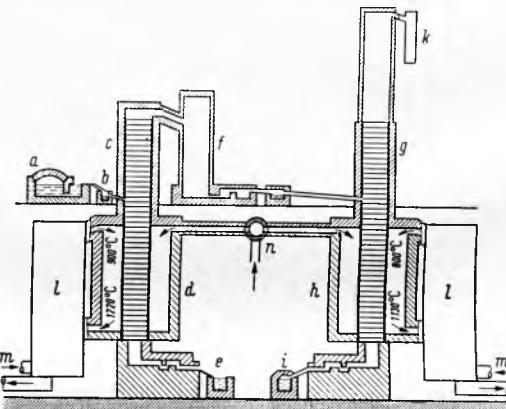
Rafinacija likvacijom vrši se u zidanim plamenim pećima ili u kotlovima od lijevanog željeza. Rafinacijska plamena peć ima oblik korita s kosim dnom u kojem se na najnižem mjestu skuplja olovo. Često su dvije peći vezane tako da se u jednoj tali cink i taloži olovo a u drugu peć pretječe rafinirani cink pa se iz nje ručno ili strojno lijevaju blokovi. Te se peći lože reduktivnim plamenom da se sprječi svaka oksidacija. Operacija se izvodi na temperaturi 430...450 °C. Skupljeno olovo se od vremena do vremena (svakih 14 dana) ispumpa ili izvadi pomoću naročitog lonca kojemu se dno može otvoriti pošto je lonac zaronjen do donjeg sloja. Tvrdi cink vadi se kao gusta kaša žlicom s rupicama kroz koje rafinirani cink otjeće. Taj nusprodukt služi kao sirovina za izradu cinkova bjelila.

Iskorištenje prilikom rafinacije iznosi 95...97%. Nusproizvodi su 1...2% olova koje sadrži još nešto cinka, 0...0,5% tvrdog cinka i 0,5...1% cinkova pepela koji se uglavnom sastoji od cink-oksida.

*Rafinacija ponovnom destilacijom* osniva se na razlikama među temperaturama ključanja olova, cinka i kadmijuma. Kad se grijе sirovi cink, najprije destilira kadmijum (t. k. 767 °C), zatim cink (t. k. 906 °C), a olovo zaostaje u kupki jer ima mnogo višu temperaturu ključanja (~1750 °C). Kad se počeo upotrebljavati taj način destilacije gradile su se peći s malim brojem ležećih retorta. Peći su se zagrijavale malo nad temperaturu ključanja cinka, na ~1050 °C. Pri tom su se isparivali cink i kadmijum i oni su se

kondenzirali u priključenim predloškama. Fini cink koji se dobiva tim putem sadrži prosječno 99,8...99,9% cinka i sav kadmijum prisutan u sirovom cinku, uz minimalne količine olova.

Kvalitet takvog makar i višekratnom destilacijom dobijenog cinka ne odgovara za proizvodnju legura upotrebljavanih za lijevanje pod pritiskom. Zadovoljavajući rezultati dobiveni su tek primjenom principa rektifikacije po postupku New Jersey Zinc Co. Rektifikacija se vrši u zidanim kolonama priključenim običnoj



Sl. 7. Rafinacija cinka destilacijom po postupku New Jersey. a - peć za taljenje sirovog cinka, b - predognjište, c - negrijani dio kolone za odvajanje olova (deflegmator), d - grijani dio kolone za uklanjanje olova (otparivač), e - odvod olovom bogatog cinka (čisti se likvacijom i vraća u proces), f - kondenzator, g - deflegmator kolone za uklanjanje kadmijuma, h - otparivač kolone za uklanjanje kadmijuma, i - fini cink, k - kanister za kadmijum, l - rekuperatori za grijanje udužna koji ulazi kod m, n - dovod ložnog plina

rafinacijskoj peći. Postrojenje ima najmanje dvije takve kolone (sl. 7). Svaka ima 38...40 tavana četverokutnog presjeka 500 × 700 mm, izrađena od karborunduma (sicilijum-karbida). Svaka kolona sastoji se od dva više ili manje jednakih dijela. Donji dio, tzv. otparivač, nalazi se u naročitoj komori grijanoj generatorskim plinom, a gornji, tzv. deflegmator, dobro je izoliran i ne grijije se; u njemu se kondenziraju pare metalâ s višom tačkom ključanja. U prvoj koloni dobiva se iz donjeg dijela olovom obogaćeni cink koji se vraća u rafinacijsku peć ili se može upotrebljavati kao sirovi cink. Iz gornjeg dijela prve kolone vode se pare cinka i kadmijuma u kondenzator, u kojem se dobiva tekući cink koji ne sadrži olova, ali još uvijek sadrži cijelu količinu kadmijuma. U drugoj koloni, koja se grijije na ~100 °C nižu temperaturu nego prva, oslobada se cink od kadmijuma. Kadmijum se dobiva u obliku praha u limenoj komori koja je priključena drugoj koloni, a iz donjeg dijela druge kolone dobiva se čisti cink.

Za grijanje otparivača rektifikacijskih kolona upotrebljava se generatorski plin koji se obično dobiva iz koksa, da bi bio što čistiji, bez katranu i smole. Plin se mora očistiti od praha da bi se održao dobar prenos topline na zidove kolona. Potrebne su sve mjere preostrožnosti jer se pogor takvog postrojenja ne može zaustavljati tokom kampanje, koja traje najmanje 6 mjeseci, a u izuzetnim slučajevima i do dvije godine.

Iskorištenje u tom procesu iznosi 96...97% u finom cinku. Nusproizvodi su 2...3,5% pepela i zgure. Gubitak iznosi 0,5...0,75%. Potrošak goriva iznosi 40...55% od težine produkta. Kapacitet je jednog takvog postrojenja od 20 do 30 t finog cinka na dan.

Još bolji kvalitet cinka postiže se destilacijom u vakuumu i kondenzacijom na grafitnim cijevima. Tim načinom se dobiva cink 99,999% (opeterodevičan), tzv. spektrografski čisti cink.

#### Hidrometalurško dobivanje cinka

Pirometalurški postupci daju cink nižeg kvaliteta, koji se mora, ako je potreban čisti cink, naknadno rafinirati. Elektroliza, naprotiv, odmah daje cink čistoće 99,99% Zn. Postupak elektrolitskog (hidrometalurškog) dobivanja cinka sastoji se u tome da se cink iz rude prženjem i luženjem razblaženom sumpornom kiselinom prevede u topljiv u vodi sulfat i iz očišćenog kiselog sulfatnog luga pomoću električne struje taloži metalni cink.

Iz smitsonita,  $ZnCO_3$ , mogao bi se cink izravnim izluživanjem razblaženom sumpornom kiselinom prevesti u sulfatnu otopinu, ali kako se uz njega uvijek javljaju kao jalovina vapnenac i dolomit, koji se pri luženju također otapaju pa time troše sumpornu kiselinu i onečišćavaju dobiveni lug, to se ruda najprije obogaćuje postupkom u rotacijskoj peći (»Wälzverfahren«). Time se odstranjuje jalovina, a dobiveni cink-oksid otapa se u kiselini. I za wilemit koji se u slabim kiselinama nepotpuno otapa, ovaj je način pripreme najpodesniji. (V. *Cinkovi spojevi*, str. 664.)

**Sulfatizacijsko prženje.** Sfalerit (cinkani blistavac)  $ZnS$ , mora se prije luženja vodom odn. razrijedenom sumpornom kiselinom prženjem prevesti u oksid ili sulfat. I kad se ruda prije sulfatizacijski treba nastojati da jedan dio cinka bude u obliku oksida, kako bi se njime neutralizirala slobodna sumporna kiselina koja se stvara prilikom elektrolize. Time se izbjegavaju kasnije teškoće s odstranjivanjem kiselih završnih lugova i čišćenje procesa može se provesti skoro bez dodatka svježe sumporne kiseline.

Za sulfatizacijsko prženje se upotrebljavaju etažne peći ili peći za prženje u lebdećem stanju, a u najnovije vrijeme i peći s fluidiziranim slojem rude. Svi ti postupci opisani su u poglavljiju o pirometalurškom dobivanju. Aglomeracijsko prženje ne dolazi u obzir zbog toga što pri njemu nastaje dvovalentno željezo, koje bi pri luženju prelazilo u otopinu.

Nastanak cink-ferita pri prženju ruda bogatih željezom sprečava se primjenom nižih temperatura. Treba nastojati da se prženjem što potpunije odstrane arsen, antimон, klor i fluor.

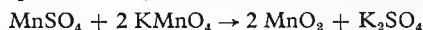
**Luženje prženca.** Prženac se izlužuje otopinom koja zaoštaje nakon elektrolitskog izluživanja cinka iz otopine cink-sulfata; u toj se otopini nalazi slobodna sumporna kiselina u količini ekvivalentnoj količini rastvorenenog cink-sulfata. Koncentracija kiseline kojom se izlužuje prženac zavisi, dakle, o koncentraciji elektrolita pri elektrolizi, a u tom se pogledu razlikuju današnji postupak elektrolize cink-sulfata: standardni ili Anakonda-postupak, koji radi s razmjerno malim gustoćama struje i niskom koncentracijom elektrolita, i Tainton-postupak, koji radi s ekstremnim gustoćama struje i visokom koncentracijom elektrolita. Iscrpeni elektrolit pri Tainton-postupku predstavlja koncentriraniju sumpornu kiselinu nego pri Anakonda-postupku; on stoga iz prženca može da otopi više cinka (do  $180 \text{ kg/m}^3$  u standardnom postupku). Jedino se koncentriranjem kiselinom može otopiti cink prisutan u obliku ferita, ali se pri tom otapaju i veće količine štetnih elemenata koji se u procesu čišćenja luga dosta teško uklanjaju, a elektroliza se zbog velike koncentracije cinka u elektrolitu mora provoditi na povišenoj temperaturi. Grijanje luga zahtijeva dodatne troškove, velik viskozitet luga otežava njegovo odvajanje od izluženog ostatka, a velika koncentracija luga njegovo ispiranje iz ostatka. Po Tainton-postupku stoga radi samo relativno mali broj postrojenja koja preraduju rude s naročito velikim sadržajem željeza.

Gubici sumporne kiseline, koji nastaju kemijskim vezanjem na druge katione i rasturom, nadoknaduju se sulfatom nastalim prilikom prženja. Ako se, pak, koncentrati isprže namrtvo i sav sumpor iskoristi za proizvodnju sumporne kiseline, gubici se sumporne kiseline moraju nadoknaditi dodatkom svježe kiseline pri luženju.

Da bi se cink iz prženca što potpunije izlužio — za što je potrebno da lug bude do kraja luženja kiseo — a da se, s druge strane, što bolje iskoristi kiselina i na kraju dobije neutralna otopina, luženje se izvodi u dva stepena i u protustruji. U prvom, tzv. neutralnom luženju, prženac se obraduje slabom kiselinom (tj. kiselinom koja je najvećim dijelom već upotrijebljena u drugom luženju) i to tako da je prženac u suvišku; u drugom luženju netopljivi ostatak od prvog luženja obraduje se jakom kiselinom, tj. kiselim otopinom koja ostaje nakon izluživanja cinka iz sulfatnog elektrolita u elektrolizi.

Pri kiselim luženju otapaju se pored cinka i drugi metali ukoliko su u pržencu prisutni: željezo, arsen, antimón, kobalt, nikal, mangan, bakar, kadmijum, indijum, talijum, kositar, telur, germanijum, magnezijum i alkalijski metali, u manjoj mjeri i aluminijum. Po neutralizaciji pri neutralnom luženju hidrolizira se željezo(III)-sulfat i iz otopine isпадa željezo(III)-hidroksid, koji adsorbira i time uklanja iz otopine arsen, antimón, kositar, indijum, telur i germanijum. Da bi se istaložilo željezo, ono mora biti prisutno u trovalentnom obliku, stoga se radi oksidacije že-

ljezo(II)-sulfata dodaju kiseloj otopini ( $pH \approx 2,5$ ) pogodni oksidanti (uzduh, anodni mulj koji sadrži  $MnO_2$ , piroluzit itd.). Da bi se navedene nečistoće dovoljno potpuno uklonile, mora količina istaloženog željeza biti šest puta veća od količine tih nečistoća ako otopina ne sadrži telur i germanijum; ako ih sadrži, bar deset puta veća. Da bi se uklonio antimón, količina iona  $Fe^{3+}$  u otopini mora biti  $30\cdots50$  puta veća od količine antimona. Nema li u otopini dovoljno željeza, njoj se dodaje otopina željezo(II)-sulfata, koja se pripravlja na licu mjesta od sumporne kiseline i starog željeza ili željezne rude. Da bi u otopini ostalo najviše  $1 \text{ mg/l}$  željeza, nju treba neutralizirati do  $pH = 4,4$ , ali redovito se ide do  $pH 5,4\cdots5,6$ , da bi se sigurno adsorbirali u dovoljnoj mjeri antimón, telur i germanijum, pa i do  $pH = 6$  ako je prisutan arsen u peterovalentnom obliku. I hidroliza aluminijum-sulfata zahtijeva veći  $pH$ . Lug se bolje očisti ako se neutralnoj otopini doda kalijum-permanganata, jer talog mangan-dioksida koji nastaje prema reakciji



adsorbira arsen i antimón i mehanički uklanja finodisperzna onečišćenja. Kalijum-permanganatom se istovremeno može korigirati previšok sadržaja mangana u otopini.

Silikati se iz prženca pri luženju kiselinom djelomice otapaju, pri čemu  $\text{SiO}_2$  ide u otopinu kao koloidni sol, a pri neutralizaciji se izlučuje u obliku gela koji otežava, ili i onemogućuje, dekanaciju i filtraciju poslije luženja. Treba stoga postupiti tako da  $\text{SiO}_2$  ne ispada kao gel, nego u kristalnom obliku, ili da uopće ne ide u otopinu. Prvo se po postupku Tainton postiže upotreboom tople kiseline i posebnim režimom opreznog neutraliziranja, drugo se postiže tako da se gotovo do kraja neutralnog luženja upotrebljava samo toliko kiseline da je  $\text{ZnO}$  stalno prisutan u suvišku (postupak *Reverse-leaching*).

Luženje se može provesti kontinuirano i diskontinuirano. Pri kontinuiranom postupku upotrebljava se određen broj pačuka-tankova u seriji, pri diskontinuiranom postupku izlužuju se odvojene šarže u velikim miješalicama. Pri diskontinuiranom postupku lakše je tačno doziranje kemikalija i kontroliranje režima; kad se luži vrućom kiselinom (Tainton) nepogodne su pačuke jer bi zrak kojim se one miješaju hladio lug.

Izluzeni se ostatak odvaja od luga redovito dekantacijom i filtracijom. Izvan Evrope, naročito kad treba preraditi velike količine luga, mnogo je u upotrebi Burt-filtar, koji nadomeštava i dekantator. Nedostatak mu je što zahtijeva mnogo vode za ispiranje.

Sva aparatura upotrijebljena za luženje treba da bude zaštićena od kiseline otpornom podstavom (olovo, guma, plastika), a miješalice i dekantatori zaštićeni su kiselinostalnim kamenjem i protiv habanja. Volumen svih posuda za luženje prženca i čišćenje luga, uključivši spremnike i tankove-tampone, iznosi  $40\cdots60 \text{ m}^3$  po toni dnevno proizvedenog cinka.

Ostatak od luženja sadržava redovito  $20\cdots30\%$  cinka, iskoristenje je dakle, zavisno od količine željeza i jalovine, svega  $70\cdots90\%$ , tj. izlužuje se ponekad znatno manje cinka nego što je u rudi plaćeno. Razmjerno niska tržna cijena cinka i veliki troškovi elektrolize ne dozvoljavaju u procesu luženja prženca i čišćenja luga ni prevelike investicijske troškove ni osjetljive gubitke cinka. Stoga je za rentabilnost dobivanja cinka elektrolizom prijevo potrebno da se čvrsti ostatak od luženja bez pretjeranih troškova korisno upotrijebi. Taj problem nije do danas u svakom slučaju dokraj uspješno riješen; u obzir dolazi dobivanje olova, plemenitih metala, germanijuma i indijuma iz ostatka, ako su ti elementi, ili koji od njih, prisutni u dovoljnoj koncentraciji. Za dobivanje cinka ili cink-oksida iz ostataka primjenjuju se postupci u rotirci (Wälz-postupak), u okretnoj plamenici (po Dörschelu), u jamastoj peći (po Hellwigu) i taljenje u lebdećem stanju.

**Čišćenje luga.** Kao što je naprijed prikazano, glavne se količine štetnih onečišćenja uklanjuju iz luga već prilikom luženja. Kako su pri tom posrijedi redovito kemijske ravnoteže, izvjesne količine onečišćenja nužno zaostaju i u takoj očišćenom lugu. Faza procesa koja se običava nazivati »čišćenjem luga« ne obuhvaća svekoliko čišćenje luga, nego samo uklanjanje onih onečišćenja koja su u lugu zaostala poslije faze luženja, a štetna su u procesu elektrolize. To su male količine kobalta, nikla (ako ih je bilo u rudi), arsena, antimona, olova, talijuma, germanijuma i kremene kise-

line, 20% i više od bakra prisutnog u pržencu i sav kadmijum i magnezijum koji se prije luženja u njemu nalazio. Pri filtraciji uvek nešto željezo(III)-hidroksida prolazi kroz filter, pa se stoga u neutralnom lugu nalazi i nešto željeza. Od stranih aniona, koji mogu potjecati iz sirovina ili iz vode, naročito su štetni klor i fluor. Potpuno odstranjivanje svih nečistoća bilo bi u praksi vrlo teško sprovedljivo i vrlo skupo. Stoga treba poznavati štetno djelovanje pojedinih od navedenih nečistoća i granice dopuštenog sadržaja.

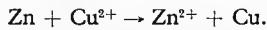
Metali koji su prema svojim kationima elektronegativniji od cinka (K, Na, Ca, Mg, Al, Mn; v. elektrokemijski naponski niz TE 1, str. 688) ne smetaju elektrolizi ali mogu utjecati na vodljivost elektrolita, povećavati topljivost cinka u kiselini i izazivati taloženje kamencea na zidovima posuda i cijevnih vodova. Koncentracija MgO u elektrolitu ne smije biti veća od 13...16 g/l. Mangan u koncentraciji do 18 mg/l u odsutnosti nekih drugih onečišćenja ne škodi u elektrolizi, štaviše, može biti i koristan, jer anodni talog mangan-dioksida adsorbira neka elektropozitivnija onečišćenja i štiti olovnu anodu od korozije. U prisutnosti arsena i antimona mangan uzrokuje da se štetni utjecaj i najmanjih tragova tih onečišćenja ispoljava.

Među elemente koji su elektropozitivniji od cinka spada i vodik, pa se cink iz kisele otopine ne bi ni mogao izlučivati elektrolizom kad vodik ne bi na cinkanoj ili aluminijumnoj katodi postao elektronegativniji od cinka uslijed prenapona vodika. Metali koji su u naponskom nizu između cinka i vodika ali je na njima prenapon vodika veći nego na cinku (olovo, talijum i kositar) ne smetaju izlučivanju cinka, ali se izlučuju zajedno s njime i onečišćuju ga. Metali koji su elektronegativniji od vodika a istovremeno imaju manji prenapon vodika nego cink (željezo, kobalt i nikal) u prvi mah se talože s cinkom na katodi, ali se uslijed malog prenapona vodika na njima odmah otapaju u kiselini, a s njima se otapa i nešto od istaloženog cinka. Ti se procesi stalno ponavljaju pa prisutnost takvih metala osjetljivo snizuje iskorištenje struje. Željezo(II)-ioni se osim toga na anodi oksidiraju na željezo(III)-ione koji se uz trošenje struje na katodi opet reduciraju; time se iskorištenje struje također snizuje. Metali koji su elektropozitivniji od vodika a vodik se na njima izlučuje s malim prenaponom (bakter, arsen, antimon, indijum, telur, germanijum) katodno se talože zajedno s cinkom, a budući da se u kiselini ne otapaju, oni trajno toliko snizuju prenapon na katodi da se ona u njihovu susedstvu otapa te nastaju rupe u katodnom cinku, a elektrolit postaje alkaličan. Od toga katodni cink postaje sružvast i iskorištenje struje naglo opada. Takva su onečišćenja očito najopasnija. Pri koncentraciji germanijuma iznad 2 mg/l cink se uopće ne izlučuje jer na katodi sasvim nestaje prenapona vodika.

Kolika se koncentracija pojedinog štetnog onečišćenja u elektrolitu može tolerirati zavisi od gustoće struje, od temperature i naročito od toga da li je on prisutan sam ili s drugim onečišćenjima, i s kojima. Tako je prisutnost kobalta do koncentracije 10 mg/l (uz ne previšoku gustoću struje) čak korisna jer sprečava izlučivanje olova, ali samo ako nema u elektrolitu germanijuma, antimona, arsena ili telura; u njihovoj prisutnosti već u koncentracijama od 0,1 mg/l ispoljava gore navedeno štetno djelovanje. Isto tako i germanijum sam ne smeta u koncentraciji od nekoliko mg/l, ali je vrlo štetan već u koncentraciji manjoj od ~ 0,1 mg/l ako je istovremeno prisutno makar samo 0,02 mg/l antimona ili kobalta. Nikl smije biti u elektrolitu do 0,1 mg/l ako nema kobalta, inače ne smije ni kobalta ni nikl biti u elektrolitu više nego 0,02 mg/l.

Klor u koncentraciji iznad 20...40 mg/l, zavisno od gustoće struje i strukture anode, dovodi do nagrizanja anode i time do povećanja sadržaja olova u proizvedenom cinku. Fluor u koncentraciji iznad ~ 20 mg/l nagrizanjem ohrapavljuje katodu tako da se izlučeni cink s nje ne može skidati.

Svi kationi koji smetaju elektrolizi elektropozitivniji su od cinka, te ih metalni cink može istisnuti iz otopine. Postupak čišćenja luga sastoji se stoga poglavito u cementaciji cinkovim prahom. Slabo zakiseljenoj otopini ( $pH = 4$ ) doda se uz mijesanje cinkov prah; ovaj se jednim dijelom otapa u kiselini uz razvijanje vodika, a drugim dijelom reagira s elektropozitivnim ionima oduzimajući im pozitivne naboje i time ih taloži iz otopine, npr.



Prenapon vodika i njegova zavisnost od prisutnosti drugih iona,

od koncentracije itd. ima pri cementaciji sličnu ulogu kao pri elektrolizi; za potpuno taloženje različitih onečišćenja potrebni su u tom pogledu različiti uvjeti. Stoga se cementacija provodi u dva stepena i djelomice u protustrukciji. U prvom stepenu zakiseljenoj otopini se dodaje bakar(II)-sulfata do koncentracije ~ 0,8 g/l Cu, kako bi se prenapon vodika na cinku snizio toliko da mogu ispasti iz otopine i onečišćenja koja su elektronegativnija od vodika. Da bi se povećao potencijal kobalta u odnosu na cink, dodaju se otopini, po potrebi, male količine arsena u obliku oksida  $\text{As}_2\text{O}_3$  (2...20 mg/l As, zavisno od koncentracije kobalta). Onda se primješa lugu talog (cementat) od drugog stepena cementacije i, uz održavanje  $pH$ -vrijednosti, cinkov prah u količini nedovoljnoj za taloženje svega kadmijuma. Nastali talog, koji sadrži do 12% Cd, filtrira se i ispiri. Spirine se vraćaju u proces, a talog se upotrebljava kao sirovina za dobivanje kadmijuma. U drugom stepenu se bez dodatka bakra i arsena istaloži suviškom cinkova praha ostatak kadmijuma; talog se ofiltrira i upotrijebi u prvom stepenu cementacije, filtrat predstavlja čisti elektrolit za elektrolizu.

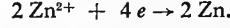
Iz otopina dobivenih luženjem cinkovih otpadnih pepela, koje često sadrže znatne količine germanijuma, taj se metal može istaložiti taninom. Ako u lugu ima toliko kobalta da se isplati njegovo dobivanje, taj se metal taloži nakon odvajanja kadmijuma pogodnim kemikalijama, kao što je  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -naftol ili natrijum-etylksantat.

Suvišni klor se iz luga istaloži srebro-sulfatom. Dobiveni talog se razmuli u sumporoj kiselini pa se cementira cinkom radi re-kuperacije srebra. Suvišni magnezijum-sulfat može se ukloniti hlađenjem luga ispod 20 °C; nakon nekoliko dana ispadnu kristali baznog sulfata koji adsorbiraju i posljednje tragove štetnih onečišćenja.

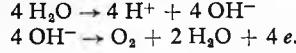
Budući da elektrolit u procesu cirkulira, u njemu se mogu s vremenom nagomilati u štetnim koncentracijama onečišćenja koja su u pržencu bila prisutna u analitički neodredljivim količinama. U nekim se tvornicama stoga jedan dio elektrolita izdvaja iz cirkulacije, neutralizira cinkovim pepelima, upari i preradije na cink-sulfat (bijelu galicu).

**Teorijske osnove elektrolize cink-sulfata.** Reakcije i procesi koji se zbivaju u elektrolitskoj ćeliji jesu ovi:

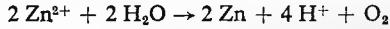
Na katodi kationi cinka se izbijaju i taloži se metalni cink:



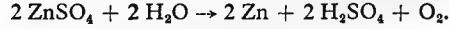
Na anodi se, uz razvijanje kisika, izbijaju anioni  $\text{OH}^-$  prisutni u elektrolitu uslijed elektrolitske disocijacije vode:



Sumarna je reakcija prema tome:



ili



Kao rezultat elektrolize izlučio se na katodi metalni cink, u elektrolitu je nastala ekvivalentna količina sumporne kiseline, na anodi se razvio kisik a električki su naboje prenijeti kroz elektrolit od katode na anodu.

Kako je već naprijed spomenuto, dobivanje cinka iz kisele otopine cink-sulfata elektrolizom omogućava sretna okolnost da se uslijed prenapona vodika na cinkanoj katodi cink pri elektrolizi ponaša kao da je plemeniti (elektropozitivniji) od vodika, mada je standardni potencijal cinka za 0,763 V negativniji od standardnog potencijala vodika (-0,763 V prema ± 0,000 V), i čak u neutralnoj zasićenoj otopini cink-sulfata na 25 °C još uvek 0,33 V negativniji (-0,74 V prema -0,413 V). Prenapon vodika raste s gustoćom struje, i to mnogo brže nego ravnotežni napon izlučivanja cinka. Uz dovoljno veliku gustoću struje na katodi postaje napon potreban za izlučivanje vodika veći od naponu izlučivanja cinka, ali je razlika među njima pod uvjetima elektrolize u praksi vrlo mala, svega 0,05 V. Svaka okolnost koja još dalje smanjuje tu malu razliku, ili je uklanja, može otežati ili onemogućiti elektrolizu; svaka okolnost koja je povećava čini pogon elektrolize manje osjetljivim. Time se objašnjava velika važnost što je imao čistoća lužine i odsutnost u njoj i najmanjih količina me-

tala koji snizuju prenapon vodika. Povišenje temperature smanjuje razliku između napona rastvaranja vode i cink-sulfata, stoga treba povišenje temperature izbjegavati ili ga kompenzirati povišenjem gustoće struje. Isto tako zahtijeva veći aciditet elektrolita veću gustoću struje, jer povećanje koncentracije vodikovih iona smanjuje prenapon vodika. Ako u neposrednoj okolini katode opadne koncentracija cink-iona, može postati napon izlučivanja cinka jednak naponu izlučivanja vodika, počinje se razvijati vodik a elektrolit u blizini katode postaje alkaličan, pa se uslijed uklapanja cink-hidroksida i baznog cink-sulfata cink ne izlučuje kompaktan nego spužvast. (Lokalno osiromašenje cinkom na katodi sprečava se mijenjanjem elektrolita.)

Zbog nemogućnosti rada s previše razrijedenim elektrolitom ne može se elektrolizom izlučiti sav cink iz otopine cink-sulfata. Zavisno od gustoće struje i drugih uvjeta rada, donja granica koncentracije cink-sulfata na kojoj se još može izlučiti kompaktan cink leži između 30 i 40 g/l Zn. S druge strane, ako je koncentracija elektrolita iznad 165 g/l Zn, otopina cink-sulfata je na običnoj temperaturi prezasićena, što uzrokuje smetnje inkrustacijama. Tim je granicama koncentracije cinka u početnom i konačnom elektrolitu određena i količina luga koji mora cirkulirati; npr., ako elektrolit ulazi neutralan i s koncentracijom 150 g/l Zn, a izlazi sa 50 g/l cinka i 150 g/l sumporne kiseline, izračunava se da za proizvodnju 100 kg elektrolitskog cinka mora cirkulirati 1 m<sup>3</sup> luga (budući da ekvivalentna količina sumporne kiseline koja nastaje pri izlučivanju 100 kg Zn iznosi 150 kg).

Teorijski je napon rastvaranja cink-sulfata — u stvari, prema gornjim jednadžbama, suma potencijala  $Zn/Zn^{2+}$  i  $4 OH^- / (O_2 + H_2O)^-$  — za uobičajene koncentracije i normalnu temperaturu elektrolita 2,35 V. Efektivni napon na stezalkama ćelije suma je potencijal na elektrodama, prenapon plinova na elektrodama i pada potencijala potrebnog za prevladavanje Ohmova otpora ćelije:

$$U_{cel} = V + IR,$$

(gdje je  $U_{cel}$  napon na stezalkama,  $V$  potencijal + prenaponi na elektrodama,  $I$  jakost struje,  $R$  otpor) ili, s gustoćom struje  $J$ , specifičkim otporom  $\rho$  i razmakom elektroda  $l$ :

$$U_{cel} = V + \rho J l.$$

Uz datu gustoću struje i određen razmak elektroda (koji je dat konstrukcijom ćelije i koji se može, razumljivo, smanjiti samo do neke granice) napon se na stezalkama može sniziti samo povećanjem električne vodljivosti elektrolita, tj. praktično samo povećanjem aciditeta, budući da se temperatura mora održavati unutar granica 30 i 40 °C (iznimno i 45 °C). Što je veća gustoća struje to veća mora biti koncentracija sumporne kiseline da potrebni napon na stezalkama ne bi preko mjere narastao.

Gustoća struje je uglavnom određena dimenzijama i konstrukcijom ćelija i električkim uredajem, te se u danom postrojenju može tek u vrlo uskim granicama varirati. Njome su, međutim, u znatnoj mjeri određeni uvjeti rada kako u samoj elektrolizi tako i pri luženju i čišćenju luga, jer o njoj zavisi koncentracija cinka u ulaznom i izlaznom elektrolitu, temperatura elektrolita, kiselost izlaznog luga, brzina izlučivanja cinka (i prema tome veličina postrojenja za datu produkciju). Pri projektiranju postrojenja izboru gustoće struje postavljene su ekonomске i tehničke granice (npr. prema gore je gustoća struje ograničena aciditetom elektrolita, teškoćama odvodenja Joulove topline, krivljenjem i vitoperenjem elektroda, visinom napona, gubicima struje i utjecajem nekih onečišćenja). U praksi upotrebljava najveću gustoću struje Tainton-proces (1040 A/m<sup>2</sup>), Anakonda-proces upotrebljava kao najnižu gustoću struje 320 A/m<sup>2</sup>.

Utrošak energije (u kWh/kg cinka) izračunava se iz napona na stezalkama ćelije, elektrokemijskog ekvivalenta cinka (1,2195 g/Ah) i iskorištenja struje ( $\eta < 1$ ) prema jednadžbi:

$$E_{Zn} = U_{cel}/1,2195 \eta.$$

Iskorištenje struje zavisi od čistoće elektrolita i svih faktora koji smanjuju ili povećavaju prenapon izlučivanja vodika. Uz prosječni napon na stezalkama ćelije od 3,5 V i iskorištenje struje od 90%, utrošak je energije za dobivanje 1 kg cinka 3,188 kWh/kg. Kako je elektrokemijski rad samo  $2,35/1,2195 = 0,1927$  kWh/kg, ostatak se od 1,261 kWh ili 1084 kcal po kilogramu cinka pretvara

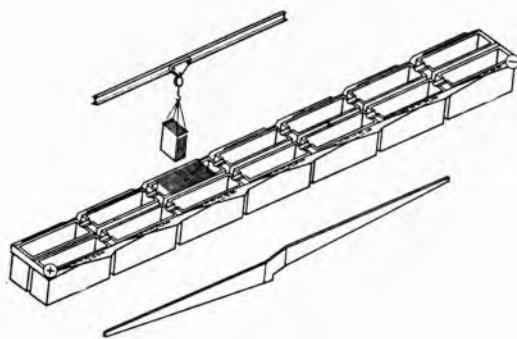
u toplinu, koja se pogodnim sistemom hlađenja mora odvesti. Zajedno s luženjem i pretaljivanjem utrošak električke energije za proizvodnju 1 t cinka iznosi 3600–3800 kWh.

**Postrojenje za elektrolizu** sastoji se od niza ćelija — pravokutnih posuda s elektrolitom u koji su odozgo vertikalno zaronjene anode i katode. Pojedine posude duge su 140–310 cm, široke 70–110 cm i duboke 107–120 cm, zavisno od jakosti i gustoće struje, od dimenzija elektroda i od razmaka među njima. Napravljene su bilo od drveta s podstavom od čistog olova, bilo od armiranog betona sa zaštitnim slojem bitumena i olovnom podstavom ili od betona sa zaštitom od asfalta i podstavom od kiselinstalnih pločica uloženih u plastičnu masu. Posude počivaju na stupovima od cigle ili armiranog betona, pomno izolirane staklenim ili porculanskim izolatorima. Elektrode moraju biti smještene vrlo tačno paralelno i u jednakim razmacima među sobom, što se postiže staklenim, porculanskim ili plastičnim izolatorima među njima, ili time da su katode fiksirane drvenim okvirima spjenim sa zidovima ćelije. Katoda ima u svakoj ćeliji 10–40, broj anoda je uvijek za jedan veći od broja katoda.

Katode su od tvrdog valjanog čistog aluminijuma (bar 99,8%) s glatkom površinom, debljinom im je 2,5–5 mm, uronjena površina 0,7–1,2 m<sup>2</sup> na obje strane. S katodama su zavarivanjem ili zakrivljanjem spojeni bakreni (olovom zaštićeni) ili aluminijumski nosači, koji imaju dvije kuke pomoću kojih električka dizalica može katode umetati u ćeliju i iz nje ih vaditi. Anode su napravljene od rupičastih ili rešetkastih ploča od čistog olova, obično legiranog sa 0,5–1% srebra. Debele su 6–15 mm, a duge i široke za 2–3 cm manje nego katode. Kao nosači anoda služe privarene šipke od tvrdog olova ili bakrene cijevi zaštićene olovom. Katode odn. anode svake ćelije spojene su paralelno bakrenim ili aluminijumskim strujnim tračnicama.

Elektrolit kontinuirano ulazi u ćelije i iz njih izlazi, a hlađe se ili u samoj ćeliji hladnom vodom koja protječe kroz olovne zrnje smještene na ćelima posude, ili izvan ćelije time što se u zatvorenom krugu pumpa kroz vakuum-isparivače ili tornjeve u kojima njemu u susret strui uzduh. Voda isparena pri vanjskom hlađenju nadokanjuje se najbolje vodama dobivenim pri ispiranju ostatka od luženja koncentrata. Elektrolit se dovoljno mijesha konvektivskim strujanjem elektrolita koje nastaje uslijed razvijanja topline na elektrodama, kisikom koji se razvija na anodi i strujanjem elektrolita koji priteže u ćeliju i iz nje otječe, te dodatno mijesanje nije potrebno.

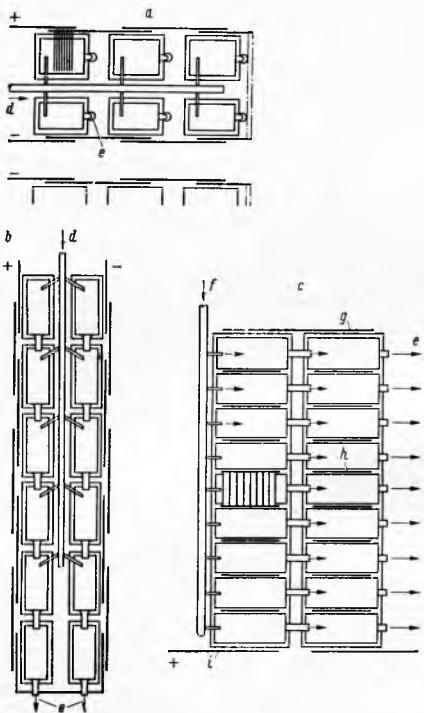
Ćelije mogu biti smještene pojedinačno, u kaskadama ili u blokovima. Ćelije kojima se pojedinačno dovodi svježi elektrolit a iscrpeni elektrolit isto tako od svake pojedine odvojeno otječe nalaze se u većini fabrika, obično smještene u dvojnim redovima.



Sl. 8. Oblik i smještaj strujnih tračnica jedne kaskade ćelija u dvojnom redu

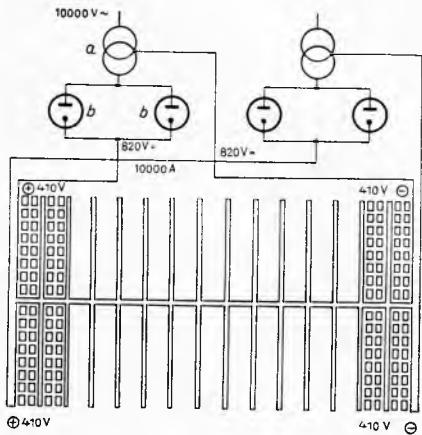
Na njima strujne tračnice koje nose elektrode istovremeno spajaju svaku ćeliju sa slijedećom. Strujne tračnice su smještene s jedne strane ćelije na nekom razmaku od nje, da bi se bolje hladile zrakom i da bi bile zaštićene od kisele magle koja nastaje od mjeđurića kisika kad izlaze iz ćelije (sl. 8). Presjek tračnica mora odgovarati uobičajenoj pogonskoj struci od 10–20 kA, uz gustoću opterećenja 0,62–1,55 A/mm<sup>2</sup>. Kako gustoća struje pada odn. raste od jednog kraja ćelije do drugog, tračnice imaju redovito promjenljiv presjek — radi štednje bakrom ili aluminijumom, koji u ukup-

nim investicijskim troškovima čini znatnu stavku. Kaskadni smještaj, pri kojemu elektrolit gravitacijom struji za redom kroz niz stepenasto smještenih celija, ima nedostatak da koncentracija cinka u elektrolitu, a time i iskorištenje struje, opada od početka do kraja kaskade. To se nastoji izbjegći time što se nižim celijama dovodi, pored elektrolita iz prethodnih viših celija, i sveži neutralni



Sl. 9. Smještaj celija za elektrolizu. a) celije smještene pojedinačno, b) kaskadni smještaj celija, c) celije smještene u bloku; d) dovod neutralnog elektrolita, e) odvod kiseline, f) dovod zakiseljenog elektrolita, g) spojna tračnica, h) međutračnica, i) rubna tračnica

lug, i to sve više što je celija niže u kaskadi. Time pogon postaje manje jednostavan, a da se ipak razlike u koncentraciji elektrolita u celijama kaskade ne mogu sasvim ukloniti. Najmanje mjesta zauzimaju celije smještene u blokovima, prema sl. 9c. Taj raspored zahtijeva i najmanje bakra ili aluminijuma za strujne tračnice,



Sl. 10. Spojna shema elektrolize sa dvije strujne grupe po 240 celija. a) transformator 10 000 kV, b) ispravljači po 500 A

jer su elektrode spojene u Walkerovom spoju, pa samo tračnice na čelima bloka moraju biti dimenzionirane za cjelokupnu struju bloka, a tračnice između pojedinih celija moraju biti dimenzionirane samo za prijenos struje elektrodama jedne celije (300...800 A). I ukupni gubici struje omskim otporom u strujnim tračnicama

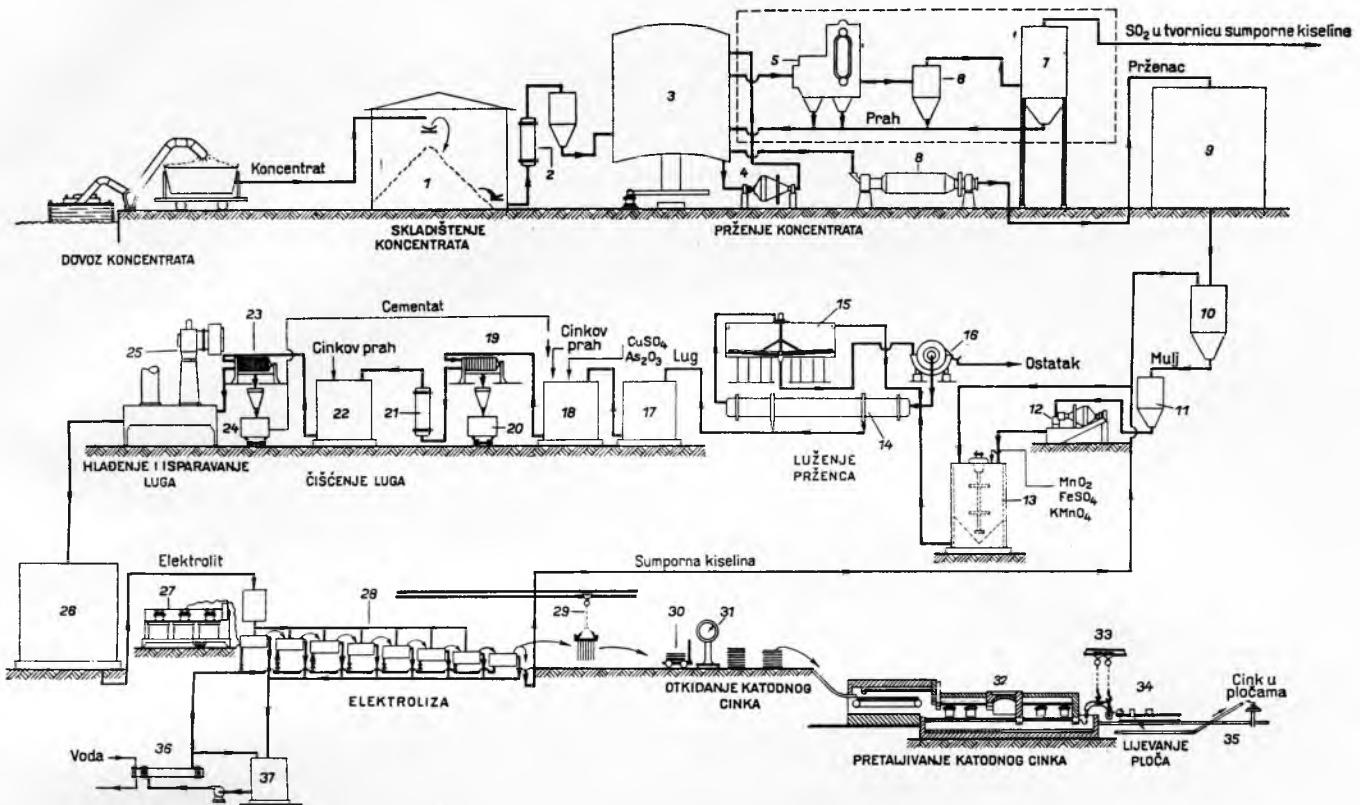
na taj su način manji. Nedostatak je tog rasporeda da su elektrode teško pristupačne, pa radnici moraju prelaziti preko celija, maskama zaštićeni od kisele magle. Elektrolit se mora hladiti izvan celije. Blok može biti obrazovan i od jedne jedine velike kade koja je pregradama razdijeljena na celije.

Broj celija koje se mogu spojiti u seriji u jedan strujni krug dobiva se dijeljenjem maksimalnog napona ispravljačke jedinice sa maksimalnim padom napona kroz jednu celiju (uzima se redovo 3,75 V). 10...15% svih celija stalno je isključeno iz strujnog kruga radi čišćenja ili popravaka. Sl. 10 pokazuje spojnu shemu elektrolize sa dvije strujne grupe po 240 celija. Među srednjim celijama grupe priključen je uzemljeni nul-vodič, da maksimalni napon prve i posljednje celije prema zemlji ne bi bio veći od polovice ukupnog napona. Ispravljači su živini, kontaktni ili (sve više) silicijumski.

**Pogon elektrolize.** Jedan od nedostataka elektrolitskog dobivanja cinka (u poređenju npr. s elektrolitskim dobivanjem bakra) jest da su katodne ploče koje se vade iz celije vrlo male (4,5 do najviše 11,5 kg), što zahtijeva mnogo ručnog rada i uzrokuje velike gubitke pri pretaljivanju katodnog cinka. Elektroliza se, naime, mora prekinuti kad cink prestaje da se izlučuje u glatkom ili slabu hrapavom sloju, pa počinju da se stvaraju grubе bradavice, jer uslijed takvog povećanja površine jako opada gustoća, a s njome i iskorištenje struje. Stvaranje grubih bradavica može se neko vrijeme sprečavati dodatkom *inhibitora*, tj. tvari koje povećavaju prenapon izlučivanja metala na katodi. Izlučivanje metala na katodi, naime, iziskuje, poput izlučivanja vodika, neki prenapon, vjerojatno zbog teškoća pri smještanju metalnog kationa u kristalnu mrežu. Inhibitori zaposjedanjem aktivnih mesta u kristalnoj rešetki sprečavaju rast postojećih kristala pa time izazivaju stvaranje novih kristalnih klica i, uslijed toga, finije zrno katodnog taloga. Pri elektrolitskom dobivanju cinka upotrebljavaju se kao inhibitori poglavito organski koloidi, redovito riblej tutkalo ili gumarabika; rijedje se upotrebljava dekstrin, želatin, vodeno staklo i dr. Čestice tih koloida adsorbiraju ione iz otopine pa tako nabijene putuju na elektrode. Na katodi se talože prvenstveno na neravnim mjestima, izraslinama itd., tamo sprečavaju brzi rast kristala i time pridonose jednoličnom izlučivanju metala u gustom i glatkom sloju. Međutim, rijetko polazi za rukom postići takav sloj veće debeline nego 2,5 mm. U većini tvornica cink se skida sa katoda nakon 24 h, u nekim nakon 48 ili čak 72 h (kad je gustoća struje mala). Pri tom se celija ne isključuje iz strujnog kruga, nego se samo  $\frac{1}{2}$  svih katoda izvuče, a ostale katode sa vrijeme skidanja cinka rade s povišenom gustoćom struje. Dok jedni radnici vade katode, drugi čiste kontakte koji se vrlo lako oksidiraju, a treći su zaposleni čišćenjem i popravcima na celijama koje su isključene iz strujnog kruga. U to spada i čišćenje anoda od mulja mangan-dioksida, izmjena oštećenih elektroda i izglađivanje ohrapavljelih katoda. Inače se vodenje pogona ograničava na uklanjanje smetnji (grijanja elektrolita, kratkih spojeva, grijanja kontakata, zapinjanja u dotoku elektrolita itd.). To olakšava kontrola pogona s optičkim i akustičkim signaliziranjem smetnji. Ako ispadne struja, smješta počinje otapanje cinka uz buran razvoj vodika. Onda treba uključiti agregat za nuždu (dizel-generator) koji za tu svrhu stoji u rezervi.

**Pretaljivanje katodnog cinka.** Da bi se tanke ploče katodnog cinka pri pretaljivanju što manje oksidirale, one se tale na što nižoj temperaturi ( $< 480^{\circ}\text{C}$ ) uz neutralnu ili reduktivnu atmosferu u peći s dubokim ognjištem ( $> 700 \text{ mm}$ ) i sa niskim svodom, da bi površina kupelji i volumen plina u doticaju s njom bili što manji. Upotrebljavaju se peći ložene ugljenom, plinom ili loživim uljem, a kao najbolje su se pokazale induksijske električke peći. Dobro osušene ploče katodnog cinka ubacuju se kroz svod i što brže utiskuju pod površinu taline. U pećima grijanim plamenom, na površini se taline nakuplja cinkov pepel, koji se sastoji od oksida i kapljica tekućeg metala. Često se u sloj pepela umiješa salmijak (amonijum-klorid), koji otapa oksidnu opunu na površini kapljica i tako olakšava njihovo skupljanje i otjecanje u glavnu masu taline. U električkim pećima ima manje pepela i on se može (budući da u njemu nema klora a ima mnogo metalnog cinka) upotrijebiti pri čišćenju luga umjesto cinkova praha.

Cink se iz peći crpe bilo ručno kašikom (često napravljenom od porculana) izravno u kalupe, ili najprije u lonac za lijevanje,



Sl. 11. Shema proizvodnje cinka hidrometalurškim postupkom. 1 skladište koncentrata, 2 predgrijač, 3 peć za prženje, 4 kuglični mlin, 5 kotao za iskorištenje otpadne topline, 6 ciklon, 7 elektro-filtar, 8 hladilo, 9 skladište prženca, 10 priprema mulja, 11 meduspremište mulja, 12 kuglični mlin i klasifikator, 13 mješalica za izluživanje, 14 filter, 15 dekantator, 16 filter, 17 tank-tampon, 18 prvo čišćenje, 19 filter-presa, 20 odvoz mulja, 21 grijalo, 22 konačno čišćenje, 23 filter-presa, 24 odvoz cementata, 25 hlađenje isparavanjem, 26 skladište očišćenog luga, 27 ispravljaci, 28 elektrolitske čelije, 29 transport katoda, 30 otkinute katode, 31 vaga, 32 peć za pretaljivanje cinka, 33 pretakanje i transport tekućeg cinka, 34 kalup za lijevanje ploča, 35 odvoz cinka u pločama

ili se lijeva automatski mašinom. Tako se dobije *fini cink* u pločama težine 28–30 kg. 60% proizvodnje ima čistoću 99,99% Zn, ostatak 99,97%. Kao iskoristivi nusproizvodi dobivaju se pri hidrometalurškoj proizvodnji cinka po toni koncentrata  $\sim 0,9$  t sumporne kiseline, kadmijumski mulj iz čistionice i ostaci od luženja koji sadržavaju olovu, bakar, plemenite metale, germanijum i indijum u više ili manje iskoristivim količinama.

I pod vrlo povoljnim uvjetima (dobre i jeftine rude, jeftina električka energija) dobivanje cinka elektrolizom rentabilno je samo uz minimalnu godišnju proizvodnju od 12 000 t cinka u pločama. Potrebna površina za tvornicu iznosi 1200–1500 m<sup>2</sup>/t cinka na dan.

Shema hidrometalurške proizvodnje cinka u svim njezinim fazama dat je na sl. 11.

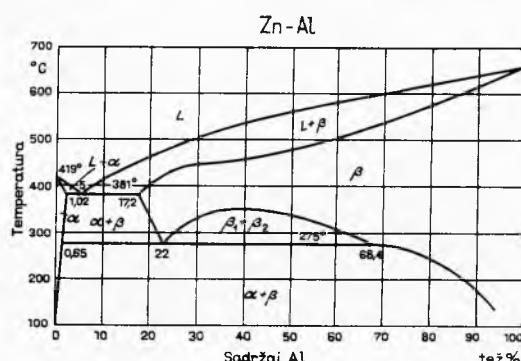
#### LEGURE CINKA

Legurama cinka nazivaju se legure koje tog metala sadrže najmanje 50%. Od legura s manjim sadržajem cinka najvažnije su legure bakra sa max. 40% Zn, mesinzi (mjedi); o njima v. *Bakar* (TE 1, str. 658). U tehnicu o cinkovih legura kudikamo najveću važnost imaju legure cinka s bakrom i aluminijumom, kojima se često dodaje i malo magnezijuma.

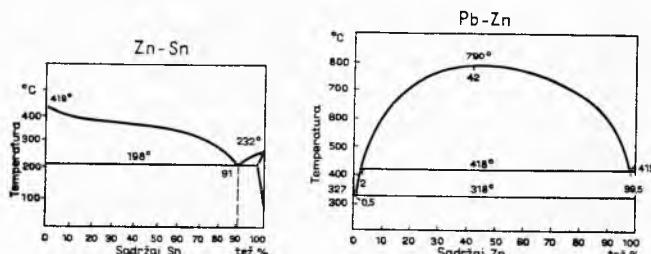
Za vrijeme Prvog svjetskog rata, zbog nestašice vrijednih metala, kao kositra i bakra, počeo se sve više upotrebljavati cink, kojeg je bilo dovoljno. Budući da nelegiran cink ima loša mehanička svojstva a i ne lijeva se najbolje, dodavali su mu kao legurne dodatke aluminijum i bakar; tako dobivene cinkove legure ušle su u tehniku. Prve legure uglavnom su se upotrebljavale za ležaje; izradivale su se od običnog cinka, koji je imao preko 1% olova, uz dodatak aluminijuma a ponекad i kositra. Te legure na bazi običnog talioničkog cinka pokazivale su već nakon kratkog vremena znakove raspadanja, znatno povećanje volumena i u toplosti i vlažnom zraku potpuni raspad strukture užduž kontura pojedinih zrna. (Ta pojava se naziva interkrystalinom korozijom.) Zbog toga te su legure poslije Prvog svjetskog rata napuštene.

U vezi s proizvodnjom finog cinka čistoće 99,99% uspio je istražni laboratorij New Jersey Zinc Company ustanoviti da je uzrok interkrystaline korozije škodljivo djelovanje primjesa olova, kadmijuma i kositra na cinkove legure koje sadrže aluminijum. Slično djeluje i bismut, talijum i indijum, samo što su ti elementi obično prisutni u količinama koje leže ispod granice škodljivosti. Uskoro se je ustanovilo da dodatak magnezijuma koci interkrystalinu koroziju. Stoga su dodavali tim legurama do 1% magnezijuma. Kako su legure sa tolikim sadržajem magnezijuma bile krite i ispoljavale tendenciju k stvaranju pukotina u toplosti stanju, danas se dodaje svega 0,02–0,06% magnezijuma.

Loša tehnološka svojstva čistog cinka uzrokovana su poglavito time što je temperatura rekristalizacije cinka tako niska da on već na običnoj temperaturi ima grubozrnatu kristalnu strukturu. Kako se vidi iz dijagrama stanja bakar-cink (v. *Bakar*, TE 1 str. 660) i cink-aluminijum (sl. 12) bakar i aluminijum se u čvrstom stanju ponešto otapaju u cinku dajući homogenu fazu  $\eta$  odn.  $\alpha$ . Te faze imaju znatno višu temperaturu rekristalizacije nego cink, pa je time objašnjeno povoljno djelovanje malih količina bakra i aluminijuma na mehanička i ljevarska svojstva cinka. Topljivost aluminijuma u čvrstom cinku brzo opada od 1,02% na eutektičnoj temperaturi 381 °C do 0,05% na sobnoj temperaturi. Raspadom  $\alpha$ -faze pri duljem stajanju, a takoder raspadom  $T$ -faze u ternernom sistemu Zn-Al-Cu, objašnjavaju se pojave *starenja cinka*, tj. volumne promjene uz opadanje mehaničkih svojstava i pojavi krosti koje se ispoljavaju s vremenom. Dodatak magnezijuma i u malim količinama proširuje područje egzistencije čvrste otopine i time sprečava pojave starenja. Slično djelovanje kao magnezijum u prisutnosti aluminijuma i bakra imaju i dodaci malih količina (ispod 0,5%) samog magnezijuma, pa litijuma, kadmijuma, mangana, nikla i dr. topioničkom i/ili finom cinku.



Sl. 12. Dijagram stanja Zn-Al



Sl. 13. Dijagrami stanja Zn-Sn i Pb-Zn

Uzroci interkristaline korozije cinkovih legura (koja se zove također korozija vodenom parom) nisu u svim pojedinostima objašnjeni. Najvjerojatnije je da je posrijedi elektrokemijska reakcija rastvaranja vode na lokalnim elementima što ih tvore cink i plamenitje od njega nečistoće koje su prisutne kao posebne faze između njegovih kristala. Takva pretpostavka u skladu je s činjenicom da su štetna onečišćenja, kao olovo i kositar, sasvim netopliva u cinku (v. dijagrame stanja sl. 13) i da korisni dodaci, kao magnezijum i mangan, tvore sa cinkom i sa štetnim onečišćenjima homogenu fazu čvrste otopine, a proširuju područje postojanja homogene čvrste otopine koja sadrži cink i aluminijum. Koroziju smanjuju i dodaci bakra, kalcijuma, natrijuma i litijuma. Pojava interkristaline korozije cinkovih legura danas se izbjegava time što se one pripravljaju od vrlo čistog finog cinka uz sve mjere opreza i zaštite protiv onečišćenja.

Za preradu cinkovih legura primjenjuje se najviše lijevanje pod pritiskom (brizgani lijev, v. Aluminijum, TE 1, str. 236). Za tu se svrhu upotrebljavaju najviše legure GD Zn Al 1 i GD Zn Al 14 Cu 1, za koje je brojnim pokušima utvrđeno da praktično nikako ne podliježu starenju. Svojstva i sastav tih legura, kao i legura koje se preraduju lijevanjem u pjesak ili kokile, valjanjem, presovanjem i izvlačenjem navedene su u tabl. 1.

Ijeveno željezo, za taljenje cinka upotrebljavaju se lonci od grafita. Temperatura taline ne smije preći 500 °C.

Pri lijevanju blokova namijenjenih za dalju preradu važno je održavati tačnu temperaturu, koja zavisi od sastava legure. Ploče koje će se valjati lijevaju se u otvorene ležeće kokile od ljevenog željeza, klade koje će se presovati lijevaju se u stojeće kokile ili postupkom lijevanja bez dna (kontinuiranog, v. TE 1, str. 234).

*Lijevanjem u pjesak* proizvodi se od cinkovih legura (najčešće Zn Al 4 Cu 1) najviše alat za preradu čeličnog lima vučenjem ili tiskanjem, također za preradu plastičnih masa, papira i celuloze. Lijeva se u suhe ili mokre kalupe, najčešće u mokre. Odljevci se vade iz kalupa tek pošto se ohlade ispod 100 °C, jer bi se inače mogli deformirati. Za cinkove legure mogu se primijeniti i kalupi u obliku maske (Croningov postupak). Kad broj odljevaka naraste na nekoliko stotina, postaje ekonomično *lijevanje u kokile* (kokilni lijev). Materijal za kokile je sivi lijev sa 3% grafita. Jezgre se prave od sivog lijeva ili od čelika. Temperatura kokile zavisi od odljevka i konstrukcije kokile; iznosi oko 200 °C, što znači da u nekim slučajevima treba kokilu za vrijeme lijevanja grijati. Kokilni lijev primjenjuje se u maloserijskoj proizvodnji građevnog okova, armatura i malih strojeva.

*Lijevanje pod pritiskom* (brizgani lijev, v. TE 1, str. 236) najvažniji je postupak za proizvodnju predmeta od cinka. Upotrebljavaju se najviše strojevi s toplokom komorom. Jedan kalup izdrži pod normalnim okolnostima 200 000 lijevanja ili više, tj. oko četiri puta više nego kalup za lijevanje aluminijuma. Najveći potrošači cincanih dijelova od brizganog lijeva jesu industrija motornih vozila, proizvodnja strojeva za domaćinstvo, specijalnih strojeva i sprava, a tako se izraduju i mnogi mali precizni odljevci za najrazličniju upotrebu. (Jedan Volkswagen sadrži npr. oko 50 kg dijelova od cinka, a jedan frižider u prosjeku 1 kg.) Brizgani lijev od cinka može se odlično pobakriti, niklovati i kromirati.

**Prerada plastičnom deformacijom.** Valjanjem se proizvodi lim i pločevina od cinka i njegovih legura, i to bilo paket-

Tablica 1  
LEGURE CINKA

Oznaka	Al, %	Kemijski sastav (ostatak fini cink)	Mg, %	Čvrstoća na vlač kp/mm <sup>2</sup>	Istezanje %	Tvrdoća HB kp/mm <sup>2</sup>	Stanje
Zn Al 1	0,8±0,1	0,4±0,1	—	20...24	80...60	40...50	Presovano i 50% vučeno
Zn Cu 1	0,1±0,1	1,2±0,2	Mn 0,2 <sup>+0,4</sup> <sup>-0,2</sup>	25...30	6...3	70...90	Sirovo presovane palice
GD Zn Al 4	3,5...4,3	0,00...0,06	0,02...0,05	25...30	6...3	70...90	Brizgani lijev
G Zn Al 4 Cu 1	3,5...4,3	0,6...1,0	0,02...0,05	18...24	1,5...0,5	70...90	Liveno u pjesak
GK Zn Al 4 Cu 1	3,5...4,3	0,6...1,0	0,02...0,05	18...24	1,5...0,5	70...90	Liveno u kokilu
GD Zn Al 4 Cu 1	3,5...4,3	0,6...1,0	0,02...0,05	18...24	1,5...0,5	70...90	Brizgani lijev
Zn Al 4 Cu 1	4±0,3	0,8±0,2	0,03 <sup>+0,02</sup> <sup>-0,01</sup>	37...44	12...8	60...25	Presovano i vučeno
G Zn Al 6 Cu 1	5,6...6,0	1,2...1,6	—	20...23	3,0...1,5	85...95	Liveno u pjesak
GK Zn Al 6 Cu 1	5,6...6,0	1,2...1,6	—	25...28	4...2	90...100	Liveno u kokilu
Zn Al 10 Cu 1	9...11	0,6...1,0	0,02...0,05	40...46	12...8	60...45	Presovano i vučeno

Cinkove legure s velikim sadržajem aluminijuma (30...50%) i malim dodacima bakra zadržavaju i na niskim temperaturama visoku udarnu žilavost, mogu se kaliti i naročito u deformiranom stanju odlikuju se dobrim mehaničkim svojstvima. U ljevenom i gnjećenom stanju upotrebljavaju se (jako zasad u manjoj mjeri) za klizne ležaje.

#### PRERADA CINKA I NJEGOVIH LEGURA

Cink i njegove legure mogu se dobro preradivati lijevanjem, plastičnom deformacijom i skidanjem strugotine, a spajati se mogu lemljenjem i zavarivanjem.

**Taljenje i lijevanje.** Za taljenje cinka i njegovih legura najpogodnije su peći u kojima se temperatura taline može tačno kontrolirati, tj. peći s loncima ili ognjištem, ložene uljem, plinom ili električnim otpornicama, i niskofrekventne induksijske peći. U velikim pećima preporuča se održavati neutralnu atmosferu da bi se spriječila oksidacija cinka. Kao materijal za lonece u kojima se tale cinkove legure s aluminijumom može se upotrebljavati

nim, bilo pojedinačnim, bilo tračnim valjanjem. *Paketnim* se valjanjem proizvodi najvažniji poluprodukt od cinka, lim od talioničkog cinka (sa ~ 1% Pb). Limovi od finog cinka i mješavina finog i talioničkog cinka proizvode se, u znatno manjim količinama, također paketnim valjanjem. Pri paketnom valjanju blokovi težine po 28...30 kg predvaljavaju se u parovima na temperaturi 180...200 °C do debljine ~ 2,5 mm. Predvaljani lim se zatim obrezuje na približnu veličinu 1100 × 750 mm i složi u pakete, koji se onda na 80...100 °C valjavaju do konačne debljine. Smjer zaključnog valjanja okomit je na smjer predvaljanja. Obično se od jednog bloka izrade 2 lima, pa se npr. za lim od 0,6 mm debljine u jednom paketu nalazi 12 ploča predvaljanog lima. Da bi debljina lima bila što jednakomjerljiva i za sve limove jednakata, limovi se u paketu često premještaju. Ipak tolerancije za debljinu paketno valjanog lima moraju biti veće nego za pojedinačno valjani. Po završenom valjanju limovi se obrezuju na veličinu 1000 × 2000 mm. Takvi se limovi upotrebljavaju poglavito u građevnom limarstvu (za oluke, olučne cijevi, pokrove i opšave dimnjaka i zidova itd.). Najobičnije di-

menzije limova jesu  $1000 \times 2000$  mm uz debljine od  $0,15 \pm 0,03$  do  $6 \pm 0,3$  mm.

**Pojedinačnim valjanjem** izraduju se poglavito ploče za klišeje i za offsetno štampanje, obično od mješavine finog i talioničkog cinka s dodatkom kadmijskog srebra radi povećanja tvrdoće, osim toga vrlo debele ploče od talioničkog cinka kakve se upotrebljavaju npr. kao anodni materijal u katodnoj zaštiti metalnih konstrukcija, a u manjoj mjeri i ploče od legure Zn Cu 1, koje se zbog dobrih mehaničkih i termičkih svojstava te legure upotrebljavaju za proizvodnju mnogih različitih predmeta. I pri pojedinačnom valjanju ljevenjem dobivene ploče valjaju se najprije prethodno pa završno do konačne debljine. Uobičajeni je format ploča za klišeje  $500 \times 650$  mm uz debljinu 1,75 mm. Nastoji se da ostupanje debljine ne bude veće od 0,02 mm.

Za *tračno valjanje*, tj. dobivanje traka širine do 800 mm, debljine  $0,05 \dots 4,0$  mm a dužine npr.  $\sim 130$  m uz debljinu 0,70 mm i 25 m uz debljinu 3,5 mm, upotrebljavaju se redovito blokovi znatno veće težine nego što je imaju blokovi za paketno valjanje. Za uske trake, kakve se upotrebljavaju npr. za čašice suhih električkih elemenata, polazi se ponekad od debelih plosnatih šipaka dobivenih presovanjem. Tolerancije za debljinu jednake su kao i za trake od drugih metala, tj. od  $\pm 2,00$  mm za debljinu 0,15 uz širinu 400 mm, do  $\pm 0,100$  za debljinu 4 mm uz širinu 600-800 mm. Limene trake upotrebljavaju se za pokrivanje krovova, za galvanske baterije, za električke vodove u vlažnim prostorijama i za proizvodnju različite metalne robe (npr. dugmadi, očicā itd.).

**Presovanjem** se proizvode po metodi *tople ekstruzije* šipke, profili, cijevi i žica od cinka svih vrsta koje se preraduju i valjanjem, a također od legura Zn Cu 1, Zn Al 4 Cu 1 i legura sa 30-50% Al, 0-5% Cu, ostatak fini cink. Temperature pri presovanju jesu, zavisno od sastava legure i dimenzija izratka, 150-250 °C, brzina presovanja je, zavisno od oblike matrice, 3-10 m/min. Materijal treba na izlasku iz prese hladiti, da se spriječi rekristalizacija. Šipke, profili, cijevi i žica redovito se na provlačilici dalje izvlače radi postizanja tačnih dimenzija. Tako se proizvode šipke i profili promjera (opisane kružnice) do 70 mm, cijevi do 90 mm  $\varnothing$ , debljine zida min. 0,5 mm, žica 0,15-6 mm  $\varnothing$ . **Presovanjem u ukovnjima** dobivaju se izraci od odrezaka šipaka proizvedenih toplovom ekstruzijom, pri čemu se upotrebljavaju jednake mašine kao za preradu mesinga i lakih metala; zbog potrebne male brzine deformacije povoljnije su mašine koje rade sporije. Čašice za suhe električne baterije (do 70 mm  $\varnothing$ ) proizvode se i *udarnim (hladnim) presovanjem* (v. TE 1, str. 260, sl. 37) od cinka sitnog zrna sa 0,3-0,5% Pb i što manje Fe i Sn.

**Savijanje** se primjenjuje npr. u gradevnom limarstvu pri proizvodnji olukâ (žljebova), spajanju krovnih limova itd. Cinčani lim se lakše savija okomito na smjer valjanja nego paralelno s njime, gore na temperaturama ispod 10 °C nego na nešto višoj temperaturi, bolje kad je čišći nego kad je obične komercijalne vrste.

**Duboko vučenje** nelegiranog cinka poboljšava se razmjerno sadržaju finog cinka, legura Zn Cu 1 bolja je u tom pogledu nego nelegirani cink. Budući da minimalni polumjer zakrivljenja mora biti veći nego pri vučenju mesinga i lakih metala, ne mogu se za vučenje cinka upotrijebiti isti alati kao za te materijale. Povišenje temperature (ali ne iznad 50-60 °C, zbog rekristalizacije) djeluje povoljno.

Na pogodnoj temperaturi, uz dovoljno sporu deformaciju i pravilan oblik izratka, cink i cinkove legure mogu se bez teškoća obraditi *tiskanjem i utiskivanjem*. Budući da cink pri hladnoj deformaciji ne očvrsne, on se može lako preradivati na štancama za pečatanje.

**Prerada skidanjem strugotine.** Skidanjem strugotine preraduju se redovito poluprerađevine dobivene lijevanjem, koje pri takvoj obradi daju kratku strugotinu, tako da s te strane ne nastaju teškoće. Može se primijeniti alat od normalnih brzoreznih čelika i alat s oštricom od tvrdog metala. Naljepljivanje, stvaranje lažne oštice i razmazivanje može se znatno smanjiti pravilnim namještanjem alata, pravilnim kutovima na alatu, poliranjem reznih ploha i upotrebom pogodnih tekućina za rashladivanje i mazanje. Općenito treba da je pritisak rezanja malen, a brzina rezanja velika. Pri tokarenju treba raditi s velikim prednjim kutom noža, svrda treba da imaju zabrusene fazete, ureznici i nareznice treba da

imaju dovoljno široke utore za strugotinu. S obzirom na malu otpornost cinkovih legura prema zamoru, ne smiju se birati prefini navozi. Pri glodanju treba raditi istosmjernim načinom. (V. *Alati*.)

#### SPAJANJE

Izrađevine od cinka spajaju se među sobom i s drugim materijalima najčešće lemljenjem, zavarivanjem i previjanjem, rijedko zakanjem, lijepljenjem i s pomoću vijaka.

**Lemljenje cinka.** Zbog niske tačke taljenja cinka i njegovih legura, za njihovo spajanje dolazi u obzir samo meko lemljenje. Ono se često upotrebljava u gradevnoj limariji za spajanje cincanih limova i traka. Najčešće se upotrebljava kao alat bakreno lemo, a lemovi su legure olova i kositra sa sadržajem kositra do 60%, najčešće 33-40%. Antimon, koga u takvim lemovima običava biti i do 3,5%, škodljiv je pri njihovoj primjeni na cink, jer stvara kristalite  $Sb_2Sn_3$ ; za te svrhe preporuča se upotrebljavati lemo koji ne sadrži više od 1% Sb. U procesu lemljenja cink se otapa u rastaljenom lemu (to brže što je viša temperatura i veći sadržaj kositra) pa pri ohlajenju nastaje na granici spojenih dijelova sloj legure cinka sa sastojcima lema. Kao taljivo (voda za lemljenje) služi većinom razrijeđena solna kiselina, koja s cinkom daje cink-klorid, ili otopina cinka u solnoj kiselini, ili otopina cink-klorida i amonijum-klorida u vodi.

Legure cinka s najviše 1% Al leme se kao cink, legure s većim sadržajem aluminijuma leme se specijalnim lemovima koji sadrže kadmijski i s natrijumskom lužinom kao taljivom. S bakrom i željezom može se cink (i njegove legure sa < 1% Al) spajati lemljenjem istim lemom kao cink s cinkom; legure s većim sadržajem aluminijuma treba prije lemljenja galvanski prevući slojem bakra ili mjeđi. Pri spajanju cinka s aluminijumom i njegovim legurama treba laki metal najprije prevući slojem legure cinka i kositra (npr. lema sastava 60% Zn, 40% Sn).

**Zavarivanje cinka.** Plinsko zavarivanje taljenjem primjenjivalo se u većoj mjeri u razdobljima kad je vladala oskudica kositra za lemljenje; danas se upotrebljava razmjerno malo. Pretežno se upotrebljava plamen acetilena i kisika, neutralan ili s malim viškom acetilena (treba apsolutno izbjegavati višak kisika!) dobiven malim plamenicima, a mogu se s plamenicima pogodne veličine upotrijebiti i smjese acetilen-zrak, vodik-kisik, vodik-zrak i gradski plin-zrak. Dodatni materijal jest žica istog sastava kao cink ili trake od legura koje se zavaruju. Kao taljiva upotrebljavaju se smjese cink-klorida i amonijum-klorida uz dodatke klorida i fluorida alkalijskih metala, kakvi se upotrebljavaju i pri plinskom zavarivanju aluminijuma (v. TE 1, str. 238).

Od metoda *električnog zavarivanja* obično elektrolučno zavarivanje ne može se primijeniti na cink, ali može zavarivanje atomiziranim vodikom (postupak Arcatom, v. TE 1, str. 239). Tačkasto elektrootporno zavarivanje primjenjuje se na limove debljine do 2 mm, kolutno (šavno) otporno zavarivanje za tanje limove, sučeno otporno zavarivanje za žice, šipke i profile malog presjeka. Postupak Fesa-Weibel omogućava vrlo brzo zavarivanje limova debljine do 1,5 mm, kojima se rubovi savinu pod pravim kutom i namažu taljivom.

Cink i njegove legure mogu se zavarivati također pritiskom i kovanjem, ali se ti postupci malo upotrebljavaju.

**Previjanje** se mnogo upotrebljava pri spajanju limova i traka, naročito pri pokrivanju krovova. Budući da se svaki lim ne da oštvo savijati bez pucanja, potrebno je prije spajanja previjanjem pogodnim tehničkim probama provjeriti kvalitet lima.

**Zakivanje i spajanje vijcima.** Za spajanje cinka upotrebljavaju se zakovice i vjici od aluminijuma, aluminijumske legure ili pocijančanog čelika. Na dijelovima proizvedenima brizganim lijevom koje treba spojiti ponekad se već nalaze priljevne zakovice na jednom dijelu i odgovarajuće rupe na drugom dijelu. Za pričvršćivanje ljevenih dijelova na limu ili drugim ravnim površinama upotrebljavaju se i samorezni vjici (upor. *Aluminijum*, TE 1, str. 237).

**Lijepljenje** koje se za spajanje metalâ među sobom i s nemetalima sve više primjenjuje otkad su postala raspoloživa nova kvalitetna ljepila, može se primijeniti i na cink. Zbog male čvrstoće cinka i niske temperature rekristalizacije primjenjivat će se za

Ilijepljenje cinka prvenstveno lijepila koja ne zahtijevaju visoku temperaturu ni velike pritiske. Dolaze u obzir lijepila na bazi gume koja se može vulkanizirati i na osnovu termoplastičnih sintetskih smola.

#### CINK U BORBI PROTIV KOROZIJE

Medu primjene cinka koje troše najveće količine tog metala ide *cinčanje*, tj. prevlačenje površina drugih metala, napose čelika, cinkom radi zaštite od korozije. Prevlačenje cinkom predstavlja najvažniji postupak zaštite željeza i čelika s pomoću metalne prevlake. Osim toga se cink upotrebljava u obliku praha kao pigment u antikorozivnim premazima i kao anoda u katodnoj zaštiti od korozije.

Francuski kemičar Malouin ukazao je 1742 na mogućnost da se predmeti od željeza i čelika prevuku slojem cinka time da se nakon odgovarajuće pripreme zaronu u rastaljeni metal. Ali tek 1836 uveo je Sorel praktičan postupak močenja (obajcanja) predmeta, kojim je Malouinov postupak postao ekonomičan. Od tog vremena razvila se proizvodnja pocićanih predmeta u posebnu granu industrije, najprije u Francuskoj i Engleskoj, a onda u Njemačkoj i drugim zemljama.

Već koncem prošlog i početkom ovog stoljeća razvile su se u Evropi kisele i cijanidne kupelji za galvansko cinčanje; 1905 podijeljen je u USA patent za postupak galvanskog cinčanja čelične žice. Za vrijeme Prvog svjetskog rata osudicu drugih metala dala je jak poticaj razvoju galvanskog cinčanja i taj razvoj poslijе rata nije prestao, naročito pošto je postupcima slijajnog cinčanja pošlo za rukom dobiti prevlake koje čelik ne samo zaštituju nego mu daju i lijep izgled. Poslije Drugog svjetskog rata primjena galvanskog cinčanja opet se proširila nakon uvođenja naknadne obrade metalne prevlake kromatiranjem.

Steward-Cooper-Coles otkrio je 1900 da se predmetima od željeza i čelika može površina učiniti otporna prema rđanju ako se oni ulože u cinkov prah i zagrijaju. Taj je postupak patentirao pod imenom *šerardiziranje*.

Cinkov prah upotrebljava se kao antikorozivni pigment u premazima već 1840, ali je dobio veće značenje tek u novije vrijeme, kad mu je poboljšan kvalitet i kad su postala raspoloživa nova polusintetska i sintetska veziva.

Engleski kemičar Humphry Davy našao je 1824 »da male količine cinka stavljene u doticaj s bakrenom oblogom broda potpuno sprečavaju njezinu koroziju«. Odonda se ova *katodna zaštita metalâ* uvela i raširila; u njoj se i danas uz magnetizaciju u znatnom mjerilu upotrebljava cink.

Cinčanje se danas izvodi ovim postupcima: 1. uronjavanjem u rastaljeni cink, 2. elektrolitski (galvansko cinčanje), 3. štrcanjem rastaljenog cinka (metaliziranje), 4. difuzijom (šerardiziranje).

**Cinčanje uronjavanjem** troši 90% od cijekupne količine cinka koja se upotrebljava za cinčanje i predstavlja najvažniji postupak zaštite željeza i čelika cinkom.

**Cišćenje površine.** Da bi se uronjavanjem u rastaljeni cink dobila na predmetima besprijeckorna prevlaka, njihova površina mora biti metalno čista, tj. na njoj ne smije biti ni tragova boje, ulja, masti ili oksidnog sloja. U većini slučajeva cišćenje se može ograničiti na uklanjanje oksidnog sloja koji se na željeznim i čeličnim predmetima stvorio prilikom valjanja i/ili žarenja (tzv. okujine ili kovarine). Ako je potrebno u uklanjanje drugih onečišćenja površine, ono se izvodi na različite načine, prema stepenu i vrsti onečišćenja: uronjavanjem u vrelu vodu, organskim otapalima (trikloretilenom, perkloretilenom), otopinama koje sadržavaju alkalijske i fosfatne soje.

Kovarina se uklanja močenjem (obajcanjem) u solnoj kiselini (koja otapa okside željeza brže nego samo željezo) ili sumpornoj kiselini (koja brzo otapa željezo ispod sloja kovarine, pa vodik koji se pri tome razvija otkida taj sloj). U sumpornoj kiselini moći se na 50–60 °C, pri primjeni modernih kontinuiranih postupaka i iznad 90 °C; u solnoj kiselini moći se redovito na 20–40 °C. U novije vrijeme dodaju se kiselini često dodaci (redovito organske tvari) dviju vrsta: jedni treba da spriječe prekomjerno otapanje željeza ne omotajući otapanje oksida, drugi ubrzavaju močenje time što pogoduju boljem kvašenju površine kiselinom. Nakon močenja predmeti se ponekad opaklju vodom.

Nakon cišćenja kiselinom površina se još podvrgne cišćenju taljivima, tj. rastaljenim solima (cink-kloridom i amonijum-kloridom) koje uklanjuju ostatke onečišćenja, prilikom močenja nastale soli željeza i prilikom pranja i eventualnog sušenja stvoreni tanki sloj oksida. Prema načinu primjene taljiva razlikuje se mokro i suho cinčanje. Pri *mokrom cinčanju* još mokri željezni predmeti prilikom uronjavanja u rastaljeni cink prolaze kroz sloj rastaljenih soli koje plivaju na cinku, pri *suhom cinčanju* predmeti se zarone u otopinu taljiva, onda osuše u sušarama i konačno pokriveni suhim slojem taljiva urone u rastaljeni metal.

**Provedba cinčanja uronjavanjem.** Za cinčanje se redovito upotrebljava talionički cink sa 98,5–99,5% Zn, za specijalne svrhe i fini cink. Od legurnih dodataka dolazi u obzir aluminijum, po pravilu u količinama ispod 0,1%, jer sprečava nastajanje krtog sloja tvrdog cinka (spoja cinka sa željezom).

Kotlovi za cinčanje prave se danas redovito od čeličnog lima zavarivanjem. Njihova veličina zavisi od veličine predmeta koji se cinčaju; ima ih sa sadržajem od nekoliko stotina kilograma cinka da više stotina tona. Grijati se mogu na sve poznate načine. Glavni je problem, na čijem se rješavanju i danas radi, da se postigne jednolično zagrijavanje zidova kotla bez mjesnih pregrijavanja, jer oko 500 °C nagrizanje mekog željeza cinkom ima oštar i visok maksimum, pa pregrijanje na tu temperaturu makar na jednom jednom mjestu dovodi do toga da kotao na tom mjestu procuri.

Nekad su se predmeti svake vrste cinčali u istom kotlu, danas postoje za cinčanje određenih proizvoda specijalna postrojenja, te se mogu razlikovati postrojenja za cinčanje žice, čelika u trakama, limova, cijevi i posuda, zatim postrojenja za cinčanje po narudžbama i postrojenja za cinčanje specijalnim postupcima.

**Cinčanje žice** se izvodi kontinuirano tako da se istovremeno nekoliko pogodno pripremljenih žica odmotava s jednog bubnja, vodi kroz rastaljeni cink i nakon dovoljnog ohladienja na zraku ili u vodi namotava na drugi bubanj. Prema tome kolika je potrebna debljina sloja na žici, na njoj se bilo ostavlja sav cink koji je ponijela kad je izašla iz kupelji, bilo se više ili manje cinka skida time što se vodi kroz azbest, pluto i sl. Na sličan način se obavlja i *cinčanje čelika u trakama*. Traka izlazi iz kupelji između dva valjka koji održavaju čistoću površine rastaljenog cinka na tom mjestu. Pri *cinčanju limova* može se primijeniti suhi ili mokri postupak; suhim postupkom lakše je ispuniti strože uvjete u pogledu mogućnosti deformacije pocićanog lima bez oštećenja prevlake. Limovi se na jednoj strani kade okomito utiskuju u kupelj i nakon određenog vremena, koje zavisi od debljine lima, na drugoj se strani kade opet izvlače, danas redovito mehanički. Postoje i strojevi koji cijelu operaciju izvode mehanički. Čelične cijevi se nakon pripreme bilo s bočne strane kade kotrljanjem ubacuju ili s čeone strane po dužini utiskuju kroz sloj taljiva u rastaljeni cink i nakon određenog vremena se pojedinačno po dužini izvlače iz kupelji, pri čemu se suvišni cink sa vanjske strane skida azbestnim kalibrom ili duvanjem komprimiranog zraka. Onda se po pravilu i s unutarnje strane uklanja suvišni cink produvavanjem pare. I te se sve operacije kod veće produkcije izvode mehanički. Cijevi većeg promjera (npr. > 3") uronjavaju se u kupelj pomoću mosne dizalice i isto tako se iz nje izvlače nakon određenog vremena, koje zavisi od debljine zida cijevi. **Cinčanje posuda** se u Evropi po pravilu još obavlja ručno, jer strojevi, koji moraju biti strogo prilagođeni predmetu koji se cinča, mogu biti ekonomični samo kad se cinka vrlo velik broj jednakih predmeta. Pri ručnom cinčanju jedan radnik posude pojedinačno s pomoću klješta uronjava u rastaljeni cink; drugi radnik ih svojim klještimima prima i polako izvlači iz kupelji, pazeći pri tom da na posudi ostaje jednoličan, čist i neprekinut sloj cinka.

**Cinčanje po narudžbi** može se odnositi na predmete najraznovrsnijeg oblika i veličine, od vijke ili podložne pločice do rešetkastog stupa električnog voda visokog napona ili teškog brodskog lima. Razumljivo je da cinčanje tako različitih predmeta zahtijeva vrlo različite postupke i veliku elastičnost pogona. Normalne kade za cinčanje po narudžbi duge su do 8 m, ali za specijalne svrhe ima i kada duljine do 20 m i/ili dubine do 9 m.

**Specijalni postupci cinčanja uronjavanjem.** Kao primjeri specijalnih postupaka za cinčanje čeličnih traka mogu služiti postupci Sendzimir i Cook-Norteman. **Postupak Sendzimir** razlikuje se od svih drugih postupaka cinčanja time što se za pripremu površine ne upotrebljava ni kiselina ni taljivo. Hladno valjana nežarena traka prolazi kroz zatvoreni prostor, i to za redom najprije kroz grijanu zonu oksidacije (gdje se uklanjuju ostaci ulja i masti), pa kroz zonu redukcije, gdje se na pogodnoj temperaturi mekno žari i istovremeno i kovarina krekovanjem amonijakom reducira, i konačno kroz zonu u kojoj se lim hlađi i iz koje na temperaturi 500 °C ide u kupelj rastaljenog cinka, a da pri tom ne dolazi u doticaj sa zrakom. Cink se održava u rastaljenom stanju na temperaturi od 450 °C toplinom koju prima od lima. **Postupak Cok-Norteman** je kontinuirani suhi postupak cinčanja pri kojemu se čelična traka u prolazu podvrgava ovim postupcima (jedan put ili više puta, već prema mjesnim prilikama i stanju površine): odmašćivanju, močenju kiselinom, četkanju, elektrolitskom močenju, isplakivanju, a onda prolazi kroz vodenu otopinu taljiva pa kroz sušaru i konačno u kupelj rastaljenog cinka. Po izlasku iz kupelji

može se u oba postupka traka namotati ili razrezati u ploče. Maksimalni učin postrojenja po postupku Sendzimir iznosi 3–20 t/h, po postupku Cook-Norteman do 50 t/h. Danas se u USA 80–90% uronjavanjem pocićanog lima proizvodi u kontinuiranim postrojenjima.

U postupku *Crapo*, koji se upotrebljava za cinčanje žice, ova se prije uobičajene pripreme vodi kroz rastaljeni cijanid; površina se time nitrira te na njoj sloj cinka mnogo bolje drži.

Tablica 2  
JAKOST SLOJA CINKA PRI RAZLIČITIM POSTUPCIMA CINČANJA

Postupak cinčanja	Količina cinka g/m <sup>2</sup>	Debljina sloja μm
Suhoo cinčanje	150–300	20–40
Mokro cinčanje	300–600	40–80
Cinčanje žice	50–300	10–40
Cinčanje šupljih tijela, aparata	400–1000	50–128
Cinčanje željeznih profila	300–800	40–100

Debljina sloja cinka koja se postiže na čeliku zavisi od postupka cinčanja i od njegove provedbe; u tabl. 2 navedene su granice unutar kojih se redovito kreće.

**Elektrolitsko (galvansko) cinčanje** upotrebljava se prvenstveno za male predmete masovne proizvodnje (u industriji metalne robe, elektrotehnici itd.), jer je dobivanje jednoličnih slojeva cinka na velikim površinama po tom postupku spojeno s velikim tehničkim teškoćama i nije ekonomično. Elektrolitski dobivene prevlake, u praksi prvenstveno na željezu i čeliku, jednolične su i sjajne, dobro prianjaju uz podlogu i mogu se bez pucanja deformirati jer se između njih i nepromijenjene podloge ne stvaraju tvrdi i krti meduslojevi kao pri cinčanju uronjavanjem u rastaljeni cink. Prednost može biti i to što se predmeti ne podvrgavaju povišenim temperaturama, što se manje rupe i bušotine ne mogu začepiti cinkom i što se debljina sloja može u svakom pojedinom slučaju prilagoditi njegovoj svrsi. Uz istu debljinu sloja nema u pogledu otpornosti prema koroziji razlike između zaštitnih slojeva dobivenih elektrolitski i uronjavanjem u rastaljeni cink.

Predmeti koje treba elektrolitski cinčati moraju se prije toga dekapirati (osloboditi rde i kovarine) močenjem u kiselinama ili elektrolitski i očistiti od masnoća, prljavštine i ostataka sredstava za poliranje organskim otapalima, alkalnim otopinama na povišenoj temperaturi i elektrolitski. Pri elektrolitskom dekapiranju i čišćenju u alkalnim otopinama plin koji se razvija na predmetu mehanički uklanja i posljednje tragove nečistoća; napon je pri tom 3–4 V, gustoća struje 3–4 A/dm<sup>2</sup>. Predmeti se mogu učiniti anodom ili katodom; pri katodnom čišćenju razvija se više plina (vodika), pa je čišćenje brže i zahtijeva manji napon, ali se vodik može spojiti na površini predmeta s metalom i učiniti ga krtim; kad to treba izbjegavati, upotrebljava se anodno čišćenje (kisikom). Nakon čišćenja se predmeti moraju dobro oprati vodom; obično se poslije toga zamoče u razrijedenu kiselinu i ponovo operu vodom.

Ako treba proizvesti sjajnu prevlaku, predmeti se još prije dekapiranja i čišćenja moraju brusiti i polariti ili četkati.

Cink se može elektrolitski izlučiti iz alkalnog ili iz kiselog elektrolita. *Alkalni elektroliti* su gotovo isključivo cijanidni; sastoje se od soli cinka (cijanida, sulfata), natrijum-hidroksida i natrijum-karbonata. Najviše upotrebljavani *kiseli elektroliti* su otopine cink-sulfata s različitim dodacima (natrijum-sulfatom, aluminijum-sulfatom, bornom kiselinom i dr.), koje proizvodači ponekad nastoje držati u tajnosti. Prednost je kiselih elektrolita da su jeftini u nabavci i u pogonu; proizvode se od jeftinih soli, rade sa 100%-nim iskorištenjem struje i zahtijevaju niski napon za izlučivanje cinka. Dalja im je prednost da ne izazivaju krtost metala uslijed razvijanja vodika, ali im je velik nedostatak što imaju malu sposobnost »rasipavanja struje« (izjednačivanja), tj. na površinama zamršena oblika cink se iz njih ne izlučuje svagdje podjednako, nego više na izbočenim nego na udubljenim mjestima. (Iznimku čini kiseli fluoroboratni elektrolit, koji tog nedostatka nema.) S alkalnim cijanidnim elektrolitima iskorištenje je struje ispod 100%, a naročito brzo opada s povišenjem gustoće struje. Neiskorištena struja troši se na rastvaranje vode; izlučeni vodik može uzrokovati krtost pocićanog materijala. Glavna je prednost

alkalnih cijanidnih elektrolita što uzrokuju jaku polarizaciju i uslijed toga dobro rasipavanje struje. Zbog toga se takvi elektroliti upotrebljavaju pri cinčanju zamršeno profiliranih predmeta, dok se za cinčanje predmeta jednostavnih oblika, kao što su vrpcе, limovi, žice itd., daje prednost jeftinijim kiselim elektrolitima.

**Postrojenja za elektrolitsko (galvansko) cinčanje** sastoje se od izvora istosmjerne struje niskog napona s pripadnim uredajima za mjerjenje i regulaciju, od kada ili drugih uredaja za samu elektrolizu i od posuda za ispiranje i za doradu pocićanih predmeta. Kao izvor istosmjerne struje danas služe većinom ispravljači. Veće kade za elektrolizu obično su od čeličnog lima, podstavljeni tvrdom gumom, manje mogu biti od kamenine za kisele, a od čeličnog lima s uloženim staklenim pločama za alkalne kupelje. Kad se primjenjuje visoka gustoća struje treba predvidjeti mogućnost pokretanja robe u kupelji ili miješanja elektrolita zrakom pod pritiskom. Elektrolit se stalno ili povremeno čisti filtracijom pogodnim filterima. Kisele elektrolite treba katkad malo zagrijati, za cijanidne treba predvidjeti mogućnost hlađenja. Anode su ili od što čišćeg cinka (> 98,5% Zn) ili (za velike anodne gustoće struje) od običnog ili poniklanog čelika. Površina cinkovih anoda treba da je jednaka površini predmeta koji se cinčaju. Posude za ispiranje vodom su čelične, pokrite lakom protiv rđanja; za pranje alkalnim otopinama upotrebljavaju se posude od nezaštićenog čelika.

Predmeti koji se cinčaju u kadama unoše se u njih na stalcima spojenim s izvorom struje ili se žicom privežu na strujne tračnice položene preko kade. Sitni predmeti (kao vijci, matice, kuke, prsteni itd.) ne mogu se na taj način spojiti sa strujom, stoga se cinčaju u aparatima sa zvonolikom okretnom posudom ili u okretnim bubnjevima. Žice i trake vode se kontinuirano preko kotura kroz kupelje za dekapiranje, odmaščivanje, ispiranje, cinčanje i doradu i na kraju opet namotavaju. Za pripremu mogu se upotrijebiti manje posude (duljine 1,5–2 m), kade za cinčanje moraju biti vrlo duge, do 30 m. Limovi se većinom cinčaju uz pomoć poluautomatskih i automatskih strojeva, koji ih nakon uobičajene pripreme unose u kupelj i iz nje iznose na okvirima ili pričvršćene stezaljkama, i u kupelji ih pokreću radi miješanja elektrolita. I drugi predmeti koji se masovno proizvode cinčaju se u poluautomatskim i automatskim postrojenjima s kružnim kadama, putujućim zvonolikim posudama, bubnjevima i dr.

**Provedba elektrolitskog cinčanja.** Pri kiselom cinčanju katodna gustoća struje može biti 1–3 A/dm<sup>2</sup> kad elektrolit miruje, 1–10 A/dm<sup>2</sup> kad se pokreće; uz specijalne uvjete cinčanja žice i čeličnih traka gustoća struje može iznositi i do 250 A/dm<sup>2</sup>, u posebnim slučajevima čak do 400 A/dm<sup>2</sup>. U novije vrijeme upotrebljavaju se i kloridni elektroliti, koji imaju mali otpor i dopuštaju normalno gustoće struje do 100 A/dm<sup>2</sup>. Temperatura elektrolita drži se najbolje između 20 i 30 °C jer je onda rasipavanje struje najbolje. U USA upotrebljava se već dugo postupak Tainton za cinčanje žice, u kojem se elektrolit dobiva izluživanjem prženih ruda koncentriranom sumpornom kiselinom. Elektrolit se čisti slično kao za elektrolitsko dobivanje cinka. Upotrebljavaju se netopljive anode od olova sa 1% srebra, katodna gustoća struje iznosi 80–200 A/dm<sup>2</sup>.

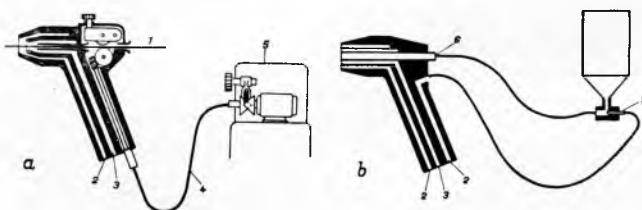
U alkalnim cijanidnim elektrolitima važno je da se održi određen odnos ukupne koncentracije cijanida i sadržaja metala; najbolji rezultati postižu se s koncentracijom natrijum-hidroksida 60–90 g/l. Sadržaj Zn(CN)<sub>2</sub> iznosi redovito ~ 750 g/l.

Gustoća struje normalno je 1–4 A/dm<sup>2</sup>, ponekad i više, ali, kako je već rečeno, s povišenjem gustoće struje jako opada njeno iskorištenje. Radi se redovito na sobnoj temperaturi, pa se kupelji, a naročito zvona i bubnjevi za cinčanje, moraju često hladiti. U USA razviti su amonijačni elektroliti koji su vrlo ekonomični jer se mogu praviti od malovrijednih ruda i ostataka dobivenih pri cinčanju uronjavanjem, a s njima se mogu upotrijebiti veće gustoće struje, 50–100 A/dm<sup>2</sup>.

Prevlake cinka velikog sjaja dobivaju se redovito iz cijanidnih elektrolita kojima se radi čišćenja od teških metala dodaju sulfidi, cinkov prah i dr., a različiti organski i anorganski spojevi kao »izazivači sjaja« (soli molibdena, nikla, volframa, kobalta, mangana, željeza i renijuma; glukoza, vanilin, furfural, cikloheksanon, benzaldehid, kumarin i dr.), uz upotrebu anoda od vrlo čistog

cinka. Sjajnost površine može se poboljšati i naknadnom kemijskom doradom; pocinčani predmeti se nakon temeljitog pranja umaću u pogodne otopine. Upotrebljavaju se razrijedene otopine dušične kiseline i otopine natrijum-dikromata i sumporne kiseline (postupak Cronak). Noviji je postupak kromatiranje (pasiviranje) pri kojem se kратkotrajnim uronjavanjem u jednu, dvije ili tri kupelji dobiva bezbojna, trajna i vrlo sjajna površina. Svim tim postupcima poviše se također (uslijed pasiviranja) otpornost površine prema koroziji, a time i trajnost sjaja.

**Cinčanje štrcanjem (metalizacija)** izvodi se s pomoću pištolja za prskanje (prskalice). U njemu se plamenom nastalim izgaranjem smjese kisika i acetilena, propana, vodika ili rasvjetnog plina rastali cinčana žica ili prah, koji se kontinuirano dovode; rastaljeni se cink iz pištolja izbacuje strujom zraka pod pritiskom kroz sapnicu i pri tom se rasprskava u sitne kapljice. Tako se može uz upotrebu žice rastaliti, rasprskati i baciti na predmet koji treba pomicati 8–25 kg/h cinka, uz upotrebu praha i više. Gubici cinka zavise od veličine površine koja se obraduje: iznose pri oprskavanju velikih površina ~ 20%, profila i čeličnih konstrukcija 40–50%. Upotrijebljena žica od Zn 99,5 ili Zn 99,99, ili smjese ovih kvaliteta, ima promjer 2–5 mm; cinkov prah treba da ima čestice mahom manje od 0,1 mm, metalnih onečišćenja najviše 0,01% i sadržaj kisika najviše 0,02%. Sl. 14 pokazuje kako se žica i prah kontinuirano dovode u pištolj. Kad rasprskane kapljice cinka



Sl. 14. Pištolji za metalizaciju cinkom. a sa žicom, b sa prahom. 1 žica, 2 dovod uzduha, 3 dovod goriva, 4 glibljiva osovina, 5 motor s regulatorom brzine žice, 6 dovod praha, 7 sapnica

udare na čvrstu površinu, one prelaze u čvrsto stanje, deformiraju se, među sobom se zavare i tvore suvišli sloj koji je dobro zakotvrljen na podlozi ako je ona čista i dovoljno hrapava. Čvrstoća kojom sloj prianja uz podlogu zavisi ne samo od stepena nego i od prirode hrapavosti; tako npr. sloj bolje prianja ako je površina ohrapavljena mlazom kremengog pijeska nego kad je za to upotrijebljeno mlaz čeličnog pijeska. Površina se može ohrapaviti i nagrizanjem kiselina-ma, skidanjem strugotine ili električki, postupkom sličnim električkom zavarivanju. Kako se na rubu mlaza cinkove kapljice na svojoj površini zrakom oksidiraju, konačni sloj cinka nije homogen i neprekinut, nego je protkan proslojcima oksida i porama. Stoga i zaštita koju taj sloj pruža nije apsolutna; već prema utjecajima od kojih treba da štiti čelik, moraju se nanijeti tanji ili deblji slojevi. Tako sloj koji treba da traje 10–20 godina mora imati debljinu 0,08–0,13 mm ako je izložen seoskom zraku, 0,15–0,20 mm ako je izložen gradskom zraku, 0,25–0,30 mm ako je izložen slatkoj vodi, 0,36–0,50 mm ako je izložen morskoj vodi. Tanji se sloj može nanijeti ako se sloj cinka pokrije organskim premazom, za koji taj sloj svojom poroznošću predstavlja odličnu podlogu.

Cinčanje štrcanjem upotrebljava se najviše kao zaštita protiv atmosferske korozije, naročito velikih čeličnih konstrukcija (čeličnih skeletnih građevina, dalekovodnih stupova), nadalje za zaštitu ustanava, rudarskih postrojenja, brodskih trupova, nadgrađa i pregrada, tankova, sidara itd. Osim cinka štrcanjem su prigodice nanijeti i slojevi različitih cinkovih legura i aluminijuma.

**Serardiziranje** je postupak cinčanja pri kojemu se predmeti od željeza ili čelika u doticaju sa cinkovim prahom zagrijavaju na 370–550 °C; uslijed difuzije cinka kroz površinu predmeta nastaje na njoj sloj legure željeza i cinka. Predmeti od čelika pripremaju se močenjem u kiselini, predmeti od ljevenog željeza pored toga i čišćenjem mlazom pijeska. Tako pripremljeni predmeti ulažu se u babanj zajedno s cinkovim prahom, koji se obično pomiješa s pijeskom. Babanj se onda umetne u peć i u njoj grijije uz stalno ili povremeno okretanje. Da bi grijanje bilo jednolično, babanj nema promjer veći od 600 mm; hermetički je zatvoren poklopcom

da ne bi nastali gubici cinka oksidacijom. Grijanje obično traje 1–5 sati, na temperaturi 370–400 °C, a zavisi i od kvaliteta cinkovog praha. Ista se debljina sloja može dobiti ili povišenjem temperature ili produženjem boravka u peći niže temperature. Po isteku potrebnog vremena babanj se izvadi iz peći i otvoru nakon što se ohladio. Serardizirani predmeti odvoje se od cinkova praha prosijavanjem. Za manju produciju umjesto bubenjeva mogu se upotrijebiti zvonoliki aparati po obliku slični onima koji se upotrebljavaju pri elektrolitskom cinčanju.

Serardiziranje je pogodno naročito za male predmete koji se proizvode masovno, npr. čavle, vijke, matice, podložne pločice, ručke, kvake, ventile, lance, okove za prozore i vrata itd. Sloj dobiven serardiziranjem nije osobito otporan prema jačim korozivnim utjecajima, ali on predstavlja odličnu podlogu za zaštitne premaze.

**Hladno cinčanje.** Tako se često naziva (ne sasvim pravilno) zaštitu metalnih predmeta organskim premazima sa cinkovim prahom kao pigmentom. Zaštitno djelovanje cinkove prahove kao pigmenta osniva se ispočetka, dok je namaz svjež, u elektrokemijskom djelovanju cinka kao anode u članku sa zaštićenim metalom kao katodom; kad vezno sredstvo premaza otvrđne, pigment djeluje kao pregrada koja veže korozivni agens i mehanički mu zakrčuje put k metalnoj površini. Cink i cink-oksid, koji se redovito nalazi u pigmentu, s masnim kiselinama u vezivu daju cinkove sapune, koji pri hidrolizi djeluju kao anodni inhibitori. Tim djelovanjima mnogo pogoduje velika finoča cinkova praha koja se može postići modernim postupcima separacije. Najmanje čestice takvog praha imaju veličinu 0,002 mm, metalnog cinka sadrže 95–97%, ukupnog cinka preko 99%. Razlika je cink vezan u cink-oksidu.

Pigmenti na bazi čistog cinka zahtijevaju posebna veziva, kao plasticirani polistiren, klorkaučuk i dr., smjese cinkova praha i cink-oksida (i često još drugih pigmenta) mogu se upotrijebiti s vezivima ubočajenim za premaze s drugim pigmentima. Osim organskih veziva upotrebljavaju se i anorganska (alkalijski silikati), koja se mogu nanositi na mokre površine, i veziva za antikorozivne namaze otporne prema povišenim temperaturama (siliconske smole ili esteri titanske kiseline). Podlogu namaza s cinkovim pigmentima treba mlazom pjeska ili na drugi način potpuno očistiti; ubočajenim sredstvima za odmašćivanje treba ukloniti ostatke masnoća i nečistoća.

#### SVJETSKA PROIZVODNJA CINKA

Svjetska proizvodnja primarnog cinka u 1962 po zemljama proizvodnje prikazana je u tabl. 3.

T a b l i c a 3  
SVJETSKA PROIZVODNJA PRIMARNOG CINKA 1962, u Mt

Argentina	17,4	Koreja (sjev.)	60,0
Australija	170,6	Meksiko	59,9
Austrrija	11,9	Nizozemska	37,0
Belgija <sup>1,2</sup>	206,2	Norveška	44,2
Bugarska	51,7	Peru	32,8
Canada	254,2	Poljska <sup>1 2 3 4</sup>	181,3
Kina	90,0	Španija	61,2
Kongo (Leopoldville)	56,0	SSR	465,0
Čehoslovačka	30,0	Velika Britanija	98,8
Francuska <sup>1</sup>	164,2	USA	797,8
Njemačka DDR	5,0	Jugoslavija <sup>a</sup>	39,3
Njemačka BRD	129,8	Zambija	40,4
Madarska	1,5		
Italija	77,7	SVIJET	2 760
Japan	239,6	(bez Kine, ČSSR, DDR, Sjев. Koreje, SSSR i Rumunije)	

<sup>1</sup> Uključivši sekundarni cink

<sup>2</sup> Uključivši legure

<sup>3</sup> Uključivši cinkov prah

<sup>4</sup> Uključivši pretaljeni cink

U početku ovog stoljeća ukupna proizvodnja cinka iznosila je (1904) 615 Mt; od toga je preko polovice proizvedeno u Belgiji, Rajnskoj oblasti i Šleziji, a skoro tri četvrtine u Evropi (Njemačka 31%, Belgija 22%, Vel. Britanija 7,5%, Francuska i Španija zajedno 7,8%, Rusija (Poljska) 1,7%, Austro-Ugarska i Italija zajedno 7,8%). Amerika (USA) sudjelovala je tada u svjetskoj proizvodnji sa 26%. Do 1926 svjetska proizvodnja cinka se podvostručila, a god. 1942, nakon nepunih 40 godina, bila je tri puta veća (1830 Mt). Amerika (USA, Meksiko i Kanada) i Evropa (bez SSSR) sudjelovale su u toj proizvodnji podjednakim postocima (42%

odn. 45%), ali je udio ranijih glavnih proizvoda (Belgije, Njemačke i Poljske) pao na 30%. Ostatak od 13% dijelili su uglavnom Japan, Australija i SSSR, koje su, kako se vidi iz tabl. 1, danas dostigle ili pretekle sve proizvođače osim Amerike, te zajedno proizvode oko 32% od ukupne proizvodnje, koja se prema predratnoj podvostručila. Može se očekivati da će udio Australije, koja posjeduje najveće rezerve cinkove rude na svijetu, i dalje rasti. Proizvodnja USA rasla je od početka stoljeća u prosjeku istim tempom kao svjetska, njen udio u ukupnoj proizvodnji bio je i 1962 oko 25%, ali su se u Americi pojavili i drugi proizvođači.

Pored primarnog cinka neke zemlje proizvode i velike količine sekundarnog iz različnih otpadaka i starog metala. Tako je proizvela Savezna republika Njemačka 26,2 Mt sekundarnog cinka u 1949., a 16,2 Mt u 1957.

Proizvodnja cinkova praha predstavlja mali postotak ukupne proizvodnje, npr. u SR Njemačkoj (1957) 4%.

Cijena cinka (basic Prime Western grade) u USA bila je 1964 13 e/lb.

#### PROIZVODNJA CINKA U JUGOSLAVIJI

Cink se u Jugoslaviji proizvodi u dva poduzeća: u Cinkarni Celje i u tvornici »Zorka«, Šabac. Koncem prošlog stoljeća predrivalo je nekoliko malih poduzeća cinkovu rudu iz nalazišta u Kranjskoj i Hrvatskoj, dok se ova nisu iscrplala. Tako je talionica cinka kraj Ivanača u Hrvatskom Zagorju od 1880 do 1883 proizvela svega 2136 t cinka; talionica u Zagorju kraj Zidanog Mosta proizvela je u godinama 1880–1896 do 1500 t godišnje, onda je produkcija opala, pa je poduzeće prestalo s radom u god. 1906. Prije toga radilo je i jedno malo poduzeće i u Šent Janžu na Dolenjskom.

**Cinkarna Celje**, osnovana 1873., radi po pirometalurškom postupku. Ruda se prži u pet etažnih peći tipa Wedge; iz pržnih plinova proizvodi se sumporna kiselina po toranjском postupku Petersen i po kontaktnom postupku. Retortne peći su »rajnskog« tipa; ima ih 12, sa 204 retorte raspoređene u tri etaže i grijane generatorskim plinom proizvedenim iz lignita. Peći imaju regenerativno loženje. Sirovi cink se rafinira u plamenim pećima; za proizvodnju finog cinka postoje dvije male destilacijske peći. Na jednom težem duo-stanu za valjanje dobivaju se polufabrikati zvani platine, koji se u dva dalja duo-stana u paketima izvaljavaju u lim. U posebnim odjeljenjima se proizvode ploče za cinkografiju, pneumatskom separacijom kvalitetno poboljšan cinkov prah i sve vrste cinkova bjelila (v. *Cinkovi spojevi*).

U toku je rekonstrukcija talionice cinka. Mijenja se tehnološki postupak prženja, te se grade dva reaktora za prženje pelitiziranog koncentrata u fluidiziranom sloju po postupku Over-pelt, koji daje odmah aglomerirani prženac pogodan za redukciju u ležećim retortama. Istovremeno se rekonstruiraju destilacijske peći tako da će imati 256 retorti poredanih u četiri etaže. Predviđa se i upotreba retorti većeg volumena. Tom rekonstrukcijom povećat će se kapacitet talionice na 30 kt sirovog cinka godišnje.

Proizvodnja cinka u Cinkarni Celje kretala se ovako:

Godina	1901/10	1931/40	1941	1951/60	1962	1964
Prosječna proizvodnja	2 931 t	4 296 t	5 060 t	15 517 t	20 232 t	25 290 t

**Poduzeće »Zorka«, Šabac** proradio je god. 1955.; ono proizvodi cink i kadmijum po hidrometalurškom postupku. U peći tipa Trail, kapaciteta 150 t prženca na dan, cinkov koncentrat se prži u lebdećem stanju pošto je osušen u donjem dijelu peći, konstruiranom kao etažna peć, i samljeven u Hardingovu kugličnom mlinu. Pržni plinovi služe za proizvodnju sumporne kiseline po Petersenu. Lug dobiven izluživanjem prženca iscrpenim elektrolitom filtrira se s pomoću Burt-filtra. U odjeljenju za elektrolizu nalaze se dvije grupe sa 12 redova po 7 celija obloženih olovom. Istosmjerna struja dobiva se živinim ispravljačima. Jačina struje je 9000 A, napon među elektrodama 3,6 V, gustoća struje 390 A/m<sup>2</sup>. Elektrolit se hlađi izvan celije u tornju koji je obložen opekom

otpornom prema kiselini i djelomice olovnim limom. Kadmijum se dobiva iz mulja od prečišćavanja u lužionici. On sadrži ~ 7% Cd.

Proizvodnja elektrolize u Šapcu kretala se ovako:

Godina	1955	1956	1958	1960	1962	1964
Proizvodnja	243	6 049	13 592	16 239	19 072	19 222

Ukupna proizvodnja cinka u Jugoslaviji bila je u 1964., prema tome, 44 512 t, prema 4918 t u 1939. God. 1965 ukupna je proizvodnja iznosila 46 065 t.

#### POTROŠNJA CINKA

O različitim oblicima primjene cinka bilo je govora u uvodu i u nastavku ovog članka. Opseg te primjene zavisi od odnosa cijena cinka i drugih obojenih metala (naročito bakra), a također od tradicije. Zanimljivi su u tom pogledu podaci o raspodjeli primjene u nekoliko industrijskih zemalja (tabl. 4), mada je upoređenje u

Tablica 4  
RASPODJELA POTROŠNJE CINKA U NEKIM INDUSTRIJSKIM ZEMLJAMA  
(u postocima)

Sjedinjene države Amerike (primarni i sekundarni cink)	Francuska (primarni cink)
Lurege cinka	Lim
za brizgani lijev	39,3
za presovanje	1,1
za lijevanje ostalo	0,2
Cinčanje	38,9
Proizvodi od mesinga	12,2
Lim	4,3
Cinkovo bjelilo	2,2
Ostalo	1,8
	100,0
Velika Britanija (primarni cink)	Savezna republika Njemačka (primarni i sekundarni cink)
Cinčanje	Lim
Proizvodi od mesinga	22,6
Brizgani lijev	18,8
Lim	9,6
Cinkovo bjelilo	6,4
Ostalo	0,8
	100,0

izvjesnoj mjeri otežano time što statistike različitih zemalja ne obuhvataju iste vrste cinka i raspodjelu potrošnje vrše na različit način.

LIT.: *M. Liebig*, Zinc und Cadmium, Leipzig 1913. — *H. O. Hofman*, Metallurgy of zinc and cadmium, New York 1922. — *W. Holtermann*, Der Zinkdestillationsprozeß, Halle 1927. — *O. C. Ralston, G. Eger*, Zinkelektrolyse und naßmetallurgische Zinkverfahren, Halle 1928. — *A. Burckhardt*, Technologie der Zinklegierungen, Berlin 1940. — *W. R. Ingalls*, Pyrometallurgy of zinc, u djelu: *D. M. Liddell*, Handbook of nonferrous metallurgy, vol. 2, New York 1945. — *Ф. М. Лоскутов*, Металлургия цинка, Москва 1945. — *St. Robson*, Refining of zinc, u djelu: *The Institution of Mining and Metallurgy*, The refining of nonferrous metals, London 1950. — *Zinc Development Association*, Zinc and spelter, London 1950. — *H. Bablik*, Galvanizing, London 1950. — *E. R. Thewes*, Schmelztechnische Verarbeitung von Altzink, Abfällen und Rückständen, Berlin 1952. — *V. Tafel*, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 2, Leipzig 1953. — *G. Björling*, Elektrothermische Verarbeitung von Zinkerzen u djelu: *G. Eger*, Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. IV, Leipzig 1956. — *C. H. Mathewson*, Zinc. The science and technology of the metal, its alloys and compounds, New York 1959. — *K. Bayer, B. Trautmann*, Zink-Taschenbuch, Berlin 1959. — *H. Grothe*, Herausg., Lueger Lexikon der Hüttenkunde, Stuttgart 1963.

B. Marjanović J. Pipuš

**CINKOVI SPOJEVI.** Element cink (Zn, at. br. 30, at. tež. 65,37) pripada IIb grupi periodnog sistema, zajedno s kadmiјumom i živom, kojima je kemijski srođan. U Zemljinoj kori zastupljen je sa svega 0,004%, te po rasprostranjenosti zauzima među elementima 24. mjesto. Poznato je 13 izotopa cinka, od kojih se u prirodi pojavljuje 5 stabilnih, s masenim brojevima (u zagradama udio u atomskim procentima): 64 (18,6), 66 (27,8), 67 (4,1), 68 (18,6) i 70 (0,6).

Cink je amfoteran element: kao kation  $Zn^{2+}$  tvori *cinkove soli*, a kao anion  $ZnO_2^{2-}$  *cinkate*.  $Zn^{2+}$ -ion je bezbojan i ima ionski radijus 0,74 Å. U neutralnim i kiselim vodenim otopinama nalazi se u hidratiranom obliku. U alkalnim se otopinama taloži kao hidroksid koji se u višu lužine otapa stvarajući cinkat-ion  $ZnO_2^{2-}$ .