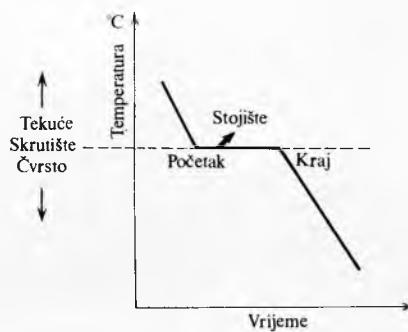


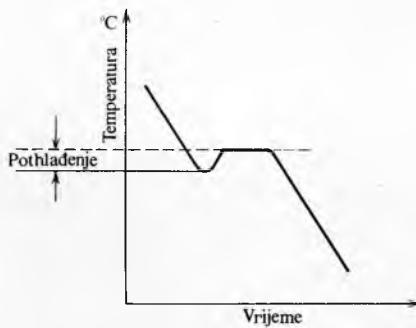
Sl. 46. Urđaj za termičku analizu. 1 električna peć, 2 posuda s talinom, 3 zaštitna cjevčica, 4 izolacijska cjevčica, 5 termoelement, 6 hladni priključak, 7 Dewarova posuda, 8 termometar, 9 galvanometar

dobije krivulja hlađenja metala, kao što je prikazano na sl. 47 za metal koji nema pretvorbe u čvrstom stanju.

Krivulja hlađenja sastoji se od tri dijela. Prvi dio koji strmo pada predočuje hlađenje taline na temperaturu tališta, odnosno skrutišta. Samo skrućivanje protječe tokom vremena koje je predočeno drugim, horizontalnim dijelom krivulje. Taj se dio krivulje naziva stojишtem. U tom se vremenu iz taline izljučuju kristali i pri tom se oslobođa toplina kristalizacije.

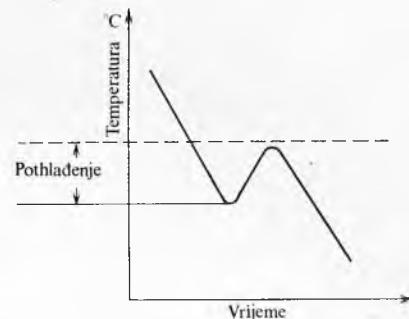


Sl. 47. Jednostavna krivulja hlađenja čistog metala



Sl. 48. Krivulja hlađenja s malim pothlađenjem.
Temperatura se ponovno digne do stojišta

Kad se iz taline iskristalizira posljednji kristal, skrućeni se metal hlađi na temperaturu okoliša, što je predočeno trećim dijelom krivulje hlađenja. U vrlo čistim talinama, ili ako talina potpuno miruje, te kad je mala masa koja se ohlađuje, događa se da atomi pravovremeno ne stvaraju začetke. Tada temperatura tekuće faze postaje niža od temperature skrućivanja, tj. talina je pothlađena. Ako se talina samo malo potrese, nastaje kristalizacija, pa se iznenada stvori tolika količina latentne topline da temperatura poraste na pravo talište, a dalja kristalizacija protjeće prema sl. 48. Pothlađenje taline prikazano je na sl. 48 odstupanjem krivulje na početku stojišta. Kad je vrlo mala masa taline i kad je snažno hlađenje, može doći do veoma izraženog pothlađenja (sl. 49), pa raspoloživa latentna toplina nije dovoljna za podizanje temperature taline iznad



Sl. 49. Krivulja hlađenja sa snažnim pothlađenjem.
Temperatura više ne može doseći stojište

ravnotežne temperature skrućivanja. Tada krivulja hlađenja ne daje pouzdane podatke o talištu. Termička analiza može se provoditi i u suprotnom smislu, tj. zagrijavanjem čvrstog metala. Brižljivo izvedeni pokusi pokazali su da tako određeno talište i skrutište određenog metala leže na istoj temperaturi, ali pri neravnotežnom zagrijavanju, odnosno hlađenju mogu nastati razlike između obiju vrijednosti (histereza).

LIT.: M. Hansen, K. Anderko, Constitution of binary alloys. McGraw-Hill, New York 1958. — W. Kleber, Einführung in die Kristallographie. VEB Verlag Technik, Berlin 1961. — L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung. Chemie Verlag, Darmstadt 1966. — A. Prince, Alloy phase equilibria. Elsevier, Amsterdam 1966. — H. Schumann, Metallographie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970. — L. Kaufmann, H. Bernstein, Computer calculation of phase diagrams. Academic Press, New York-London 1970. — J. P. Verhoeven, Fundamentals of physical metallurgy. John Wiley and Sons, New York 1975.

I. Kovovinc

METALURGIJA, dobivanje metala iz ruda, a obuhvaća i njihovu dalju preradbu, obično do poluproizvoda kao što su limovi, ingoti, blokovi, različiti profili, žice i sl. U svjetskoj proizvodnji metalurgija je prema vrijednosti proizvoda odmah iza poljoprivrede. Danas se u industriji upotrebljavaju skoro svi metali u više od tisuću legura. Današnju civilizaciju nije moguće zamisliti bez upotrebe metala.

Metalurgija se može razvrstati na teorijsku, ekstraktivnu i prerađivačku metalurgiju. Teorijska metalurgija proučava kristalnu strukturu metala, svojstva metala uvjetovana njihovom strukturom, i fazne dijagrame. Ona se u mnogome preklapa s metalografijom (v. Metalografija). Ekstraktivna metalurgija bavi se ekstrakcijom metala iz ruda i proizvodnjom blokova tehničkog ili rafiniranog metala kao konačnog proizvoda. Prerađivačka metalurgija bavi se preradbom metala u poluproizvode lijevanjem (v. Ljevarstvo, TE 7, str. 609), deformiranjem ili sinteriranjem, a osim toga obuhvaća i postupke za poboljšavanje svojstava poluproizvoda ili konačnih proizvoda kao što su termička i površinska obrada. U ovom je članku opisana ekstraktivna metalurgija, dok se o prerađivačkoj metalurgiji govori u člancima Plastična obrada metala i Termička obrada metala.

Značenje metala u povijesti čovječanstva izraženo je nazivima pretpovijesnih razdoblja, koja su nazvana prema metalima koji su tada upotrebljavani (brončano doba, željezno doba). Zamjena kamenoga, drvenoga i koštanog oruđa metalnim bitno je izmjenila način života, a prvi metal dobiven iz rude znači otkriće koje nije ništa manje utjecalo na razvoj od otkrića vatre.

U Evropi metali su se počeli upotrebljavati oko -3000. godine. Budući da je čovjek odmah upotrijebio metal kao oruđe, može se reći da su se i ekstraktivna i prerađivačka metalurgija razvijale istodobno. Prvi metali koje je čovjek upotrebljavao bili su samoniklo zlato i bakar. Zatim je otkrio broncu, željezo itd. U starom vijeku bilo je poznato osam metala: zlato, srebro, bakar, kositar, olovno, željezo, živa i antimон. Krajem XVIII stoljeća bilo je poznato 20, a krajem XIX stoljeća 50 metala. S razvojem tehniki razvijali su se i postupci dobivanja i preradbe metala. Dok je Evropa, a naročito srednja Evropa i Engleska, imala već u srednjem i na početku novog vijeka vrlo razvijenu metalurgiju, ona se u SAD i Australiji razvila tek sredinom XIX st., a u Japanu tek u XX stoljeću.

Na području današnje Jugoslavije vrlo su se rano počela iskorišćivati rудна nalazišta. U pretpovijesnom se razdoblju iskorišćivala npr. živa i olovo na Avali kod Beograda. Rimljani su na našem području tražili zlato i srebro, a dobivali bakar i olovo. Poznato je da su već ~ 600. godine postojale talionice i kovačnice željeza u sjeverozapadnoj Sloveniji. Srednjovjekovno rudarstvo i dobivanje obojenih metala bilo je razvijeno u Srbiji, kamo su pozvani iksusni saksanski rudari koji su otvorili brojne rudnike olova, srebra i zlata. Iz 1303. god. postoji i prvi pisani dokument o rudniku Trepča. Iz XIV st. postoje i dokumenti o talionicama (fužinama, gdje se dobivalo i preradivalo željezo) u Sloveniji. U Idriji je živa otkrivena oko 1490., a G. Agricola (pravo ime Georg Bauer, 1494–1555), u svojoj knjizi *De re metalica libri XII*, već u XVI st. piše o talionicama olova u Koruškoj. Talionica Mežica slavila je prije deset godina 300. godišnjicu postojanja. Godine 1875. počeo se u Celju dobaviti cink, a 1898. proizvoditi cinkov lim. Potkraj prošlog stoljeća bilo je više manjih talionica cinka u Hrvatskom zagoru, Zagorju kod Židanog mosta i Št. Januša u Dolenjskoj (Slovenija). Sedamdesetih godina prošlog stoljeća u Slovenskoj Bistrici počeo se taliti bakar, izradivati legure, profili, žica, čavli, kasnije i limovi i trake. Potkraj prošlog stoljeća počela je u Krupnju u Srbiji proizvodnja antimona, a talionica u Zajacu kod Krupnja, koja radi još i danas, osnovana je 1901. godine. U početku XX st. otkriven je bakar u istočnoj Srbiji i razvio se današnji rudarsko-talioničarski bazen Bor. U 1907. god. počela je u Mostama kod Ljubljane proizvodnja gline (Al₂O₃), ali je prvi aluminij proizveden tek 1937. god. u Lozovcu kod Šibenika. Između dva rata ponovno je proradiла talionica olova u Trepči. Potkraj prošlog stoljeća iz nekadašnjih talionica (fužina) u Sloveniji razvile su se željezare. Razvoj crne metalurgije u Hrvatskoj počinje sredinom, a na području Zenice potkraj prošlog stoljeća.

Općenito 3/4 elemenata na Zemlji jesu metali. Prema raširenosti metala u Zemljinoj kori na prvom je mjestu aluminij sa 8,23% (ako se ne uzme u obzir silicij kao polumetal), dok, npr., olovo, koji je vrlo važan metal, u Zemljinoj kori ima ~ 6500 puta manje od aluminija (v. *Kemijski elementi*, TE 7, str. 53).

Metali se svrstavaju u dvije velike grupe: *crni* ili željezni i *obojeni* ili neželjezni metali. Među crne metale ubrajaju se željezo sa svim legurama te mangan i krom kao elementi koji se u velikoj mjeri legiraju sa željezom, a svi ostali ubrajaju se među obojene metale. Zbog velike raznolikosti obojenih metala oni se dalje svrstavaju u grupe. Postoje dva kriterija za svrstavanje obojenih metala: na osnovi kemijskih i fizikalnih svojstava i na osnovi upotrebe u tehnicu.

Sirovine za dobivanje metala. Rude su glavna sirovina za dobivanje metala. Korisni sadržaj metala u rudi vrlo je različit, a minimalni, ekonomski iskoristiv sadržaj zavisan je od razvijanja tehnologije dobivanja i različan za različite metale. Tako npr. željezne rude sadrže čak 50...60% željeza, dok se molibden (ima ga samo ~0,01% u bakrenoj rudi) dobiva kao sporedni proizvod u metalurgiji bakra. Bakrena ruda sadrži samo ~0,000005% renija, a ipak se njegova proizvodnja ekonomski isplati.

Prema kemijskom sastavu rude se razvrstavaju na *samorodne*, u kojima su metalni elementi u čistom obliku: zlato, srebro, bakar i platina, *oksidne*, u kojima su metali u obliku oksida, karbonata, hidrata, silikata i ostalih spojeva koji sadrže kisik, i *sulfidne*, u kojima su metali vezani sa sumporom.

Ruda je prema svojoj strukturi nehomogena i sastoji se od minerala *glavnih osnovnih metala*, *minerala drugih osnovnih metala* (kompleksne rude, npr. olovo-cinkove, bakar-niklove i slične rude), *suputnika osnovnih metala* (zlato, srebro, selen i telur u bakrenim rudama; kadmij, indij i talij u cinkovim rudama; bizmut, srebro i zlato u olovnim rudama, itd.) i *rudne osnove* koja se naziva jalovinom, a sastoji se od kvarca, silikata, alumosilikata, vaspenceta itd. Iz ruda se nastoji dobiti što je moguće više svih metala koje one sadržavaju; npr. u metalurgiji olova kao sporedni proizvodi dobivaju se bizmut, srebro, zlato i po mogućnosti i neki rijetki metali.

Druge, sve važnije sirovine za dobivanje metala postaju tzv. *sekundarne sirovine*, kao što su otpaci, stari metalni proizvodi, troske, pepeli i sl. Preradba sortiranih metalnih otpadaka mnogo je jeftinija od proizvodnje primarnih metala. Nadalje, danas poznate zalihe ruda dovoljne su samo još za nekoliko desetljeća, pa će se zato u budućnosti sve više novog metala i legura dobivati iz otpadaka. Skoro trećina svjetske proizvodnje nekih obojenih metala već se dobiva iz otpadnih sirovina. Statistički podaci pokazuju da se u zapadnim zemljama u 1978. godini više od trećine bakra, 41% olova, 23% aluminija, 20% kositara, te 18% cinka dobilo iz otpadaka.

Postupci dobivanja i rafinacije metala. Dobivanje metala sastoji se od triju osnovnih faza: obogaćivanje mineralnih sirovina i priprema za dalju metaluršku preradbu, redukcija spojeva do metala te rafinacija sirova metala (sl. 1). Najpodesniji postupak dobivanja metala odabire se prema kemijskim i fizikalnim svojstvima metala i sirovina, potrebnoj čistoći metala, mogućnosti dobivanja sporednih proizvoda, zaštiti okoliša i utrošku energije.

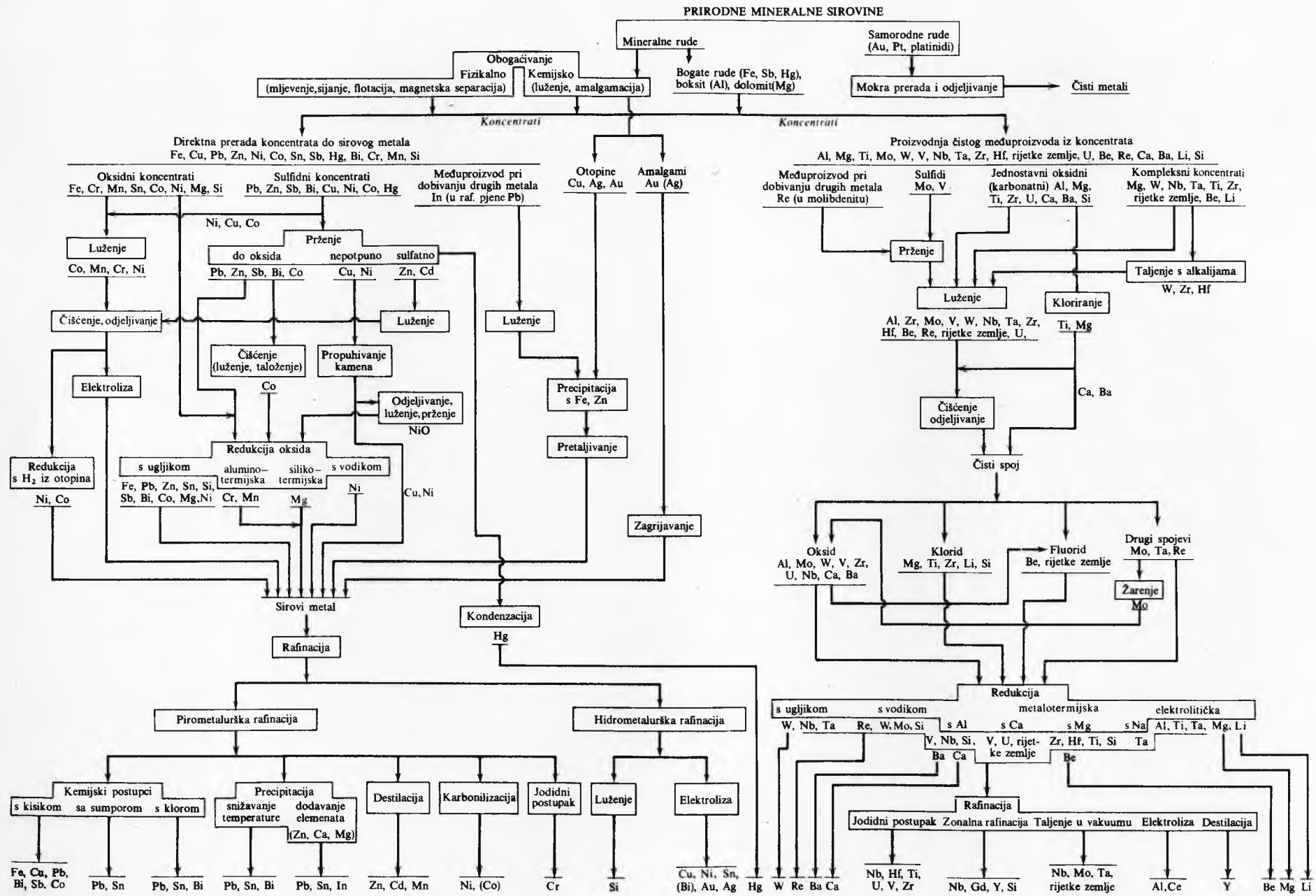
Mineralne sirovine mogu se *obogaćivati* u koncentrate fizički (mljevenje, sijanje, flotacija, magnetska separacija i sl.) ili kemijski (izluživanje, amalgamacija). Pod pripremom za dalju metaluršku preradbu podrazumejava se prženje sulfidnih ruda ili koncentrata te prženje karbonatnih ruda s namjerom da se prevedu u okside.

Za *redukciju* ruda ili koncentrata, tj. spojeva u njima koji su najčešće oksidi, a ponekad i halogenidi (kloridi, fluoridi), upotrebljavaju se kao reducensi ugljik (karbotermija), vodik ili metali kao što su aluminij, silicij, kalcij, natrij, magnezij (metaltermija), a može se upotrijebiti i električna struja (elektrotermičko dobivanje). Međutim, za metale koji su izrazito neplemeniti (aluminij, magnezij, titan, volfram, uran itd.) i koji su čvrsto vezani s drugim elementima u Zemljinoj kori (s kisikom, silicijem i sl.) ekonomičnije je i tehnološki lakše pripremiti iz rude čisti spoj, i taj spoj reducirati do čistog metala, nego reducirati rudu ili koncentrat pa zatim rafinirati sirova metal. Tada se primjenjuju kemijski postupci za preradbu ruda ili koncentrata (izluživanje kiselinama ili lužinama, taljenje s alkalijama i naknadno izluživanje vodom ili razrijedenjem kiselinama), a zatim se dobiveni spojevi čiste sublimacijom, destilacijom, kristalizacijom, precipitacijom, ionskom izmjenom ili ekstrakcijom. Za redukciju čistih spojeva do metala upotrebljavaju se isti postupci kao i za redukciju ruda i za redukciju koncentrata.

Za *rafinaciju* metala služe sljedeći postupci: kemijski postupci, kojima se dodavanjem reagensa (kisika ili oksidansa, sumpora, klora i klorida) nečistoće s njima vezuju u spoj, *precipitacija* ili likvacija, kojom se promjenom temperature, a ponekad i dodavanjem drugih metala snizuje granica otopanja nečistoća u osnovnom metalu, *destilacija*, koja se primjenjuje ako je vrelište nečistoća ili osnovnog metala niže od 1000 °C, i *elektrotermička rafinacija*.

Pojedini postupci triju opisanih faza u dobivanju čistih metala mogu se razvrstati na sljedeći način: *pirometalurški postupci* (ili suhi postupci), u kojima se pojedine faze dobivanja provode pri povisjenim temperaturama, npr. prženje, redukcija ugljikom, destilacija; *hidrometalurški postupci*, u kojima se radi s vodenim otopinama (izluživanje, izlučivanje metala iz otopina pomoću cementacije, plinske redukcije, ionske precipitacije, kristalizacije); *elektrometalurški postupci*, u kojima se za dobivanje i rafinaciju metala primjenjuje električna energija (elektrotermičko dobivanje, elektrološka rafinacija, taljenje u elektropećima). Takva podjela postupaka za dobivanje metala ima više historijsko značenje, jer uzima u obzir sredine u kojima procesi teku (peći s visokim temperaturama, vodene otopine) ili različite oblike energije. Do prije 100 godina za dobivanje i rafinaciju metala primjenjivala se samo pirometalurgija. Zato se i danas pod ekstraktivnom metalurgijom često podrazumijeva uglavnom pirometalurgija, jer su pirometalurški postupci još uvijek najvažniji. Tim se postupcima danas u svijetu dobiva sve željezo, 75% čelika, 80% bakra, 85% olova, 80% nikla, 40% cinka, skoro sav kositar, antimon i živa. Od tehnički važnih metala danas se hidrometalurškim i elektrometalurškim postupcima proizvodi jedino aluminij i veći dio magnezija i zlata.

Tabl. 1 daje pregled osnovnih podataka o proizvodnji tri-desetak tehnički najvažnijih metala. U tablici su navedeni glavni izvori metala (rude ili minerali), vrsta sirovine (s udjelom metala u koncentratu), kratak opis najvažnijeg postupka ekstrakcije metala iz sirovine i rafinacije sirovog metala s redoslijedom proizvodnih operacija te konačni rafinirani proizvod definirane čistoće. Posebno je naveden pregled proizvodnje i rafinacije metala u Jugoslaviji zajedno s glavnim rudnicima i proizvođačima (tabl. 2).



Tablica 1
SIROVINE, NAJČEŠĆI POSTUPCI EKSTRAKCIJE I RAFINACIJE VAŽNIJIH METALA

Metal	Najvažniji izvor. (ruda, mineral)	Ekstrakcija			Rafinacija	
		Sirovina	Najvažniji postupak	Proizvod ¹	Najvažniji postupak	Proizvod
Aluminij, Al	Boksiti (hidrargilit i bemit)	Boksit	Luženje sa NaOH (Bayerov postupak), izdvajanje čistog Al_2O_3 (glinica) i elektrolitička redukcija u krjolitu	Tehnički aluminij (99,5% Al)	Elektroliza u elektrolitlu rastaljenih halogenida	Vrlo čisti aluminij za specijalne svrhe
Antimon, Sb	Sulfidna ruda (stibnit)	Koncentrat ili ruda sa > 25% Sb	Prženje do Sb_2O_3 ili Sb_2O_4 i redukcija ugljikom	Sirovi antimon (90...98% Sb)	a) Pirometalurška rafinacija b) Elektrolitička, kemijska rafinacija, zonalno taljenje	Rafinirani antimon (99,5% Sb) Antimon za poluvodiče (99,999% Sb)
Bakar, Cu	Sulfidne rude (halkopirit)	Koncentrat (> 20% Cu)	Dijelomično prženje, taljenje do bakrenog kamena i konvertiranje	Sirovi bakar (98...99% Cu)	Pirometalurška i elektrolitička rafinacija	Elektrolitički bakar (> 99,95% Cu)
Berilij, Be	Oksidna ruda (beril)	Koncentrat (10...12% BeO)	Kemijska ekstrakcija čistog BeO i elektrolitička redukcija BeCl_2 ili magnezotermijska redukcija BeF_2	Tehnički berilij	Vakuumska destilacija i zonalno taljenje	Vrlo čisti berilij za nuklearnu tehniku
Bizmut, Bi	Kompleksne rude drugih metala (Cu, Pb)	Bizmutova pjena (3...5% Bi) pri rafinaciji olova	Legiranje sa Mg i Ca u legure slabo topljive u olovu, uklanjanje Mg i Ca reakcijom s olovo-kloridom, odvajanje olova kloriranjem	Sirovi bizmut	Rafinacija klorom	Rafinirani bizmut (99,99% Bi)
Cerij, Ce	Monacit	Monacitni pjesak	Luženje vrućom koncentriranom H_2SO_4 , dobivanje oksida, elektrolitička redukcija rastaljenog klorida	Metal sa ~ 52% Ce (sadrži i druge lantanide)	Za dobivanje čistih metala te grupe potrebno je prije redukcije razdvojiti njihove okside	
Cink, Zn	Sulfidne cink-olovne rude	Koncentrat (> 55% Zn), cink-olovni koncentrat	a) Sulfatizacijsko prženje, luženje sa H_2SO_4 , elektroliza sulfatne otopine b) Prženje, redukcija u jamskoj peći (zajedno s olovom)	Elektrolitički cink, >99,95% Zn Sirovi cink (98% Zn)	Destilacija	Rafinirani cink (99,99% Zn)
Cirkonij, Zr	Oksidna ruda (cirkon)	Koncentrat	Dobivanje tetraklorida, razdvajanje cirkonija od hafnija, redukcija magnezijem ili natrijem	Sirovi metal (99% Zr)	a) Jodidni postupak b) Elektroliza	Rafinirani cirkonij (99,8% Zr) Rafinirani cirkonij
Germanij, Ge	Rude koje sadrže germanit ili renierit	Koncentrati bakra i olova iz navedenih ruda	Oksidacijsko prženje i otapanje, prevodenje GeCl_4 u GeO_2 , redukcija oksida vodikom	Sirovi metal	Zonalno taljenje	Germanij za poluvodiče
Indij, In	Cinkove i olovne rude koje sadrže indij	Meduproizvodi u prerađbi cinka i olova	Luženje, cementacija cinkom iz sulfatnih otopina	Sirovi indij (96...99% In)	a) Različiti kemijski postupci b) Višestruka elektroliza	Rafinirani indij (99,99% In) Indij za poluvodiče (99,999% In)
Iridij, Ir	Bakrene i niklove rude koje sadrže platinске metale	Anodni mulj pri elektrolitičkoj rafinaciji bakra i nikla	Luženje zlatotopkom, kemijsko razdvajanje Rh, Os, Ru, Ir, izdvajanje $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ i žarenje u vodiku	Čisti iridij		
Kadmij, Cd	Olovo-cinkove rude koje sadrže kadmij	Bakar-kadmijev mulj pri proizvodnji cinka	Luženje u H_2SO_4 , cementacija cinkom, elektroliza ili destilacija	Sirovi kadmij	a) Zonalno taljenje b) Elektroliza	Rafinirani kadmij (99,999% Cd)
Kobalt, Co	Kobaltove ili bakar-kobaltove rude	Koncentrat	Taljenje u električnim pećima, luženje, čišćenje otopine, cementacija, redukcija u električnim pećima ili elektrolizom	Tehnički kobalt (99,0...99,5% Co)	Priprava vrlo čistog oksida ili oksalata kobalta, redukcija vodikom	Vrlo čisti kobalt (> 99,9% Co)
Kositar, Sn	Oksidna ruda (kasiterit)	Koncentrat (30...60% Sn)	Pročišćivanje koncentrata prženjem i luženjem sa HCl, reduksijsko taljenje	Sirovi kositar (98% Sn)	a) Pirometalurška rafinacija b) Elektrolitička rafinacija	Rafinirani kositar (> 99,8% Sn) Elektrolitički kositar (> 99,9% Sn)
Krom, Cr	Kromova ruda (kromit)	Kromitna ruda (35...60% Cr_2O_3)	Sinteriranje sa Na_2CO_3 , luženje, dobivanje čistog Cr_2O_3 , elektroliza ili aluminotermijska redukcija	Elektrolitički krom (> 99,5% Cr) Aluminotermijski krom (> 98% Cr)	Pretaljivanje u vakuumu i specijalni postupci (jodidni postupak)	Vrlo čisti krom (> 99,9% Cr)

Tablica 1 (nastavak)

Metal	Najvažniji izvor (ruda, mineral)	Ekstrakcija			Rafinacija	
		Sirovina	Najvažniji postupak	Proizvod ¹	Najvažniji postupak	Proizvod
Magnezij, Mg	Morska voda Dolomit	Morska voda (~ 1 kg Mg/m ³) Dolomit (> 20% MgO)	Taloženje Mg(OH) ₂ iz morske vode, priprava MgCl ₂ i elektroliza rastaljenog klorida Silikotermijska redukcija dolomita u vakuumu i kondenzacija para	Tehnički magnezij (99,9% Mg)	Sublimacija u vakuumu	Vrlo čisti magnezij (> 99,99% Mg)
Mangan, Mn	Manganova ruda	Ruda bogata manganom	Redukcijsko prženje do MnO, luženje, elektroliza sulfatne otopine	Elektrolitički mangan (> 99,9% Mn)		
Molibden, Mo	Sulfidna ruda (molibdenit)	Koncentrat (90% MoS ₂)	Prženje, mokro kemijsko čišćenje, redukcija čistog MoO ₃ vodikom	Molibden u prahu	Molibden u blokovima proizvodi se sinteriranjem ili elektrolučnim pretaljivanjem	
Nikal, Ni	Sulfidne ili oksidne niklove rude	Koncentrati sulfidnih ruda (oko 10% Ni) ili oksidne rude (2- 3% Ni)	a) Djelomično prženje sulfidnih koncentrata, priprava niklovog kamenca, razdvajanje Ni ₃ S ₂ i Cu ₂ S, prženje Ni ₃ S ₂ , redukcija NiO b) Sulfidizacija oksidnih ruda, prženje Ni ₃ S ₂ , redukcija NiO c) Redukcija oksidnih ruda, konvertiranje	Sirovi nikal (95% Ni) Sirovi nikal (95% Ni) Feroničkal	Karbonilni postupak ili elektroliza	Čisti nikal (> 99,9% Ni)
Niobij, Nb	Niobij-tantalove oksidne rude	Koncentrat (65% Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅)	Taljenje sa NaOH, luženje sa HCl i HF, razdvajanje spojeva Nb i Ta, redukcija niobijevih soli do metala	Tehnički niobij (> 99,7% Nb)	a) Jodidni postupak b) Zagrijavanje u vakuumu	Vrlo čisti niobij
Olovo, Pb	Sulfidne olovo-cinkove rude	Koncentrat (60% Pb)	Prženje sulfida do oksida, redukcija oksida ugljikom	Sirovo olovo (98% Pb)	Pirometalurška rafinacija	Rafinirano olovo (> 99,9% Pb)
Paladij, Pd	Bakrene i niklove rude koje sadrže platinске metale	Anodni mulji pri elektrolitičkoj rafinaciji bakra i nikla	Luženje zlatotopkom, odvajanje zlata, taloženje Au i Pt, redukcija paladijeva kompleksa do metala	Čisti paladij		
Platina, Pt	Bakrene i niklove rude koje sadrže platinске metale	Anodni mulji pri elektrolitičkoj rafinaciji bakra i nikla	Luženje zlatotopkom, odvajanje zlata, taloženje (NH ₄) ₂ PtCl ₆ , termički raspad do metala	Čista platina		
Selen, Se	Sulfidne rude bakra	Anodni mulji pri elektrolitičkoj rafinaciji bakra	Prženje sa H ₂ SO ₄ ili Na ₂ CO ₃ , luženje vodom, taloženje pomoću SO ₂	Sirovi selen	a) Vakuumska destilacija b) Vakuumska rafinacija i zonalno taljenje	Čisti selen (> 99% Se) Vrlo čisti selen (> 99,99% Se)
Silicij, Si	Kvarcit	Kvarcit (90-95% SiO ₂)	Redukcija koksom u elektrolučnoj peći	Sirovi silicij (98% Si)	Zonalno taljenje	Silicij za poluvodiče
Srebro, Ag	Olovne i bakrene rude s primjesom srebra	Srebrna pjena pri rafinaciji olova	Odvajanje srebra od olova pomoću cinka, destilacija cinka, uklanjanje preostalog olova oksidacijom	Legura srebra s drugim plemenitim metalima	Elektroliza	Čisto srebro (99,9% Ag)
		Anodni mulji pri elektrolitičkoj rafinaciji bakra	Odvajanje bakra i selenja, taljenje u plamenoj peći	Legura srebra s drugim plemenitim metalima		
Telur, Te	Sulfidne rude bakra i olova	Anodni mulji pri elektrolitičkoj rafinaciji bakra	Prženje s H ₂ SO ₄ , ekstrakcija luženjem i taloženje uz neutralizaciju, elektroliza otopine natrij-telurida	Tehnički telur	Vakuumska destilacija, zonalno taljenje	Vrlo čisti telur
Titan, Ti	Titanove rude (rutil, ilmenit)	Koncentrat rutila (94% TiO ₂), ilmenit (~ 30% Ti)	Kloriranje, redukcija titan-tetraklorida magnezijem	Titan (99% Ti)	Vakuumska destilacija	Čisti titan (> 99,3% Ti)

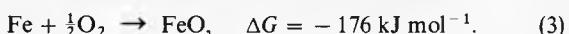
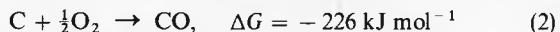
PIROMETALURGIJA

Pri izboru postupka za dobivanje nekog metala odlučujuća su sljedeća tri faktora: mogućnost odvijanja procesa, brzina procesa i ravnotežno stanje procesa. Da li je neka kemijska reakcija uopće moguća, pokazuju zakonitosti kemijske termodinamike. Većina reakcija u tehničkim metalurškim procesima odvija se pri konstantnom tlaku, pa je toplina reakcije (entalpija reakcije, ΔH) jednaka promjeni slobodne entalpije ΔG i vezane energije sustava:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (1)$$

gdje je T apsolutna temperatura, a S entropija sustava kao mjera nereda molekula u tom sustavu (v. *Termodinamika*). Kemijska reakcija spontano će se odvijati u onom smjeru u kojem opada slobodna entalpija sustava. To odgovara negativnoj promjeni te slobodne entalpije ΔG .

Ako postoji mogućnost da se neki element spaja s više drugih elemenata u različite kemijske spojeve, nastat će vjerojatno onaj spoj za koji je promjena slobodne entalpije najviše negativna, tj. vjerojatno će se odvijati reakcija tokom koje se slobodna entalpija sustava najviše smanji. Brojni procesi u metalurgiji (redukcija, prženje i sl.) mogu se prikazati kao kombinacije jednostavnih reakcija i može se izračunati promjena slobodne entalpije za ukupnu reakciju. Tako se, npr., redukcija željezo(II)-oksida ugljikom pri temperaturi 1000°C može prikazati kao razlika dviju osnovnih reakcija:



Prema tome, ukupna je reakcija

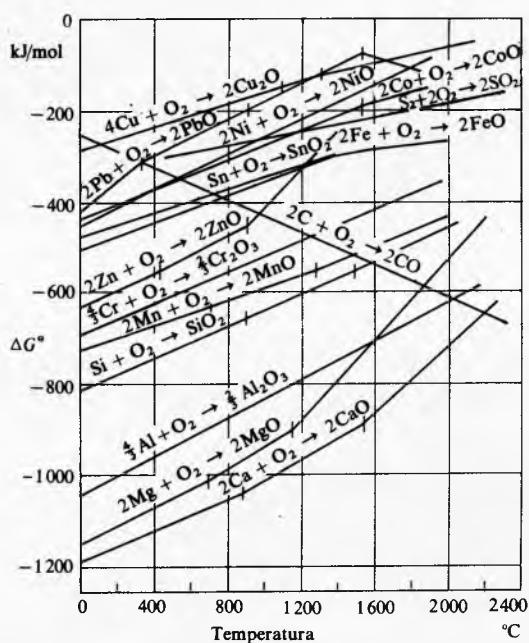


pa se na temelju negativne promjene slobodne entalpije zaključuje da je na temperaturi od 1000°C spontana redukcija željezo(II)-oksida ugljikom moguća. Na isti se način o mogućnosti spontanog odvijanja neke reakcije može zaključivati i pomoću dijagrama ovisnosti promjene slobodnih entalpija reakcija o temperaturi (sl. 2). Naime, kako prema izrazu (1) promjena slobodne entalpije ovisi o temperaturi, to će se reakcije spontano odvijati u temperaturnom području u kojem je promjena slobodne entalpije ukupne reakcije manja od nule. To će se temperaturno područje u dijagramu pružati sve do presjecišta linija za dvije pojedinačne reakcije kojih razlika daje ukupnu reakciju. Tako se za navedeni primjer reakcija

Tablica 1 (nastavak)

Metal	Najvažniji izvor. (ruda, mineral)	Sirovina	Ekstrakcija		Proizvod ¹	Rafinacija
			Najvažniji postupak	Najvažniji postupak		
Uran, U	Uranove rude	Konzentrat (80% U_3O_8) dobiven kemijskim putem	Oksidacijsko taljenje, ekstrakcija, redukcija do dioksiда, prevodenje u tetrafluorid, redukcija kalcijem (Evropa) ili magnezijem (SAD)	Metalni uran		
Vanadij, V	Vanadijeve rude (karnotit, roskolet)		Prženje sa NaCl , luženje, priprava čistog V_2O_5 , aluminotermijska ili kalciotermijska redukcija	Tehnički vanadij (99,7% V)	Jodidni postupak	Vrlo čisti vanadij (> 99,9% V)
Volfram, W	Volframove rude	Konzentrat (60% WO_3)	Sinteriranje sa Na_2CO_3 , luženje, taloženje WO_3 , redukcija vodičkom	Volfram u prahu	Volfram u blokovima proizvodi se sintenziranjem ili elektrovoljanjem	
Zlato, Au	Kremene žile i rijecični pijesak Bakrene rude s primjesom zlata	Anodni mulji pri rafinaciji bakra	Cijanizacija, cementacija cinkom Prerađba mulja	Sirovo zlato (90...92% Au)	Elektroliza	Čisto zlato (> 99,9% Au)
Željezo, Fe	Željezne rude	Željezne rude (> 40% Fe)	Redukcija u visokoj peći	Sirovo željezo (oko 95% Fe)	Konvertiranje	
Ziva, Hg	Sulfidne rude (cinabarit)	Sulfidne rude (0,1...3% Hg)	Oksidacijsko-destilacijsko prženje, kondenzacija para	Čista živa		

¹ Prilikom proizvodnje kroma, mangana, molibdena, nikla, niobia, silicija, vanadija, volframa i slično dobivaju se i velike količine ferolegura, obično redukujejom ruda koje sadrže željezo.



Sl. 2. Ovisnost promjene slobodne entalpije reakcija oksidacije o temperaturi

Tablica 2
PROIZVODNJA METALA U JUGOSLAVIJI

Metal	Ruda	Rudnici	Metoda proizvodnje i rafinacije	Mjesto proizvodnje
Aluminij	Boksit	Istra, Drniš, Mostar, Obrovac, Bosanska Krupa, Jajce, Nikšić, Vlasenica, Kosovo, Imotski, Sinj	Bayerov postupak proizvodnje glinice i elektrolitička redukcija u kriolitu	Titograd, Šibenik Kidričevo, Mostar
Antimón	Sulfidna ruda	Zajača, Stolice	Destilacijsko prženje do Sb_2O_3 , redukcija u plamenoj peći, pirometalurška rafinacija	Zajača
Bakar	Sulfidna bakrena ruda	Bor, Majdanpek, Krivelj	Djelomično prženje, priprava kamenca u plamenim pećima, pirometalurška i elektrolitička rafinacija	Bor
Bizmut	Dobiva se uz olovo		Rafinacija bizmutove pjene klorom	Zvečan
Cink	Sulfidne olovo-cinkove rude	Kopaonik, Zletovo, Sasa, Blagodat, Mežica, Šuplja Stena, Mojkovac, Srebrenica	a) Prženje, luženje, elektroliza b) Prženje, sinteriranje, redukcija u visokoj peći	Šabac, Titova Mitrovica, Titov Veles
Kadmij	Dobiva se uz cink		Iz taloga prilikom čišćenja cinkova elektrolita: luženje, cementacija, otapanje, elektroliza	Šabac, Titova Mitrovica, Titov Veles
Krom ¹	Kromitna ruda	(iz uvoza)	Redukcija kromitne rude, proizvodnja ferokroma	Jegunovci, Ruše, Dugi Rat
Magnezij	Dolomit		Silikotermijska redukcija	Baljevac na Ibru
Mangan ¹	Manganova ruda	(iz uvoza), Čevljjanovići	Redukcija manganove rude, proizvodnja feromangana i silikomangana	Šibenik, Dugi Rat
Nikal ¹	Oksidne željezo-niklove rude	Ržanovo		Kavadarci
Olovo	Sulfidne olovo-cinkove rude	Isto kao za cink	Prženje, redukcija, pirometalurška rafinacija	Zvečan, Mežica, Titov Veles
Paladij	Anodni mulj pri elektrolitičkoj rafinaciji bakra		Pokusni izdvajanja metala platinske grupe	Bor
Platina	Kao za paladij			Bor
Selen	Kao za paladij		Prženje sa H_2SO_4 , otapanje SeO_2 i taloženje pomoću SO_2	Bor
Silicij	Kvarneni pijesak		Redukcija u elektrolučnoj peći, Si (98%) ferosilicij	Jajce Jajce, Ruše
Srebro	Srebrna pjena pri rafinaciji olova		Odvajanje pomoću cinka, kupelacija, elektrolitička rafinacija	Zvečan
	Anodni mulj pri rafinaciji bakra		Odvajanje bakra, selena, taljenje u plamenoj peći, elektrolitička rafinacija	Bor
Uran	Uranova ruda	Žirovski Vrh	Poluindustrijska proizvodnja koncentrata U_3O_8	Žirovski Vrh
Zlato	Kao za paladij		Elektrolitička rafinacija anodnog mulja od rafinacije srebra	Bor
Željezo	Rude željeza	Vareš, Ljubija, Tajmište, Damjan (Kičevu)	Redukcija u visokoj peći, konvertiranje	Zenica, Skopje, Smederevo, Jesenice, Nikšić, Ravne, Štore, Sisak, Split
Živa	Cinabaritna ruda	Idrija	Oksidacijsko-destilacijsko prženje, kondenzacija	Idrija ²

¹ Proizvode se samo ferolegure.² Privremeno ne radi (zbog niskih cijena žive na svjetskom tržištu).

(2) i (3) može iz dijagrama ustanoviti da će se ukupna redukcija željezo(II)-oksida ugljikom spontano odvijati na temperaturama višim od $\sim 700^{\circ}\text{C}$.

Brzinom reakcije bavi se kemijska kinetika (v. *Kemijska kinetika*, TE 7, str. 45). Povišenje temperature povećava brzinu reakcije, ali u tehnici se moraju uzeti u obzir i ostali utjecaji povišenja temperature na tok reakcije. Tako, npr., pri reakciji prženja previsoke temperature uzrokuju taljenje prženca, a to usporuje prženje, jer stvorena tekuća faza ometa reakciju između čvrstog sulfida i kisika iz plinovite faze. S druge strane, prilikom redukcije brojnih metalnih oksida primjenjuju se više temperature nego što je potrebno za reakciju, i to s namjerom da se uložak rastali i stvoriti tekuća troska koja veže okside koje se ne želi reducirati. Zbog toga u pirometalurgiji reakcije teku uglavnom na temperaturama $500\text{--}2000^{\circ}\text{C}$.

U svim su pirometalurškim procesima reakcije praktički heterogene, tj. odvijaju se na granici čvrste i plinovite faze (redukcija, prženje), tekuće i plinovite faze (rafinacija), rjeđe na

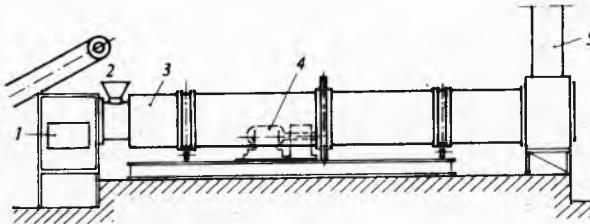
granici čvrste i tekuće faze (rafinacija). Zbog toga se čitav proces može podijeliti na tri stupnja: dovod reaktanata do mjesta reakcije, kemijska reakcija na faznoj granici i odvod reakcijskih proizvoda s mjesta reakcije. Pri tom se pretpostavlja da je prijenos topline tako brz da ne utječe na brzinu procesa. To znači da u endoternim reakcijama toplina dolazi do mjesta reakcije dovoljno brzo i da se, zbog potrošnje energije, temperatura na faznoj granici ne snizuje, a da se u egzoternim reakcijama toplina odvodi tako brzo da temperatura na faznoj granici suviše ne poraste.

Brzinu čitavog procesa kontrolira najsporiji od njegovih triju stupnjeva. Brzina dovoda reaktanata i odvoda reakcijskih proizvoda može se odrediti pomoću zakona difuzije, dok se brzina kemijske reakcije određuje prema zakonima kemijske kinetike. Pri nižim temperaturama obično je najsporiji stupanj kemijska reakcija, a pri višima difuzija. Naime, i brzina kemijskih reakcija i brzina difuzije rastu s porastom temperature, ali brzina kemijskih reakcija raste mnogo brže.

Pirometalurški postupci sastoje se od transformacije ili pripreme rude (ili koncentrata rude), dobivanja ili ekstrakcije metala i rafinacije metala. Rude bogate metalom, npr. željezne rude, prerađuju se izravno, a rude s malim sadržajem metala treba obogaćivati da se dobije tzv. koncentrat (v. *Oplemenjivanje mineralnih sirovina*).

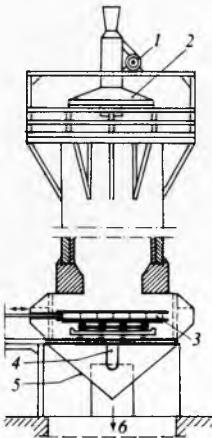
Transformacija (priprema) rude. Postupci su transformacije sušenje, kalcinacija, prženje i sinteriranje. Temperature u tim postupcima ne prelaze 900 °C. Postupci transformacije nisu uviđaj potrebiti i ponekad se mogu obaviti istodobno s dobivanjem metala (npr. sušenje rude u gornjim dijelovima visokih peći).

Sušenje je rude ili koncentrata potrebno da se smanji potrošnja energije u ekstrakcijskim pećima ili kad ekstrakcijski postupak zahtijeva da uložak bude potpuno suh. U pećima za sušenje materijal se suši vrućim zrakom ili plinovima izgaranja (sl. 3).



Sl. 3. Rotacijska peć za sušenje. 1 peć za izgaranje, 2 otvor za ubacivanje rude, 3 rotirajući bubanj, 4 pogonski uredaj, 5 dimnjak

Kalcinacija je razgradnja karbonata ili spojeva koji sadrže kristalnu vodu. Tim se postupkom (sl. 4) želi smanjiti utrošak energije u ekstrakcijskim pećima, jer su te reakcije razgradnje endotermne. U metalurgiji je važna jedino kalcinacija karbonata, i to vapnenca, dolomita, magnezita i karbonata željeza.



Sl. 4. Peć za prženje (kalcinaciju) uz upotrebu komprimiranog zraka. 1 ventilator, 2 uredaj za uklanjanje grotlenog plina, 3 pomična rešetka, 4 dovod komprimiranog zraka, 5 spremnik za sakupljanje kalciniranog materijala, 6 isput kalciniranog materijala

Prženje je vrlo važan proces transformacije, osobito u obojenoj metalurgiji. Razlikuje se oksidacijsko, sulfatizacijsko i reduksijsko prženje. U obojenoj se metalurgiji oksidacijsko i sulfatizacijsko prženje primjenjuje za transformaciju sulfidnih ruda. Tim se postupcima sulfidi, za koje ne postoje ekonomični postupci izravne redukcije u metal, pretvaraju u okside (oksidacijsko prženje) podesne za redukciju, ili djelomično i u sulfate (sulfatizacijsko prženje) podesne za izluživanje u hidrometalurškoj preradbi. Oba su procesa egzotermna, pa je potrebno dovesti samo toliko topline da reakcija započne, a potom oksidacija sumpora podržava radnu temperaturu. Primjeri reakcija u oba procesa jesu



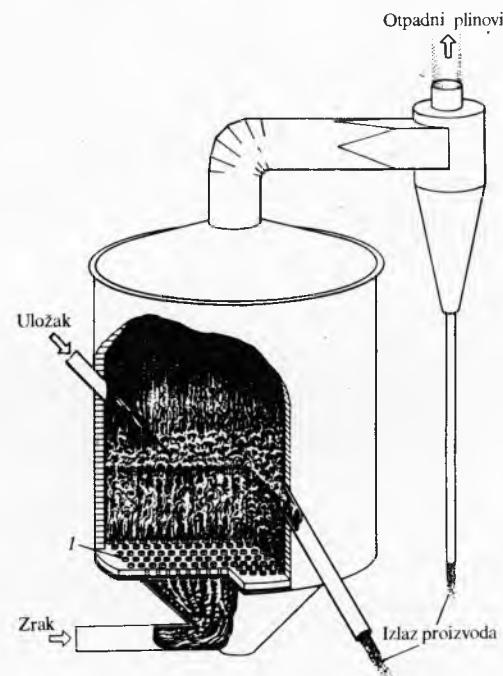
Ako se prženac (proizvod prženja) dalje prerađuje pirometalurški (reduksijsko taljenje), ne smije sadržavati sulfata, jer se

sulfat u dodiru s reducensom reducira do sulfida, a to znači gubitak metala:



Ako rude sadržavaju visok postotak sumpora, ekonomičnije je pržiti u dva stupnja (npr. u metalurgiji olova).

Redukcijsko prženje primjenjuje se samo u metalurgiji željeza i mangana, i to za redukciju viših u niže okside. Tako se, npr., Fe_2O_3 reducira u Fe_3O_4 ako se za odvajanje željeza žele iskoristiti magnetska svojstva koja ima Fe_3O_4 . Redukcijsko prženje manganovih ruda primjenjuje se za redukciju MnO_2 u MnO ako će se mangan odvajati izluživanjem MnO . Za oksidacijsko i sulfatizacijsko prženje danas se isključivo upotrebljavaju peći za prženje s fluidizirajućim slojem (sl. 5), dok se za reduksijsko prženje najviše upotrebljavaju rotacijske peći.



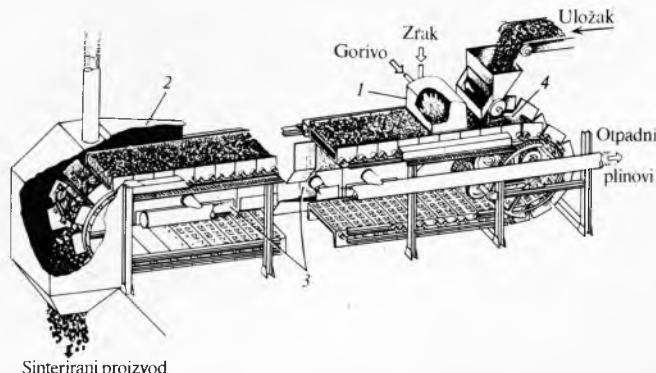
Sl. 5. Peć za prženje s fluidizirajućim slojem. 1 mlaznice

Sinteriranje je potrebno kad metalurška preradba zahtijeva komadast uložak. Koncentrati rude sastoje se, naime, od sitnih čestica, a za redukciju, naročito u visokim pećima, potrebni su komadi od najmanje 20 mm. Sinteriranje može biti povezano s istodobnim prženjem, što se naziva *aglomeracijskim prženjem*.

Princip je sinteriranja da se pojedine čestice na visokoj temperaturi počnu taliti na površini, pa se tako međusobno slijeve (v. *Sinteriranje*). Zbog toga se pri sinteriranju dodaje u uložak gorivo, a pri aglomeracijskom sinteriranju može prisutni sumpor zamijeniti gorivo. Sinteriraju se sitne željezne rude, a aglomeracijski se prže olovni i kositrovi koncentrati, te cinkovi koncentrati za proizvodnju cinka prema postupku Imperial Smelting (v. *Cink*, TE 2, str. 651). Za sinteriranje i aglomeracijsko prženje upotrebljavaju se Dwight-Lloydove sinterne trake (sl. 6). Na rešetkastu traku najprije se naspe posteljica koja sprečava da uložak propada kroz otvore rešetke. Na posteljicu se stavlja sloj koncentrata ili sitne rude, a na površinu smjesa za gorenje koju zapali posebni gorionik. Usisavanjem zraka kroz sloj na traci postiže se da zona sinteriranja prolazi kroz sloj, pa kad uložak stigne do kraja pomične trake, čitav je sloj sinteriran. Pri aglomeracijskom prženju olovnih koncentrata primjenjuje se obično propuhivanje zrakom umjesto usisavanja.

Za izradbu komadastog uloška iz sitnog materijala primjenjuje se osim sinteriranja još i *peletiziranje* i *briketiranje*. U obojenoj metalurgiji peletiziranje se dosta rijetko primjenjuje.

je, npr. za pripremu uloška za prženje u pećima s fluidizirajućim slojem ili za pripremu vrlo fine prašine za sinteriranje. U crnoj se metalurgiji peletiziranje češće upotrebljava da se od sitne rude i koncentrata pripremi uložak za visoku peć. Za peletiziranje služe peletizacijski tanjuri. Briketiranje se rjeđe upotrebljava (v. *Briketiranje*, TE 2, str. 153); u obojenoj metalurgiji briketira se oksidni uložak zajedno s ugljikom kao reducensom za redukciju u jamskim pećima (npr. u metalurgiji cinka za redukciju u vertikalnim retortama).

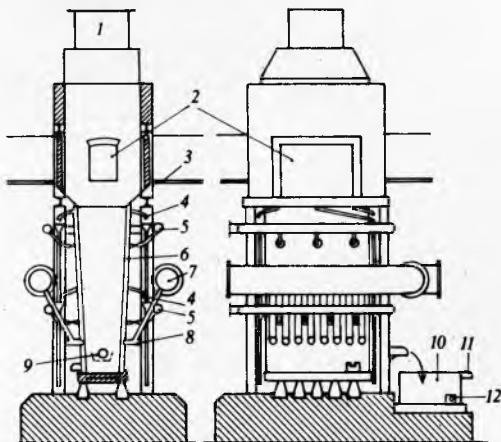


Sinterirani proizvod

Sl. 6. Dwight-Lloydova traka za sinteriranje. 1 gorionik, 2 hvatalo prašine, 3 zračne komore, 4 rešetka

Dobivanje (ekstrakcija) metala. Iz obogaćene i pripremljene rude (ili koncentrata) metal se dobiva ekstrakcijom. Za eks-trakcijsko je taljenje karakteristično da je uložak za peć u čvrstom stanju, proizvodi taljenja su tekući (metal, troska), a jedino se cink i živa dobivaju kao pare.

U metalurgiji se upotrebljavaju visoke, plamene i retortne peći, te konvertori. Visoke peći s kružnim vodoravnim presjekom služe za dobivanje željeza (v. *Gvožde*, TE 6, str. 325), olova i cinka, a visoke peći sa četverokutnim vodoravnim presjekom upotrebljavaju se za dobivanje bakra (sl. 7) i olova.



Sl. 7. Jamska peć za proizvodnju bakra. 1 grotlo, 2 otvor za punjenje peći, 3 platforma, 4 odvod vode, 5 dovod vode, 6 voden plašt, 7 cijev za zrak, 8 puhaljka, 9 otvor za ispuštanje bakrenog kamena i troske, 10 pretepć, 11 odvod troske, 12 bakreni kamen

Zbog visokih temperatura metalurgičke peći su obzidane vlastalnim materijalima, od kojih se upotrebljavaju silikatno kamenje, šamot, silimanit, sinterirani magnezit i dolomit, kromit, krom-magnezit, korund i karborund. Gorivo za metalurgičke peći može biti čvrsto (koks, ugljen), tekuće (mazut) i plinovito (prirodni, generatorski, koksni plin).

Gotovo u svim metalurgičkim procesima dobiva se osim metala i troska, koja zbog manje gustoće pliva na rastaljenom metalu. U troski se sakupljaju štetne i nepoželjne primjese, a nastoji se da sadrži što manje korisnih metala. Osim toga,

troska štiti reducirani metal od reakcije s okolišnom atmosferom. Dobra metalurška troska mora imati sljedeća svojstva: nisko talište da bi se na temperaturi procesa potpuno rastalila, malu gustoću da se lako odvoji od rastaljenog metalta, malu viskoznost da dobro teče i da se dobro odvaja od metala, malu sposobnost da otapa metale i spojeve koji se reduciraju.

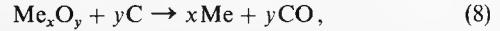
Troska se sastoji uglavnom od oksida (90–95%), a već prema metalurškom procesu može sadržavati i manje količine sulfida, sulfata i halogenida. Prema sastavu, svojstvima i funkciji troske su kisele, bazične, oksidirajuće i reducirajuće. U kiselim troskama prevladava silicij-dioksid i drugi kisieli oksidi, a u bazičnim troskama kalcij-oksid i magnezij-oksid. Oksidirajuće troske važne su u procesima oksidacijske rafinacije kad pospiešuju oksidaciju tekućeg metala, a reducirajuće troske potpomažu redukciju oksida u metalnoj talini. Oksidi u troski jesu kisieli: SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 ; bazični: CaO , MgO , FeO , MnO , Na_2O , K_2O , PbO , Cu_2O ; i amfoteri: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO . U stvrdnutim troskama oksidi se spajaju u silikate, aluminate i fosfate.

Za ocjenu sastava, a također i djelovanja troske, upotrebljava se pojam bazičnost troske definiran omjerom količine najvažnijih bazičnih i kiselih oksida, npr. CaO/SiO_2 ili $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$. Bazičnost kiselih troski iznosi 0,9–1, slabobazičnih 1,3–1,5, srednjebazičnih 1,8–2,2, a veoma bazičnih više od 2,5. Tako je, npr., troska visoke peći za željezo kisela sa sastavom 35% SiO_2 , 33% CaO , 15% Al_2O_3 , 8% MgO , 2,5% MnO i 6,5% ostalih komponenata, a troska Siemens-Martinove peći bazična je sa sastavom 20% SiO_2 , 45% $(\text{CaO} + \text{MgO})$, 15% FeO , 10% MnO , 5% Fe_2O_3 , 3% Al_2O_3 i 2% P_2O_5 . Tališta su troski na temperaturama 1050–1300 °C, dok je temperatura potrebna za nastanak troske obično viša. Viskoznost im iznosi 0,1–5 Pas, a gustoća 3–4 g/cm³.

U pirometalurgiji se primjenjuje nekoliko načina ekstrakcije metala: ekstrakcija redukcijom oksida, taljenjem na kamen i konvertiranjem, precipitacijom, te oksidacijsko-destilacijskim prženjem.

Redukcija. U pirometalurgiji je ekonomična jedino redukcija oksida, a katkad i silikata (npr. postupak Waelz za pregradbu cink-silikata). Reagens koji ima veći afinitet prema kisiku od metala koji se reducira naziva se *reducensom*. Reducens može biti u plinovitom stanju (ugljik-monoksid, vodik), u tekućem stanju (metal na temperaturi višoj od tališta) ili u čvrstom stanju (ugljik u obliku koksa, ugljena ili drvenog ugljena, metali na temperaturi nižoj od tališta). Prema upotrebljenom reducensu razlikuju se sljedeći postupci redukcije: karbotermička redukcija, redukcija vodikom i metalotermija.

Za karbotermičku redukciju kao reducens služi ugljik u obliku koksa ili ugljena. Ako ugljik izravno reagira s metalnim oksidom



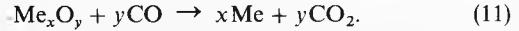
radi se o direktnoj redukciji. Ako je uložak okružen plinovitim kisikom, ugljik se najprije spaja s kisikom u ugljik-dioksid



koji zatim reagira s viškom ugljika u ugljik-monoksid



i tek ugljik-monoksid reducira metalni oksid



To je indirektna redukcija, koja je za metalurške procese mnogo važnija od direktnе.

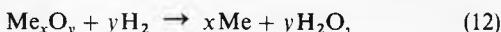
Reakcija (10) je povratna (reverzibilna) i njen smjer zavisi od temperature. Iz Boudouardova dijagrama (v. *Gvožde*, TE 6, str. 314) vidi se da je ugljik-monoksid postojan pri višim temperaturama, a pri nižim se raspada u ugljik-dioksid i ugljik, ali je ta reakcija vrlo spora ako nije prisutan katalizator (npr. željezo nastalo redukcijom).

Najvažniji primjeri karbotermičke redukcije jesu procesi u visokim pećima za proizvodnju željeza, zatim za olovu, cink (postupak Imperial Smelting) i kositar, u kojima se kao reducens upotrebljava koks, te procesi u plamenim pećima za anti-

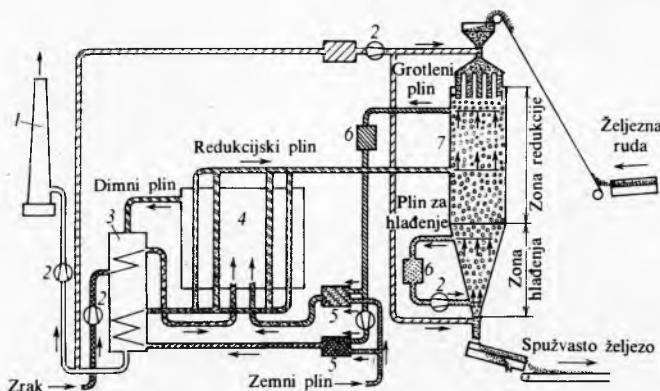
mon, u kojima je reducens drveni ugljen. U visoku peć puhalom se ubacuje zrak ili zrak s malim dodatkom kisika da bi koks u reakcijama (9) i (10) izgarao u ugljik-monoksid. Pri tom se razvija dovoljno topline da se dostigne temperatura potrebna za redukciju. Iznad zone izgaranja koksa reduciraju se metalni oksidi u metal, koji se zbog visokih temperatura rastali i iscjedili na dnu visoke peći. Ugljik-monoksid i ugljik nisu dovoljno jaki reducensi da bi reducirali okside kalcija, silicija, magnezija i aluminija, koji kao jalovina stižu s uloškom u peć. Temperature u peći su ipak dovoljno visoke da ti oksidi počnu međusobno reagirati i da se nastali spojevi rastale i stvore trosku. Da bi troska imala određena svojstva, kao što su nisko talište, mala viskoznost, gustoća dovoljno mala da se tekuća troska odvoji od tekućeg metala i da na njemu pliva, dodaju se u uložak, zajedno s rudom ili koncentratima, još i dodaci (talila). Vrsta talila zavisi od sastava rudne jalovine. Takva talila najčešće su kreć u visokoj peći za željezo, željezni oksidi u peći za olovo i sl. Više o konstrukciji i procesima u visokoj peći vidi u članku *Gvožde*, TE 6, str. 320.

Osim oksida glavnog metala, reduciraju se potpuno ili djelomično i oksidi ostalih metala sadržanih u rudi. Stoga dobiveni metal nije čist, već sadrži 1–10% ostalih elemenata koji se moraju odvojiti rafinacijom.

Redukcija vodikom prema reakciji



rijetko se primjenjuje u metalurgiji. Vodik služi kao reducens samo za redukciju volframovih i molibdenovih oksida, prilikom dobivanja renija i u nekim izravnim postupcima dobivanja spužvastog željeza. U proizvodnji spužvastog željeza vodik se često upotrebljava ili u smjesi s ugljik-monoksidom (vodenim plinom), ili kao reduksijski plin dobiven reformiranjem zemnog plina (sl. 8).

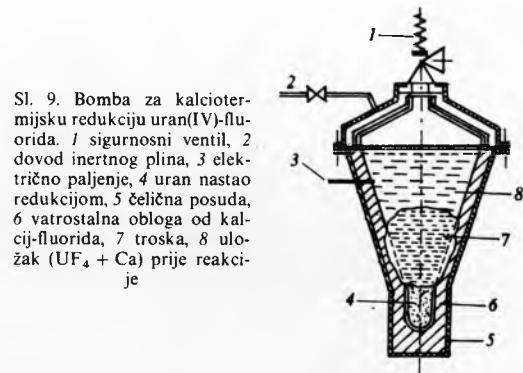


Sl. 8. Postrojenje za proizvodnju spužvastog željeza (postupak Midrex). 1 dimnjak, 2 kompresor, 3 izmjenjivač topline, 4 uređaj za reformiranje plina, 5 komora za miješanje plinova, 6 uređaj za čišćenje (pranje) plinova, 7 peć za redukciju rude

Metalotermija se u prvom redu primjenjuje za redukciju onih metalnih oksida za koje ugljik i vodik nisu dovoljno jaki reducensi:

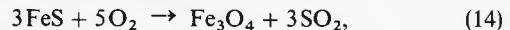


U tu se grupu ubrajaju oksidi nekih lakih ili rijetkih metala kao što su titan, tantal, berilij, cirkonij, hafnij, uran, vanadij, niobij, krom, te ferolegure. Osim toga, metalotermijom se reduciraju i kloridi i fluoridi. Kao reducensi služe aluminij (aluminotermija), silicij (silikotermija), magnezij (magnezotermija), natrij (natriotermija) kalcij (kalciotermija). Osim za redukciju, aluminotermija se ranije mnogo upotrebljavala za zavarivanje tračnica, cijevi i čeličnih konstrukcija, iskorištavajući toplinu nastalu kemijskom reakcijom između željeznih oksida i aluminija (tzv. termitni ili Goldschmidtov postupak). Da se sprijeći oksidacija reduciranih metala, za metalotermičke procese služe zatvorene posude s atmosferom inertnih plinova (sl. 9).

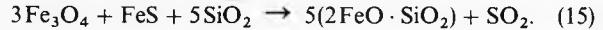


Taljenje na kamen i konvertiranje. Taj se način dobivanja metala može nazvati i neutralnim taljenjem, jer se procesi odvijaju u neutralnoj atmosferi. To je, zapravo, termičko obogaćivanje ruda koncentracijom metala u sulfidnoj fazi — kamenu, dok se jalovina odvaja s nastalom troskom. Primjenjuje se za dobivanje bakra i nikla iz sulfidnih ruda, tj. za dobivanje metala s velikim afinitetom prema sumporu. Bakrenim kamenom (bakrencem) naziva se rastaljena otopina sulfida bakra i željeza, a niklovim kamenom rastaljena otopina sulfida bakra, željeza i nikla. Kako željezo ima među tim metalima najveći afinitet prema kisiku, može se postepenom oksidacijom odvojiti od bakra i nikla.

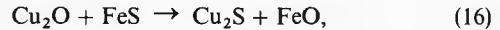
Postupak započinje djelomičnim prženjem kao pripremom rude, u kojem se dio željeza oksidira



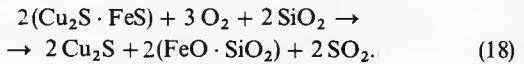
a drugi dio još ostaje u obliku sulfida. Zatim se sulfidi željeza, bakra i nikla tale i međusobno otapaju tvoreći tzv. kamen (taljenje na kamen). Oksidirano željezo iz prženca reducira se željezo-sulfidom do oksida FeO , te s prisutnim kvarcom tvori trosku



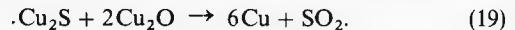
U trosku prelaze i ostali oksidi iz jalovine koji lako tvore trosku (CaO , MgO , Al_2O_3). Eventualno prisutni oksidi bakra i nikla reagiraju sa željeznim sulfidom



i prelaze u kamen. Tako se odvoji od rude sva jalovina i sve željezo, osim onoga koje ostaje u kamenu. Sljedeći je stupanj konvertiranje kamena, u kojemu se upuhivanjem zraka u rastaljeni kamen uz dodatak kvarca oksidira željezo, te se nastali oksid s kvarcom pretvori u trosku



U metalurgiji bakra (v. *Bakar*, TE 1, str. 654) daljim se propuhavanjem zraka uz nastanak Cu_2O proizvodi sirov bakar

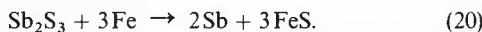


Nikal se proizvodi odvajanjem nikal-sulfida od bakar-sulfida, oksidacijom sulfida do oksida te redukcijom oksida do sirovog metala.

Za taljenje na kamen danas se najviše upotrebljavaju plamene peći (sl. 10), a postoje i postupci autogenog taljenja, u kojima se iskorištava toplina egzotermnih reakcija prženja (v. *Bakar*, TE 1, str. 654). U posljednje vrijeme počeli su se industrijski primjenjivati i postupci u kojima se prženje, taljenje na kamen i konvertiranje obavlja u istom agregatu (postupak Noranda) ili kontinuirano u međusobno povezanim agregatima (postupak Mitsubishi, sl. 11). Za konvertiranje kamena služe vodoravni konvertori (sl. 12).

Precipitacija. Ako je sulfidna ruda vrlo bogata, s malo jalovine i bez sulfida drugih metala (tada termičko obogaćivanje nije potrebno), može se metal u sulfidu zamjeniti drugim, jeftinijim metalom, koji mora imati veći afinitet prema sum-

poru. Za te je svrhe dovoljno jeftino jedino željezo. Tako se, npr., pomoću željeznih strugotina izlučuje antimon iz rastaljenog sulfida

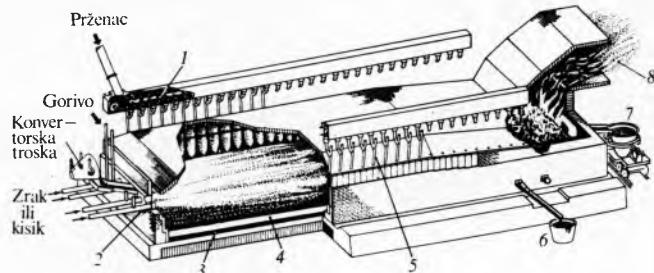


Oksidacijsko-destilacijsko prženje. Vrlo se rijetko metal iz rude može izdvajati izravnom reakcijom s kisikom, npr. u metalurgiji žive

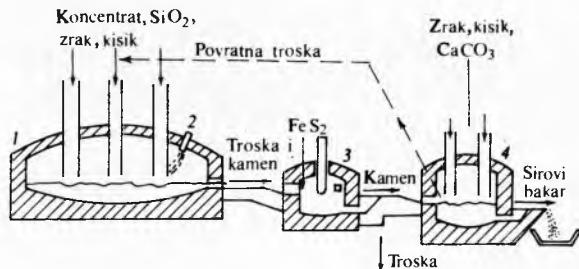


Temperatura te reakcije niža je od 900°C i ne nastupa taljenje, pa se proces naziva prženjem. Međutim, reakcija se odvija na temperaturi višoj od vrelista žive, na kojoj oksid žive nije stabilan, pa živa prelazi u paru odvajajući se od jalovine.

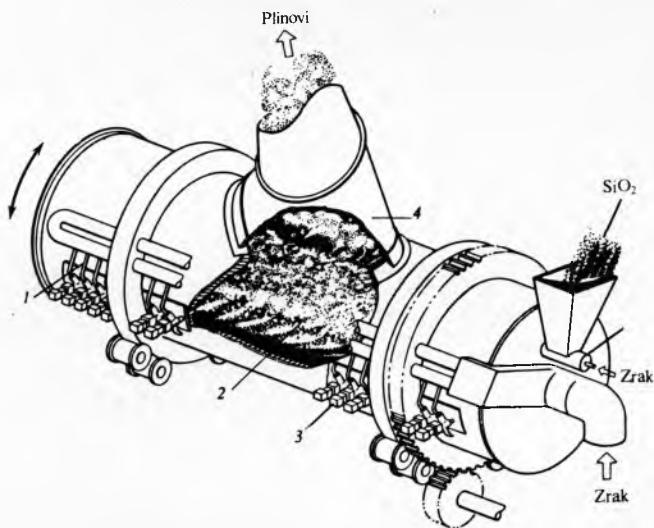
Rafinacija. Metal dobiven nekom od metoda ekstrakcije sadrži mnogo primjese koje potječu iz rude, atmosfere, materijala peći, ili se dodaju kao reagensi. Te se primjese odstranjuju rafinacijom. Promjenom temperature ili tlaka (fizikalne metode) ili dodatkom reagensa (kemijske metode) primjese se odvoje od metala i prelaze u novu fazu (rafinacijska faza), koja se ne miješa s tekućim metalom. Nova faza, u koju je



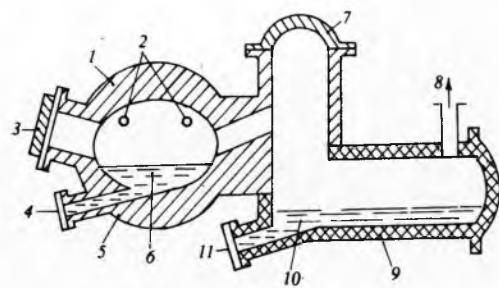
Sl. 10. Plamena peć. 1 transportna traka, 2 gorianici, 3 kamen, 4 troska, 5 šaržne cijevi, 6 isput kamena, 7 isput troske, 8 izlaz plinova



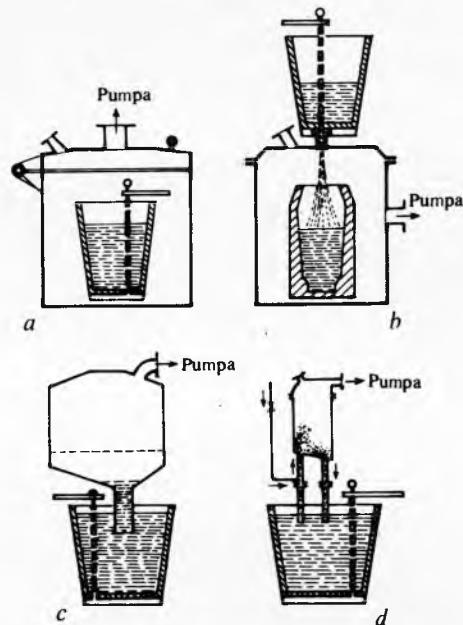
Sl. 11. Kontinuirana proizvodnja bakra (postupak Mitsubishi). 1 peć za taljenje, 2 gorianik, 3 električna peć za preradbu troske, 4 konvertor



Sl. 12. Konvertor za bakar. 1 dovod zraka, 2 rastaljeni bakar, 3 puhalice za zrak, 4 eksaustor



Sl. 13. Destilacija cinka iz srebrne pjene. 1 peć, 2 grijala, 3 otvor za ubacivanje početne legure (Ag-Pb-Zn), 4 otvor za ispuštanje legure (Ag-Pb), 5 obloga od vatrostalne opeke, 6 legura, 7 kondenzator, 8 priključak na vakuumsku pumpu, 9 obloga od magnezita, 10 destilat, 11 otvor za ispuštanje cinka



Sl. 14. Rafinacija čelika rasplinjivanjem u vakuumu. a) rasplinjivanje u loncu, b) rasplinjivanje prilikom ulijevanja, c) rasplinjivanje prilikom usisavanja, d) rasplinjivanje u kružnom toku

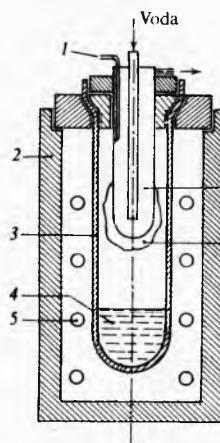
primjesa prešla, može biti čvrsta, tekuća ili plinovita. Postupak u kojem se ona odvaja kao čvrsta faza naziva se likvacija, a ako je ta faza plinovita radi se o destilaciji. Teorijska granica do koje se primjese može odvojiti od osnovnog metala jest stanje ravnoteže između tekućeg metala i rafinacijske faze, koje se očituje u izjednačavanju aktiviteta primjese u tekućem metalu i u rafinacijskoj fazi. Izuzetak je destilacija pri kojoj se rafinacijska faza stalno odvodi te se ne može postići ravnoteža. U praksi se u drugim procesima rafinacije rijetko postiže ravnoteža, jer to zahtijeva suviše vremena. Izbor rafinacijske metode zavisi od svojstava metala koji se rafinira. Destilacija se primjenjuje kada je vrelište primjese ili osnovnog metala nisko. Destilacijom se rafinira cink (v. Cink, TE 2, str. 652), odvaja cink od olova i kadmij od cinka. Ako su primjese manje plemenite od osnovnog metala, obično se primjenjuje kemijska metoda rafinacije dodavanjem reagensa, a ako su primjese plemenitije od osnovnog metala, primjenjuje se likvacija.

Destilacija. Dva su stepena destilacije: isparivanje i kondenzacija. Ako je metal koji se rafinira isparljiviji od primjese, mora se dovesti energija za isparivanje praktično čitave količine tekućeg metala. Ta je energija izgubljena, jer se pri kondenzaciji ona obično ne može iskoristiti. S obzirom na utrošak energije mnogo je povoljnije ako je primjesa isparljivija od osnovnog metala, jer se tada isparuje samo mali dio teline. Brzina destilacije zavisi od brzine kojom se dovodi ener-

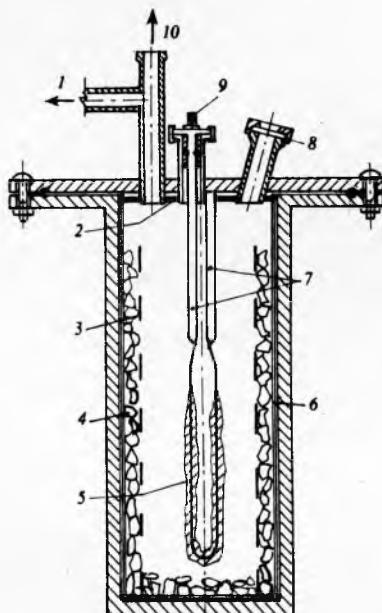
gija za isparivanje, od temperature i tlaka procesa destilacije, te udaljenosti između razine isparivanja i mesta kondenzacije (v. *Destilacija*, TE 3, str. 238). U metalurgiji se primjenjuje destilacija pri atmosferskom tlaku (destilacija cinka i kadmija) i destilacija u vakuumu (tlakovi su obično 10–1000 Pa), npr. za odvajanje cinka iz olova ili iz srebrne pjene (sl. 13).

Poseban postupak rafinacije jest rasplinjivanje metala u vakuumu (evakuiranje metala), koji služi da se odstrane plinovi rastopljeni u metalu (sl. 14). Metal može biti ili u čvrstom stanju, naročito sinterirani metali: niobij, tantal, molibden, volfram, renij, osmij, iridij, rodij, ili u tekućem stanju: čelik (v. *Čelik*, TE 3, str. 71), titan, cirkonij, vanadij, niobij, molibden, aluminij, a odstranjuju se vodik, dušik, kisik i klor.

Metal se može rafinirati u plinskoj fazi i tako da se s reagensom veže u isparljivi spoj koji se odvaja od primjesa. Zagrijavanjem se zatim taj spoj raspada na vrlo čisti metal i na reagens, pa se reagens vraća natrag u proces i reagira s preostalim metalom. Postoje tri metode tog postupka: karbonilni ili Mondov postupak za rafinaciju nikla, reagens je ugljik-monoksid CO, a isparljivi spoj je karbonil nikla $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (v. *Nikal*); subhalogenidni postupak ili disproporcionalacija za rafinaciju aluminija, reagens je AlCl_3 , a isparljivi spoj je AlCl (sl. 15); van Arkelov postupak (sl. 16) za rafinaciju nekih metala (titан, cirkonij, hafnij, vanadij), reagens je jod, a isparljivi spoj je metalni jodid.



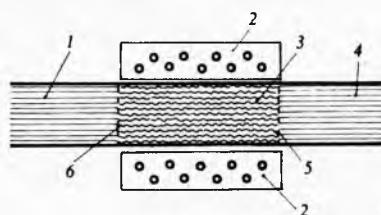
Sl. 15. Rafinacija aluminija disproporcionaliranjem. 1 cijev za ulaz aluminij-triklorida, 2 peć, 3 uložak od sinter-korunda, 4 tekući aluminij, 5 grijala, 6 vrlo čist aluminij, 7 uložak hlađen vodom



Sl. 16. Rafinacija vanadija u plinovitoj fazi (van Arkelov postupak). 1 priključak na vakuumsku pumpu, 2 molibdenski štit, 3 perforirani molibdenski lim, 4 sirovi vanadij, 5 užarena nit, 6 obloga od molibdena, 7 molibdenske elektrode, 8 otvor za promatranje, 9 izolirana elektroda, 10 uklanjanje viška joda

njiti dodatkom novog metala koji se spaja s primjesom (ili i s primjesom i s osnovnim metalom) u intermetalni spoj, kojemu je topljivost u osnovnom metalu mnogo manja od topljivosti primjese. Takav je primjer izdvajanje srebra iz olova dodatkom cinka ili izdvajanje bizmuta iz olova dodatkom kalcija i magnezija.

Poseban postupak rafinacije je *zonalno taljenje* koje se temelji na različitoj ravnotežnoj topljivosti primjesa u tekućem i čvrstom metalu. Postupak se sastoji u tome da se rastali samo dio metala (nazvan zonom) pa ta kratka rastaljena zona putuje polako kroz relativno dugu traku čvrstog materijala



Sl. 17. Zonalno taljenje. 1 rafinirani čvrsti metal, 2 pokretno grijalo, 3 rastaljeni metal, 4 nerafinirani čvrsti metal, 5 granica taljenja, 6 granica skručivanja

(sl. 17). Zbog veće topljivosti primjesa u tekućem metalu koncentriraju se primjesa u rastaljenoj zoni i putuju zajedno s njom do kraja trake. Zonalno taljenje služi za proizvodnju vrlo čistih metala (omjer primjesa prema metalu $1:10^7$ do $1:10^9$). Tako je, npr., zonalno taljenje drugi ili treći stupanj rafinacije silicija, germanija, indija, galija, antimona i drugih metala za izradbu poluvodiča.

HIDROMETALURGIJA

Hidrometalurgija obuhvaća postupke prevođenja rude u vodenu otopinu i postupke ekstrakcije metala iz otopine bez primjene električne energije. Donedavno je ta metoda najviše služila u proizvodnji rjeđih metala, a u posljednje je vrijeme sve važnija i u proizvodnji ostalih metala.

Kemijska rafinacija. Osnovnom se metalu dodaje reagens, koji s jednom ili više primjesa tvori spoj gotovo netopljiv u metalu i izdvaja se u trosku. Najefektivniji je reagens kisik iz zraka, a upotrebljavaju se čisti kisik i čvrsti oksidansi koji se na temperaturi rafinacije raspadaju i oslobođaju kisik. Takva se rafinacija primjenjuje u izradbi čelika, za odstranjivanje nekih primjesa iz bakra (v. *Bakar*, TE 1, str. 656), olova i sl. Jefstin je reagens i sumpor, koji se upotrebljava za odstranjivanje bakra iz olova i kositra. I klor je jeftin reagens, ali se u ekstraktivnoj metalurgiji sve manje primjenjuje. Ponekad se klor upotrebljava u ljevaonicama za čišćenje vrlo nečistih talina aluminija.

Likvacija. Postupak likvacije zasniva se na temperaturnoj zavisnosti topljivosti primjesa u osnovnom metalu. Tako se katkad može primjesa odvojiti iz tekućeg metala sniženjem temperature gotovo do tališta metala, pa se primjesa izluči u čvrstom stanju, npr. bakar iz olova, željezo iz cinka ili kositra. Ako u sustavu dviju ili više komponenata postoji područje rastavljanja (v. *Metalografija*), mogu se hlađenjem dobiti dvije taline koje se međusobno ne mijesaju i koje su dosta čiste (ako su ostali elementi sustava slabo topljivi). Takav je sustav talina olovo-cink. O eutektičkoj točki ovise da li će se rafinacijom koncentracija primjesa u metalu dovoljno smanjiti. Eutektička točka mora u dijagramu biti što bliže položaju čistoga osnovnog metala. U sustavu olovo-bakar eutektik je pri 99,94% Pb, a u sustavu olovo-cink monotekтик je pri 99,5% Pb, što je blizu čistom olovu, ali ipak nije dovoljno da bi olovo bilo potpuno rafinirano. Ako je koncentracija primjesa u eutektiku previsoka, njena se topljivost može smanjiti.

Kako se hidrometalurški postupci sastoje i od kemijskih reakcija koje se zbijaju u otopinama, a najčešće su to redoks-reakcije (v. *Oksidacija i redukcija*), kao mjerilo za vjerojatnost odvijanja neke reakcije služi elektrokemijski (ili elektrodnji) potencijal E (v. *Baterija*, TE 1, str. 687; v. *Elektrohemija*, TE 4, str. 380). Naime, kao i svaka kemijska reakcija, i redoks-reakcija zbiva se spontano kada se slobodna entalpija sustava smanjuje, tj. kada je promjena slobodne entalpije (ΔG) negativna. U redoks-reakcijama može se promjena slobodne entalpije izraziti u obliku električne energije

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot \text{EMS}, \quad (22)$$

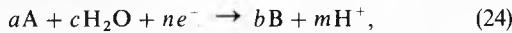
gdje je n broj molova elektrona koji se prilikom reakcije oslobode na anodi i vežu na katodi, F količina električne koju prenese 1 mol elektrona (Faradayeva konstanta), a EMS elektromotorna sila redoks-reakcije. Iz toga slijedi da se redoks-reakcija u nekom sustavu odvija spontano ako elektromotorna sila ima pozitivnu vrijednost.

I metal uronjen u otopinu svojih iona tvori redoks-sustav. Metalni ioni iz metala nastojat će prijeći u otopinu, ali će i metalni ioni iz otopine težiti da priđu u metal. Vjerojatnost tog prijelaza nije za oba smjera jednaka, pa će se između metala i otopine uspostaviti razlika potencijala. Tako je stvoren polučlanak, a metal je elektroda takva polučlanka. Potencijal metala s obzirom na otopinu njegovih iona mjeri je za reducijsku moć metala, odnosno za oksidacijsku moć njegovih iona. Razlika potencijala u polučlanku (elektrodnji potencijal) ne može se mjeriti izravno, već se može odrediti razlika potencijala između dviju elektroda. Ta je razlika elektromotorna sila nastalog galvanskog članka. Ako je ta druga elektroda standardna ili normalna vodikova elektroda (vodik je na platinjskoj elektrodi pod atmosferskim tlakom, aktivitet vodikovih iona 1 mol/dm³, a temperatura 25 °C, na kojoj je potencijal dogovorno 0), tada se elektrodnji potencijali mogu uspoređivati (v. *Baterija*, TE 1, str. 688). Ako redoks-sustav nije pod standardnim uvjetima, može se njegov potencijal izračunati pomoću Nernstove jednadžbe

$$E = E^\ominus + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[O]}{[R]}, \quad (23)$$

gdje je E^\ominus standardni potencijal, (O) koncentracija oksidiranog oblika, a $[R]$ koncentracija reduciranog oblika redoks-sustava.

U mnogim redoks-reakcijama u vodenim otopinama, a tako su često i hidrometalurške reakcije, sudjeluju vodikovi i hidroksidni ioni, pa elektrodnji potencijal (i elektromotorna sila članka) ovisi i o pH-vrijednosti otopine. Za općenitu hidrometaluršku reakciju



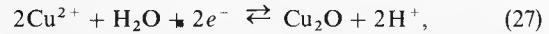
(gdje su a , b , c i m molovi reaktanata ili produkata, A i B oksidirani, odnosno reducirani oblik sustava, n je broj molova elektrona, a e^- označuje elektron), Nernstova jednadžba glasi

$$\text{EMS} = \text{EMS}^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b a_H^m}{a_A^a}, \quad (25)$$

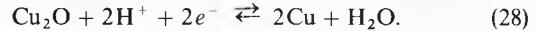
u kojoj a označuje aktivitet, dok je a_{H_2O} uzet u obzir u EMS^\ominus . Pretvorivši prirodne logaritme u dekadske i uvezši u obzir da je $-\lg[H^+] = \text{pH}$, dobiva se (za temperaturu 25 °C)

$$\text{EMS} = \text{EMS}^\ominus + 0,0591 \frac{m}{n} \text{pH} - \frac{0,0591}{n} \lg \frac{a_B^b}{a_A^a}. \quad (26)$$

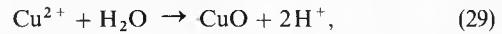
Taj je izraz osnova Pourbaixovih dijagrama, koji za različite reakcijske sustave opisuju ovisnost potencijala (E) ili elektromotorne sile reakcije (EMS) o kiselosti (pH) otopine (sl. 18). Izraz (26) može se u tom smislu shvatiti kao jednadžba pravca, u kojoj koeficijent smjera pravca iznosi 0,0591 m/n . Očito je da će koeficijent smjera biti pozitivan, tj. da će s porastom kiselosti otopine rasti elektromotorna sila onih reakcija za koje m i n imaju jednak predznak u jednadžbi reakcije napisanoj u obliku izraza (24). Primjer je za to reakcija



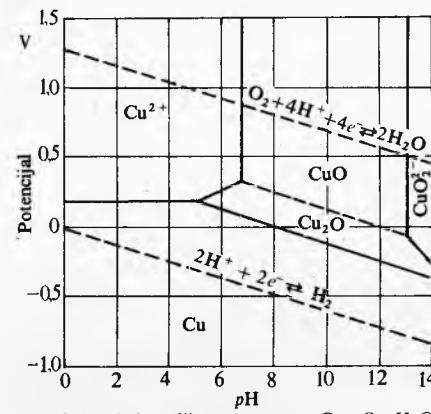
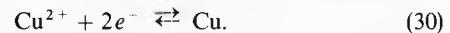
za koju je prema izrazu (26) $m/n > 0$ ($m/n = 1$), pa je koeficijent smjera pravca pozitivan (iznosi 0,0591). Međutim, obično se hidrometalurške reakcije odvijaju tako da u jednadžbi reakcije, napisanoj u obliku izraza (24), m i n imaju suprotan predznak, pa je, prema izrazu (26), $m/n < 0$, tj. s porastom kiselosti otopine elektromotorna sila tih reakcija opada. Kao primjer može poslužiti reakcija



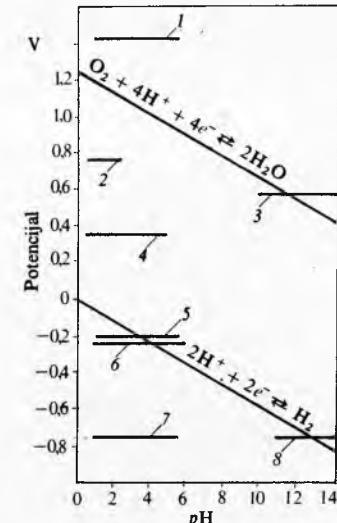
Ako je $n = 0$, nema prijenosa elektrona, dakle ta reakcija nije redoks-reakcija. Primjer je reakcija



u kojoj nema ovisnosti pH o potencijalu, pa je reakcija u Pourbaixovu dijagramu (sl. 18) predstavljena okomitim pravcem. Ako je $m = 0$, tada je potencijal neovisan o pH, pa se reakcija u dijagramu prikazuje kao vodoravan pravac, npr. za reakciju



Sl. 18. Pourbaixov dijagram za sustav Cu - O - H₂O



Sl. 19. Ovisnost elektrodnog potencijala o pH-vrijednosti otopine.

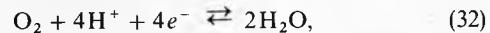
1 Au³⁺ | Au, 2 Fe³⁺ | Fe²⁺,

3 MnO₄⁻ | MnO₄²⁻, 4 Cu²⁺ | Cu,

5 V²⁺ | V²⁺, 6 Ni²⁺ | Ni,

7 Zn²⁺ | Zn, 8 Se²⁺ | Se

Pourbaixov dijagram jest ravnotežni dijagram koji prikazuje moguća područja postojanja pojedinih komponenata. Ako se u dijagram ucrtaju i pravci za reakcije

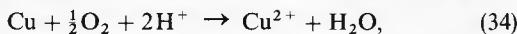


dobiva se dijagram pomoću kojeg se može odrediti mogućnost odvijanja reakcija u vodenim otopinama, pa takav Pourbaixov dijagram (sl. 19) ima u hidrometalurgiji istu ulogu kao što u pirometalurgiji ima dijagram ovisnosti slobodne ental-

pije o temperaturi (sl. 2). Naime, reakcija (31) predstavlja općenito izluživanje kiselinom, a reakcija (32) izluživanje kiselinom, ali u oksidacijskim uvjetima. Prema tome, svi metali kojima elektrodni potencijal leži u dijagramu niže od potencijala reakcije (31) mogu se izluživati kiselinama, a vodikom ih se ne može reducirati iz otopina. Metali kojima je elektrodni potencijal između potencijala reakcija (31) i (32) mogu se izluživati kiselinama jedino u oksidacijskim uvjetima i mogu se reducirati vodikom iz otopina, a metali kojima je elektrodni potencijal viši od potencijala reakcije (32) ne mogu se uopće izluživati kiselinama (osim ako tom prilikom ne stvaraju kompleksne ione kao srebro i zlato; v. *Cijanizacija*, TE 2, str. 641). Tako, npr., izluživanje bakra kiselinom nije moguće jer je elektromotorna sila reakcije



negativna i za $\text{pH} = 4$ iznosi $-0,54$ V. Međutim, izluživanje bakra moguće je u oksidacijskim uvjetima prema reakciji



jer elektromotorna sila te reakcije pri $\text{pH} = 4$ iznosi $\sim 0,70$ V.

U hidrometalurškim procesima heterogene reakcije teku na faznim granicama čvrsto—tekuće (izluživanje, precipitacija) i tekuće—plinovito (redukcija metala iz otopine pomoći plina). S gledišta kemijske kinetike, cijelokupni proces može se podijeliti na tri stupnja: dovod reaktanata do mjesta reakcije, kemijska reakcija, odvod reakcijskih proizvoda od mjesta reakcije. Dovod reaktanata i odvod reakcijskih proizvoda zbiva se difuzijom. Pri izluživanju ruda reagensi moraju difundirati do površine rudnih čestica, a nastale ione treba odvoditi u otopinu. Pri precipitaciji ioni metala koji se izlužuju moraju difundirati do površine metala. Prilikom redukcije metala iz otopine pomoći plina metalni ioni i plinoviti reducens difundiraju do površine nukleusa na kojoj teče reakcija redukcije, a ioni nastali iz plinovitog reducensa difundiraju od mjesta reakcije. Kako je difuzija obično najsporiji stupanj procesa, može se ubrzati povišenjem temperature (poveća se difuzijski koeficijent), povećanjem reakcijske površine (usitnjavanjem čvrste faze), intenzivnim miješanjem (smanjuje se debljina graničnog sloja) i povećanjem koncentracijskog gradijenta (v. *Difuzija*, TE 3, str. 300). Tokom reakcije može se mehanizam reakcije promijeniti, npr. ako se na površini čvrste faze luženjem stvara gusta netopljiva faza i sl. S druge strane, povećanjem temperature brzina difuzije raste sporije nego brzina kemijske reakcije, pa se može dogoditi da je na nižim temperaturama najsporiji stupanj procesa upravo kemijska reakcija. Granica povišenja temperature pri atmosferskom tlaku jest vrelište otopine. Ako se poveća tlak, može se povećati i temperatura, a time i brzina procesa.

Hidrometalurški proces sastoji se od više postupaka. Prvi je priprema ili transformacija rude, zatim slijedi prevođenje korisnih sastojaka rude u otopinu (luženje), otopina se po potrebi pročisti, a nakon toga slijedi izluživanje metala iz otopine (redukcija), te rafinacija.

Priprema (transformacija) rude za prevođenje korisnih sastojaka u otopinu luženjem nije uvijek potrebna. Neke rude (oksidne rude bakra, zlatonošne rude) luže se izravno. Svrha je pripreme rude da se njeni korisni sastojci pretvore u topljni oblik, a štetne primjese po mogućnosti u netopljivi oblik. Priprema rude može biti pirometalurška ili hidrometalurška. Kao *pirometalurška priprema* primjenjuje se jedino prženje, koje može biti sulfatizacijsko, oksidacijsko, reduksijsko ili kloridno. Tipičan primjer sulfatizacijskog prženja sreće se prilikom hidrometalurške proizvodnje cinka, u kojoj se sulfidni koncentrati prže, obično u pećima s fluidizirajućim slojem, pod takvim uvjetima da u pržencu osim oksida ostaje i oko 10% cink-sulfata. I oksidacijsko prženje primjenjuje se prilikom preradbe sulfidnih ruda, a primjer reduksijskog prženja može se naći u elektroličkoj proizvodnji mangana, kojom se prilikom viši manganovi oksidi netopljivi u sumpornoj kiselini prženjem reduciraju do topljivog mangan(II)-oksida. Kloridno prženje primjenjuje se u hidrometalurškoj pripremi rude za prevođenje netopljivih primjesa u topljive kloride, koji se zatim

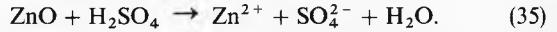
mogu lako izluživati. Primjer za to može se naći u metalurgiji kositra; oksid kositra sadržan u rudi netopljiv je u kiselinama, a primjese (olovo, antimон и bismut) postaju topljive prevođenjem u kloride. Kloridno prženje primjenjuje se i u elektrometalurgiji (npr. u proizvodnji magnezija) za prevođenje metalnog oksida u klorid, koji se tada kao talina reducira do metala.

Hidrometalurškom pripremom obogaćuje se ruda tako da se izluže primjese ili da se korisni metali prevedu u tekuću fazu i odvoje od jalovine. Primjer je za to amalgamacija plemenitih metala, koji se u obliku tekućih amalgama selektivno odvajaju od jalovine (v. *Amalgamacija*, TE 1, str. 250). Izluživanje primjesa često je samo hidrometalurška priprema rude za dalju pirometaluršku preradbu. Tako se, npr., zbog netopljivosti kositrovih minerala mogu primjese iz ruda odvojiti prije redukcije otapanjem u kiselinama.

Luženje je operacija selektivnog otapanja jednog ili više sastojaka rude, koncentrata ili međuproizvoda sa svrhom da ga se odvoji od jalovine (v. *Luženje*, TE 7, str. 572). Iako postoji mnogo reagensa koji se u vodenim otopinama mogu upotrijebiti za luženje, malo je onih koji su ekonomični za dobivanje običnih metala. Osim toga, u obzir se mora uzeti selektivnost luženja, mogućnost regeneracije reagensa i korozija opreme. Kao lužila uglavnom služe vodene otopine kiselina, lužina i nekih soli. Od kiselina najčešće se upotrebljava sumporna kiselina koja je relativno jeftina, iako nije dovoljno selektivna. Solna i dušična kiselina jaki su reagensi, ali ih se malo upotrebljava jer nisu selektivne i uzrokuju jaku koroziju opreme. Od lužine se najviše upotrebljava otopina amonijaka i otopine amonijevih soli. Takve su otopine vrlo selektivno lužilo za bakar, nikal, kobalt, lako se regeneriraju i ne korodiraju opremu.

S obzirom na vrstu sastojaka u rudi u hidrometalurgiji se primjenjuje više načina luženja.

Luženje otapanjem u vodi, tj. fizikalnim procesom koji nastaje kontaktom rude s vodom kao otapalom. Luženje otapanjem u vodi često je kombinirano s kemijskom reakcijom. Tako se, npr., prilikom luženja cinkova prženca cink-sulfat otapa u vodi, a cink-oksid reagira s dodanom sumpornom kiselinom i prelazi u otopinu kao sulfat

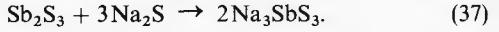


Vodom se izlužuju i natrijevi i kalcijevi aluminati dobiveni preradbom boksita s mnogo silicija, a razrijeđena lužina daje se da se poveća brzina izluživanja.

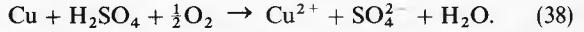
Luženje spojeva metala uz jednostavnu kemijsku reakciju sviđi se u praksi uglavnom na reakcije oksida s kiselinom ili lužinom, npr. reakcija (35) ili luženje boksita



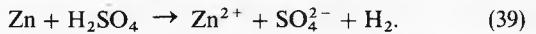
Sulfidi su teško topljni u kiselinama, pa se za sada ta reakcija industrijski ne primjenjuje. Međutim, u hidrometalurškoj proizvodnji antimona sulfidne rude luže se natrij-sulfidom



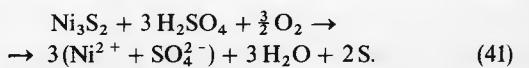
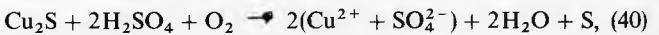
Luženje metala uz njegovu oksidaciju primjenjuje se praktično samo za bakrene rude koje sadrže samorodni bakar



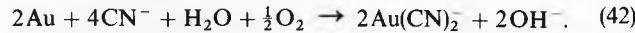
Umjesto sumpornom kiselinom može se lužiti i pomoći željezo(III)-sulfata $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Reakcija između metala i kiseline u neoksidativnim uvjetima nastupa obično prilikom korozije ili prilikom otapanja sekundarnih sirovina koje sadrže manje plemenite metale, npr. pri preradbi cinkovih ostataka i pepela



Luženje uz oksidaciju aniona metalne soli primjenjuje se, npr., pri autoklavnom luženju bakar-niklovinih sulfidnih ruda sumpornom kiselinom ili amonijakom



Luženje uz tvorbu kompleksnih spojeva glavni je način dobivanja srebra i zlata iz njihovih primarnih ruda (v. *Cijanizacija*, TE 2, str. 641):



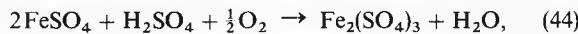
Luženje uz redukciju metala industrijski se gotovo ne primjenjuje.

Lužiti se može na mjestu, u gomilama, perkolacijom, agitacijom, pri povиšenim temperaturama i pod tlakom.

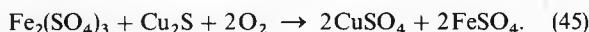
Luženje na mjestu primjenjuje se za rude koje su toliko siromašne da ih se ne isplati kopati, već se lužilo dovodi u nalazište rude (npr. napušteni kopovi rudnika bakra). Na tim se mjestima luži kroz duže vrijeme, ponekad i više godina. U tu se vrstu luženja ubraja i izluživanje starih haldii, naročito bakrenih troski, što se u velikom obujmu radi u SAD. Betonska ili asfaltna podloga ispod halde omogуuje skupljanje otopine. Pri luženju na mjestu danas se često primjenjuje sposobnost nekih mikroorganizama (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*) da kataliziraju oksidaciju sulfida željeza ili elementarnog sumpora zrakom iz atmosfere. Taj se način naziva *mikrobiološkim luženjem* i mnogo se upotrebljava za luženje bakra i urana. Vjerovatni mehanizam mikrobiološkog luženja bakra uključuje početnu reakciju s kisikom iz zraka u prisutnosti sumporne kiseline



Thiobacillus ferrooxidans katalizira oksidaciju željezo(II)-iona

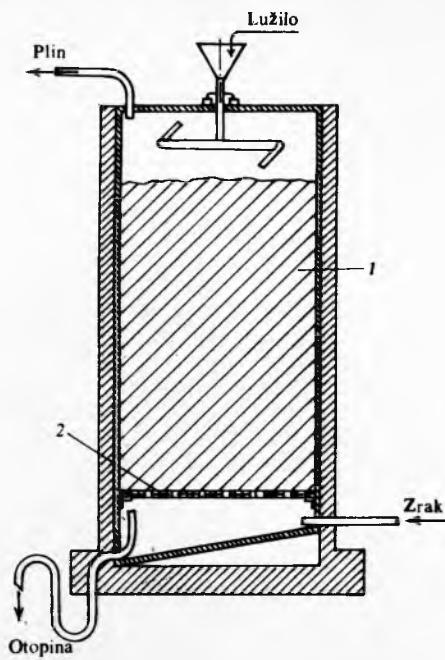


a stvoreni željezo(III)-sulfat oksidira bakar(I)-sulfid i prevodi ga u otopinu

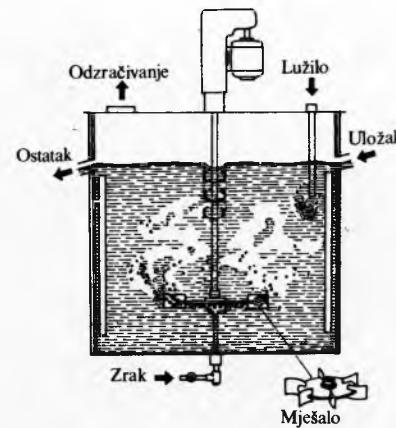


Nastali željezo(II)-sulfat ponovno se posredovanjem mikroorganizama oksidira i tako se proces nastavlja. To je indirektno mikrobiološko luženje, dok u direktnom mikrobiološkom luženju mikroorganizmi sudjeluju u izravnom enzimatskom višestepenom katalitičkom procesu oksidacije sulfida do sulfata. Pokazalo se da se tako mogu oksidirati brojni sulfidi: FeS_2 , CuS , Cu_2S , CuFeS_2 , ZnS , NiS , PbS , MoS_2 , Sb_2S_3 , CoS , As_2S_3 .

Luženje u gomilama u principu je slično luženju haldi. Siromašna ruda slaže se u gomile na betonsku podlogu i prska lužilom. Radi lakšeg dovoda lužila i kisika iz zraka nižim slojevima rude, u gomile rude utaknute su okomite perforirane cijevi.

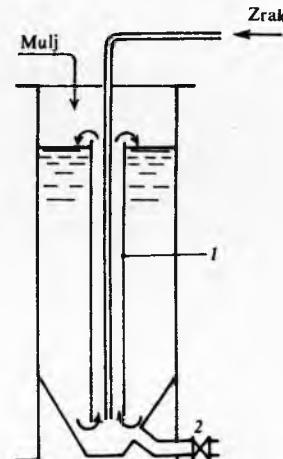


Sl. 20. Uredaj za luženje perkolacijom. 1 nasipana ruda, 2 rešetka



Sl. 21. Uredaj za luženje agitacijom s mehaničkim miješanjem

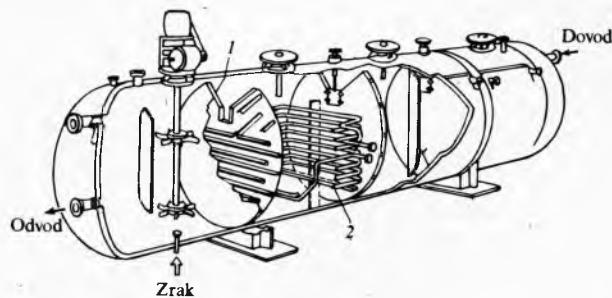
Za *perkolaciju* ruda se sipa u velike posude s perforiranim dnem (sl. 20). Lužilo se dodaje na vrhu i prodire prema dnu posude kroz sloj rude. Više perkolacijskih posuda može se spojiti u bateriju za protustrujno luženje (v. *Luženje*, TE 7, str. 574); svježa ruda doprema se u zadnju, a svježe lužilo ulazi u prvu posudu i postepeno prelazi iz posude u posudu. Na izlazu iz posljednje posude dobiva se zasićena otopina. Ruda mora biti komadasta i porozna, a posude mogu imati kapacitet do 12 kt. Ta se metoda primjenjuje za luženje ruda zlata, bakra i urana. Za luženje agitacijom miješa se sitno mljevena ruda ili koncentrat s lužilom pa se dobiva mulj koji sadrži 40–70% čvrstih čestica. Mulj se mijesha mehanički (sl. 21) ili komprimiranim zrakom (u aparatu nazvanom pačuka, sl. 22). Taj se način luženja najviše upotrebljava jer se u metalurgiji rijetko izravno prerađuju rude, već uglavnom sitnozrnati koncentrati.



Sl. 22. Aparat pačuka za izluživanje. 1 središnja šupljia cijev, 2 otvor za pražnjenje

Ako je na običnim temperaturama ($\sim 25^\circ\text{C}$) luženje sporo, upotrebljavaju se koncentrirana i vruća lužila (*luženje pri povиšenim temperaturama*). Takvo se luženje primjenjuje za ilmenit (dobivanje titana) i monacit (dobivanje lantanida), te za volframitove koncentrate. Ruda ili međuproizvod može se i pržiti s reagensom, a zatim otopiti u vodi. Tako se iz anodnog bakrenog mulja odvaja selen; mulj se prži na 400°C uz dodatak sumporne kiseline. U sinter-postupku za preradbu boksita prži se boksit sa sodom i vapnom, a nastali natrijevi i kalcijevi aluminati izlužuju se vrućom vodom ili vrućom razrijedenom lužinom.

Ako ni luženje na temperaturama bliskim vrelisu nije dovoljno brzo, luži se na još višim temperaturama, ali uz povećan tlak (*luženje pod tlakom*). Za takvo luženje upotrebljavaju se autoklavi koji mogu biti okomiti ili vodoravni (sl. 23). Taj se način primjenjuje za luženje boksita prema Bayerovu postupku (okomiti autoklavi) i za luženje niklovih ili



Sl. 23. Vodoravni autoklav za luženje. 1 pregrada, 2 cijevi za hlađenje

nikal-bakrenih koncentrata (vodoravni autoklavi s dovođenjem kisika).

Odvajanje netopljive faze. Nakon luženja mora se netopljiva faza odvojiti. Obično se prvo primjeni dekantiranje, a otopina se od mulja odvaja filtriranjem. Upotrebljavaju se vakuumski filtri (filtri s bubenjem, disk-filtri) ili tlačni filtri (v. *Filtracija*, TE 5, str. 406). Čvrsta se faza mora isprati da bi se smanjio gubitak metala i reagensa. Nakon luženja komadaste rude u gomilama ili perkolacijom obično nije potrebna dekantacija ni filtriranje, jer se otopina iscjedi iz sloja rude, ali treba isprati čvrsti, netopljni talog.

Već prema načinu izdvajanja metala iz otopine i prema njegovim svojstvima, ponekad se otopina dobivena luženjem treba pročistiti da se odvoje primjese koje bi smetale u njoj daljоj obradi. To se postiže dodatkom reagensa ili smanjenjem kiselosti. Može se primijeniti i selektivna ekstrakcija. Ta se metoda naročito primjenjuje u metalurgiji rijetkih metala za razdvajanje različitih metala u otopini, npr. hafnija od cirkonija (v. *Cirkonijum*, TE 2, str. 669), niobija od tantalita ili za pročišćivanje otopine izdvajanjem korisnog metala (npr. prilikom dobivanja urana), a u posljednje vrijeme i za hidrometaluršku preradbu bakrenih ruda. U iste se svrhe, tj. za međusobno razdvajanje metala i za pročišćivanje otopine, primjenjuje i izmjena iona, posebno prilikom dobivanja renija i rijetkih zemalja.

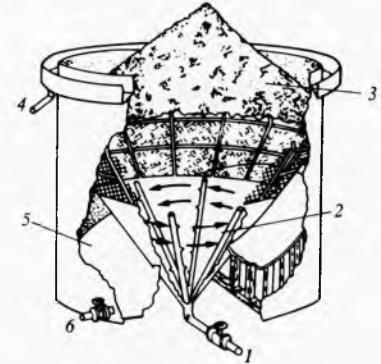
Osobito je potrebno očistiti otopinu prije elektrolitičkog izdvajanja nelemenitih metala, jer bi se inače s osnovnim metalom izdvajale i plemenite primjese. Tipičan je primjer za to čišćenje elektrolita pri hidrometalurškom dobivanju cinka (v. *Cink*, TE 2, str. 654). Vrlo se često talog, nastao čišćenjem otopine, dalje obrađuje jer sadrži korisne sastojke, npr. iz taloga pri pročišćivanju cinkove otopine dobiva se kadmij.

Izluciwanje metala. Metal se iz otopine može izlučiti cementacijom, taloženjem uz sniženje temperature otopine ili uz promjenu pH, zatim djelovanjem plinovitog reducensa, te elektrolizom.

Cementacija se temelji na razlici elektrodnih potencijala različitih metala; elektronegativniji, manje plemeniti metal otapat će se u otopini u kontaktu s ionima plemenitijeg metala, a plemenitiji će se metal taložiti (cementirati) iz otopine. Tako se, npr., željezo upotrebljava za cementaciju bakra (v. *Bakar*, TE 1, str. 655), a cink za cementaciju zlata i srebra. Dobivene metale treba rafinirati pirometalurški ili elektrolizom, jer precipitat sadrži, osim osnovnog metala, i sve primjese plemenitije od metala kojim se cementiralo, te manju količinu metala kojim se cementiralo. Osim toga cementacija se primjenjuje i za odstranjanje plemenitijih metala iz otopine manje plemenitog metala. Takav se primjer nalazi pri pročišćivanju otopine cinkovih iona, iz koje se cinkom cementira bakar i kadmij, ili pri uklanjanju bakra iz otopine niklovih iona prije elektrolitičkog izlučivanja nikla.

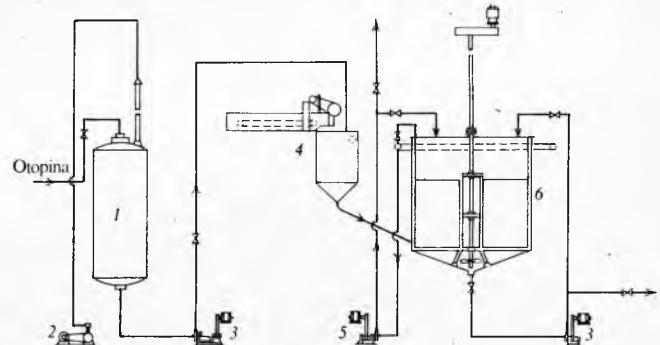
U metalurgiji bakra najjednostavniji i najviše upotrebljavan cementacijski uređaj jest otvoreno korito, u koje po žlebovima ulazi zasićena otopina bakrenih iona. Korita su napunjena otpacima željeza ili čelika, obično u trostrukom suvišku od stehiometrijski potrebne količine. U nekim vrstama korita otpaci leže na drvenim rešetkama iznad dna, a cementirani bakar skuplja se na dnu, pa ga je lakše odvojiti od otpadaka. U posljednje vrijeme industrijski su razvijeni dina-

mički precipitatori, među kojima je najuspješniji konusni precipitator tipa Kennecott (sl. 24). Postrojenje je visoko do 7 m s promjerom do 4 m. Otopina se vrtložno potiskuje nagore kroz komadaste čelične otpatke. Vrtloženje otopine ispirje cementirani bakar s površine otpadaka i on ostaje suspendiran u otopini, a nakon što se vrtloženje u širem dijelu uređaja smanji, čestice bakra potonu kroz sito na dno. Potrošnja željeza u tim je precipitatorima dvaput manja od one u kotitima.



Sl. 24. Konusni precipitator za bakar. 1 ulaz otopine, 2 vrtložna zona, 3 otpaci željeza i čelika, 4 izlaz istrošene otopine, 5 zona taloženja bakra iz suspenzije, 6 izlaz cementiranog bakra

U hidrometalurškoj preradbi zlatnih ruda cijanidnim postupkom otopina se nakon luženja čisti od čvrstih čestica, vakuom se uklanja zrak, dodaje se stehiometrijska količina cinkova praha za cementaciju, a cementirano zlato odvoji se od otopine u vakuumskim filterima (sl. 25).

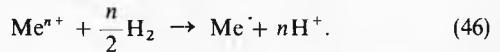


Sl. 25. Precipitacija zlata iz cijanidnih otopina (postupak Crowe-Merill). 1 toranj za odzračivanje, 2 vakuumska pumpa, 3 pumpa, 4 uređaj za emulgiranje i dodavanje cinka, 5 pumpa za vraćanje istrošene otopine, 6 vakuumski precipitacijski filter

Taloženje metalnog spoja iz otopine smanjenjem topljivosti (sniženjem temperature) ili hidrolizom (uzrokovanim promjenom pH) primjenjuje se kao jedan od postupaka prilikom dobivanja metala redukcijom nekog njegova čistog spoja. Taj se način često upotrebljava u dobivanju rijetkih metala. Ponekad se istodobno smanjuje temperatura i razrjeđuje otopina, npr. u proizvodnji aluminija za taloženje aluminij-hidrata iz aluminatne otopine (v. *Aluminijum*, TE 1, str. 226).

Metalni spoj može se taložiti i kemijskom precipitacijom, uvođenjem reagensa u otopinu, npr. taloženje amonij-uranata iz otopine uranil-nitrata uvođenjem amonijaka, što je jedna od metoda dobivanja uran-trioksida. Mnogi primjeri kemijske precipitacije nalaze se i u metalurgiji rijetkih metala.

Pri redukciji plinom uvođi se u otopinu plinoviti reducens, obično vodik, koji reducira metalne ione



Spontana redukcija vodikom moguća je, dakako, samo ako je

standardni elektrodni potencijal metala veći od nule. Taj se postupak primjenjuje u metalurgiji nikla, kobalta i bakra, najviše za izradbu metalnih prašaka. Budući da je redukcija nikla i kobalta moguća tek pri višim vrijednostima pH (sl. 19), pri kojima ioni tih metala nisu stabilni zbog hidrolize, u otopinu se dodaje amonijak i tvore stabilni kompleksni ioni tipa $[Me(NH_3)_x]^{2+}$. Proces redukcije plinom zviba se na površini čvrste faze, pa se u otopinu dodaju nukleusi (klice) metala koji se reducira. Metal dobiven redukcijom pomoću plina dovoljno je čist, pa rafinacija nije potrebna.

Redukcija nikla vodikom provodi se na temperaturi 200°C i pod tlakom 3 MPa (oko 30 at), pa se upotrebljavaju autoklavi slični onima za luženje pod tlakom. U autoklav se uvodi otopina s niklom i dodaju se klice, a potrebna temperatura postiže se grijanjem parom. Miješanje otopine mehaničkim mijesalicama sprečava taloženje klica. Nakon reakcije u trajanju od pola do jednog sata mijesanje se zaustavi, čestice nikla talože se na dnu, iscrpljena otopina se ispusti iz autoklava, uvede se svježa otopina i postupak se ponavlja. Nakon uključenog mijesanja čestice nikla podignu se s dna i nikal iz svježe otopine izlučuje se na starim česticama. Postupak se ponavlja oko 50 puta prije no što se iz autoklava vadi talog reduciranih niklova mulja. Za bolje izlučivanje metala na klice se obično dodaju katalizatori, npr. antrakinon za taloženje nikla. Oko 5% taloga ostavi se u autoklavu kao klice za sljedeću seriju redukcija. Ostatak nikla i kobalt iz iscrpljene otopine regeneriraju se pomoću plinovitog sumporovodika, pa se talože niklovi i kobaltovi sulfidi. Sličan postupak primjenjuje se i u metalurgiji zlata, pri kojem se uvođenjem plinovitog sumpor-dioksida u iscrpljeni kloridni elektrolit nakon elektroličke rafinacije zlata regenerira zlato. Postupak proizvodnje bakrenog praha redukcijom pomoću plina skoro je identičan postupku za nikal.

ELEKTROMETALURGIJA

Pod elektrometalurgijom podrazumijevaju se procesi dobivanja i rafinacije metala pomoću električne energije. Elektrometalurgija se razvrstava na elektrotermiju, elektroličko dobivanje metala i elektroličku rafinaciju.

Elektrotermija obuhvaća dobivanje metala, legura (naročito ferolegura) i nemetalnih proizvoda (silicij-karbidi, korund, kvarc i sl.) u električnim pećima. Principi dobivanja metala u električnim pećima jednaki su onima pri pirometalurškim procesima, ali se toplina potrebna za proces dobiva pretvorbom električne energije (v. *Elektrotermija*, TE 5, str. 182).

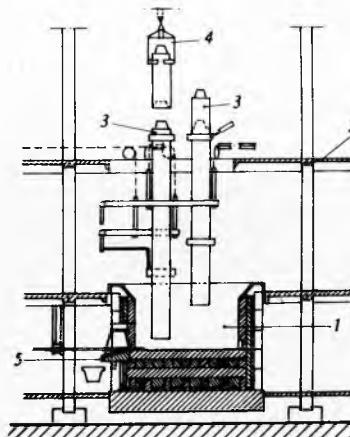
Elektroličko dobivanje metala i elektrolička rafinacija jesu postupci elektrolize, u kojima kao elektrolit služi vodena otopina ili talina neke soli (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 388). Ako se na neki galvanski članak, dakle na elektrokemijski sustav od dviju elektroda uronjenih u otopinu s metalnim ionima, priključi vanjski izvor električne energije, na katodi će se izlučivati metal kada zbroj elektromotorne sile članka i vanjske elektromotorne sile bude veći od nule. Na katodi se najprije izlučuju električki najpozitivniji ioni po redoslijedu elektrochemijskog naponskog niza (v. *Baterija*, TE 1, str. 688). Ako su elektrodni potencijali iona dvaju ili više metala približno jednaki, ti će se metali izlučivati istodobno. Da ne postoji prenapon (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 381) zbog kojeg je potreban veći vanjski napon za izlučivanje nekog elementa nego što iznosi ravnotežni potencijal, ne bi se moglo elektrolički izlučivati elektronegativne metale iz vodenih otopina, jer bi se prije izlučivao vodik (s potencijalom $E^\ominus = 0$). Dakle, zbog prenapona vodika mogu se elektrolički izlučivati elektronegativni metali sve do mangana. Metali elektronegativniji od mangana ne mogu se izlučivati iz vodenih otopina, nego se kao elektrolit moraju upotrijebiti njihove rastaljene soli.

Mnogi faktori utječu na strukturu metala izlučenog na elektrodi pri elektrolizi. Ako je elektrokemijska reakcija (stvaranje nukleusa) brža od difuzije u graničnom sloju (rasta kristala), izlučeni metal je sitnokristalan, a ako je brža difuzija, metal je grubokristalan. Povećanje gustoće struje ubrzava elektrokemijsku reakciju i smanjuje veličinu kristalnih zrna, a veća

konzentracija iona povećava brzinu difuzije i djeluje obrnuto od gustoće struje. Povišenjem temperature raste brzina difuzije i rasta kristala, a oboje utječu na grubo izlučivanje. Isto djelovanje ima i miješanje elektrolita jer smanjuje koncentracijsku polarizaciju uz elektrodu, što ubrzava difuziju. Mali dodatak koloida u elektrolitu uzrokuje izlučivanje glatkog sitnokristalnog sloja metala na elektrodu.

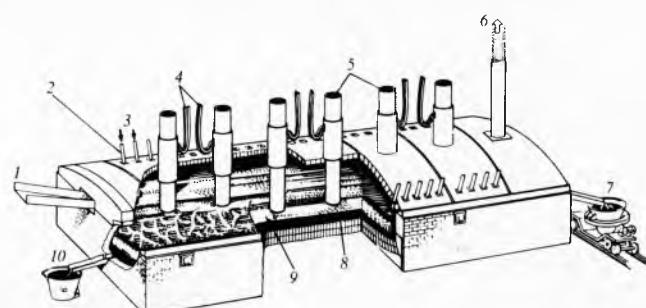
UKupni pad napona radne čelije sastoji se od razlike elektrodičkih potencijala (EMS članka), polarizacije na katodi i anodi te pada napona u elektrolitu, elektrodama, spojevima i u vodovima (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 386). Pri elektroličkoj su rafinaciji katodna i anodna reakcija jednake, ali obrnutog smjera. Zbog toga je radni napon čelije za rafinaciju uvijek niži od radnog napona čelije za dobivanje metala, pa je i potrošnja energije manja. O iskorištenju struje, iskorištenju napona, o elektrodama, međusobnom spajanju elektroda i konstrukciji čelija za elektrolizu v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 388.

Elektrotermija. Električne peći za dobivanje metala razvile su se za potrebe čeličana, pa se i danas najviše upotrebljavaju u metalurgiji čelika, naročito specijalnih nerđajućih čelika, čelika legiranih niklom, kromom, vanadijem, volframom, te brzoreznih i alatnih čelika. U te svrhe služe elektrolučne i induksijske peći (v. *Elektrotermija*, TE 5, str. 182). Elektrolučne peći također se mnogo primjenjuju u proizvodnji ferolegura za potrebe industrije željeza i čelika. Tako se dobivaju ferosilicij (sl. 26), feromangan, ferokrom, ferovolfram, feromolibden, ferovanadij, ferotitan, silikomangan, ferosilikocirkonij, silikocirkonij i silikocalcij.



Sl. 26. Elektrolučna peć za proizvodnju ferosilicija. 1 kada za taljenje, 2 platforma, 3 elektrode, 4 kran za stavljanje i uključivanje elektroda, 5 otvor za ispuštanje taline

U obojenoj se metalurgiji električne peći manje upotrebljavaju. U SAD se cink dobiva elektrotermički prema Sterlingovu postupku (v. *Cink*, TE 2, str. 651), a u SSSR je razvijen elektrotermički postupak (KIVCET) za preradbu cink-olovnih i



Sl. 27. Električna peć za dobivanje bakrenog kamena. 1 šaržiranje konvertorske troske, 2 šaržne cijevi, 3 ulaz prženca, 4 kabli za priključak struje, 5 elektrode, 6 otvor za izlazak plinova, 7 otvor za ispuštanje troske, 8 kamen, 9 troska, 10 otvor za ispuštanje kamena

cink-bakrenih ruda. U Švedskoj i SSSR upotrebljavaju se električne peći za redukciju prilikom dobivanja olova. U nekim zemljama upotrebljavaju se u metalurgiji bakra električne peći za dobivanje bakrenog kamena (sl. 27). U Norveškoj je razvijen Pedersenov postupak za dobivanje glinice preradom boksita u električnim pećima (v. *Aluminijum*, TE 1, str. 228). Neki važni metali kao krom i mangan također se, uz ostale metode, dobivaju i u električnim pećima.

Osim za metale, električne se peći upotrebljavaju i u proizvodnji nemetalnih proizvoda za potrebe metalurgije, kao što su kalcij-karbid, silicij-karbid, taljena glinica za abrazive, magnezij-oksid za vatrostalne materijale, grafit za izradbu elektroda itd.

Elektrolitičko dobivanje metala bilo je prvo primijenjeno u metalurgiji *bakra*, pa se i danas primjenjuje u preradbi oksidnih bakrenih ruda (v. *Bakar*, TE 1, str. 654). Nakon luženja i ekstrakcije otapalom bakrene otopine sadrže bakar u koncentraciji $30\text{--}60 \text{ kg/m}^3$. Elektrolitičke čelije (sl. 28) su betonske, obložene s unutrašnje strane olovom. Katode su početni listovi (početne katode) od elektrolitičke rafinacije bakra, a anode su netopljive i za sulfatne elektrolite izrađene od legure olova s antimonom ili srebrom. Katode se moraju mijenjati svakih 5–8 dana. Potrošnja električne energije iznosi oko $2000\text{--}2500 \text{ kWh}$ na tonu katodnog bakra. Iako je dobiveni katodni bakar (99,75...99,9% Cu) manje čist od elektrolitički rafiniranoga (99,99% Cu), u potpunosti odgovara svim zahtjevima elektroindustrije. Velika postrojenja za hidrometaluršku proizvodnju bakra nalaze se u Africi (Zair, Zambija), a najveće je u Čileu, s godišnjom proizvodnjom bakra od 130 kt.

Važan metal koji se uz ostale metode dobiva elektrolitički jest i *cink* (v. *Cink*, TE 2, str. 652). Dvije trećine svjetske proizvodnje cinka dobivaju se elektrolitički, a približno je takav omjer između elektrolitičkog i pirometalurškog cinka proizведенoga i u Jugoslaviji. Najveće postrojenje za elektrolitičku proizvodnju cinka nalazi se u Kanadi i dostiže proizvodnju do 240 kt godišnje. Velika se postrojenja nalaze i u Australiji, Japanu i Belgiji. Razlike u konstrukciji elektrolitičkih postrojenja za proizvodnju cinka prema onima za bakar jesu u tome što katoda nije od istog materijala koji se na njoj izlučuje, već je od aluminijskog lima, te u tome što se elektrolit mora hladiti. To se postiže prolazom rashladne vode kroz svitke olovnih cijevi u elektrolitičkim čelijama. Katode se mijenjaju svaka 24 sata.

Osim bakra i cinka, elektrolizom iz vodenih elektrolita proizvode se kadmij, antimон, koblat, krom, mangan, galij i srebro.

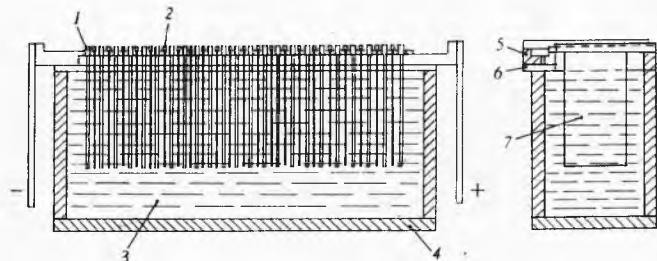
Za elektrolitičku proizvodnju *kadmija* (v. *Kadmij*, TE 6, str. 635) upotrebljavaju se aluminijске katode (sl. 29), koje se mijenjaju svaka 24 sata. Zbog sklonosti izlučivanja kadmija na katodi u obliku dendrita u nekim se postrojenjima primjenjuju čelije s rotirajućim elektrodama (sl. 30).

Elektrolitički se *antimon* proizvodi iz ruda koje sadrže i srebro ili srebro i bakar. Iz ruda se sulfid izlužuje vrućom otopinom natrij-sulfida, a antimón se iz otopine dobiva elektrolizom (v. *Antimon*, TE 1, str. 310). Upotrebljavaju se katode

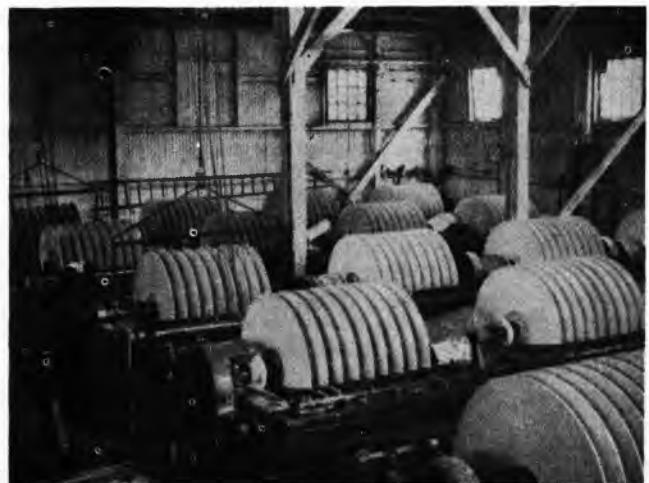
od čelika, a anode od olova ili čelika. Elektroliza se provodi na povišenim temperaturama (50°C ili više), pa su elektrolitičke čelije ponekad zaštićene gumom. Na anodi se stvara natrij-disulfid, koji sprečava izlučivanje antimona na katodi, pa su zbog toga anolit i katolit odvojeni dijafragmom, slično kao u elektrolitičkoj proizvodnji mangana i rafinaciji nikla (sl. 31).

Kobalt se također može dobiti iz sulfatnih otopina (v. *Kobalt*, TE 7, str. 181). Prije elektrolize potrebno je iz otopine ukloniti sav bakar i željezo. Kao i u ostalim elektrolitama iz sulfatnih otopina anode su od legure olova sa srebrom, a katode od nerđajućeg čelika. Radna je temperatura elektrolize oko 60°C . Kobalt skinut s katode pretapa se i rafinira u elektrolučnim pećima.

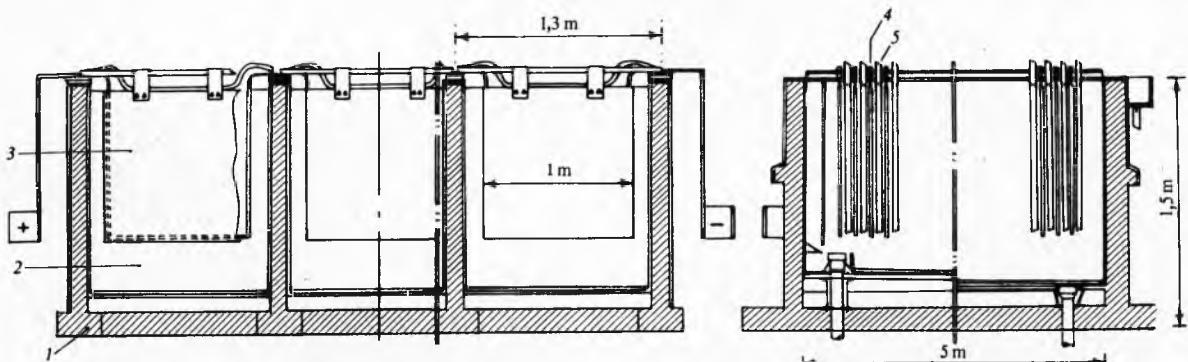
Najčistiji *krom* proizvodi se elektrolitički (v. *Krom*, TE 7, str. 382). Ruda se prvo reducira do ferokroma koji se izlužuje sumpornom kiselinom, željezo se odvaja pomoću amonij-sulfata, a konačno dobiveni amonij-kromov alaun podvrgava se elektrolizi. Na katodi od nerđajućeg čelika izlučuje se krom jedino iz dvovalentnog stanja, što traži vrlo preciznu kontrolu kiselosti otopine. Kako se na anodi stvaraju spojevi šeste-



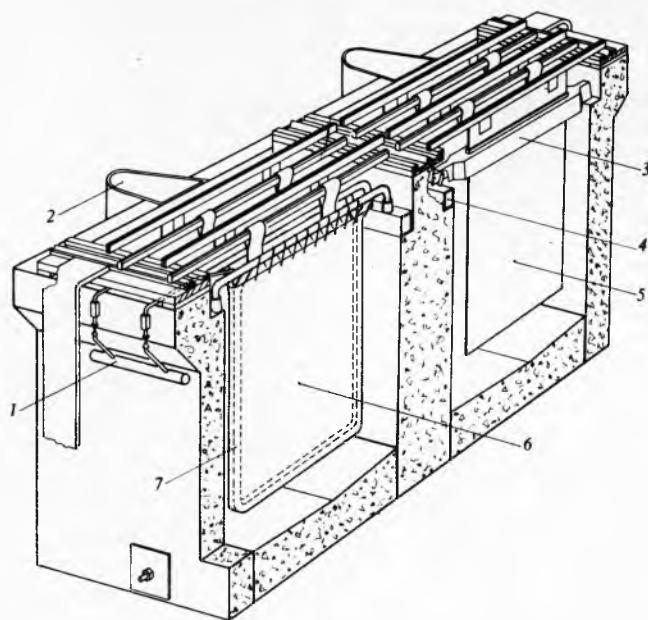
Sl. 29. Elektrolitička čelija za proizvodnju kadmija. 1 olovna anoda, 2 aluminijska katoda, 3 otoplina, 4 olovom obložen drveni tank, 5 bakreni vodič, 6 izolator, 7 jedna od elektroda



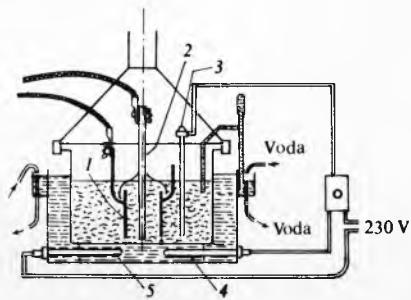
Sl. 30. Čelije s rotirajućim katodama u elektrolitičkoj proizvodnji kadmija



Sl. 28. Čelije za rafinaciju bakra. 1 betonski blokovi, 2 elektrolit, 3 jedna od elektroda (katoda), 4 katoda, 5 anoda



Sl. 31. Ćelija s dijafragmom za elektroličku proizvodnju nikla. 1 dovod katalita, 2 preljev anolita, 3 ekshaustor, 4 cjevod, 5 anoda, 6 katoda, 7 okvir s dijafragmom oko katode



Sl. 32. Ćelija za proizvodnju kroma elektrolizom.
1 anoda od čistog olova, 2 bakrena katoda, 3 termostat u staklenom plasti, 4 voden plasti,
5 unronjena grijala



Sl. 33. Pogled na prostoriju s ćelijama za proizvodnju elektroličkog kroma. Iz desne ćelije izvlači se katoda od nerdajućeg čelika s istaloženim kromom.

rovalentnog kroma, katolit se mora dijafragmom odvojiti od anolita (sl. 32). Najveća postrojenja za elektrolizu kroma na-

laze se u SAD (sl. 33) i Japanu, s godišnjim kapacitetom 2-2,5 kt kroma.

Mangan visoke čistoće proizvodi se također elektrolizom (v. *Mangan*, TE 7, str. 656). Upotrebljavaju se različite oksidne rude, koje treba redukcijom prevesti u mangan(II)-oksid, jer je jedino taj manganov spoj dobro topljiv u sumpornoj kiselini. Elektrolizom iz sulfatne otopine mangan se izlučuje na katodama od nerđajućeg čelika. Da bi se spriječilo ponovo otapanje izlučenog metala u kiselim elektrolitu, pH elektrolita mora biti nešto viši od 7, pa se stoga i za elektroličku proizvodnju mangana upotrebljavaju ćelije s dijafragmom.

Prilikom dobivanja *galija* kao sporednog proizvoda u Bayerovu procesu proizvodnje aluminija primjenjuje se elektroliza (v. *Galij*, TE 6, str. 2). Iz istrošene (Bayerove) lužine galij i aluminij precipitiraju se kao hidroksidi, koji se ponovno otapaju u koncentriranoj otopini natrij-hidroksida, a elektrolizom s elektrodama od nerđajućeg čelika izdvaja se galij. Prema drugoj metodi galij se iz istrošene lužine izdvaja izravno elektrolizom na živinoj katodi.

Proizvodnja *srebra* elektrolizom svodi se na preradbu otpadnih materijala, osobito kupelji za fiksiranje filmova. Elektroliti su natrij-hidrogensulfat i natrij-tiosulfat u ćelijama od tvrde gume ili plastike. Anode su grafitne, a srebro se izlučuje na katodama od nerđajućeg čelika.

Elektrolički dobiveni metali obično su dovoljno čisti da rafinacija nije potrebna, osim ako se upotrebljavaju u specijalne svrhe, npr. antimон и galij u elektrotehnici. Za elektrolizu vrlo elektronegativnih metala (svih metala elektronegativnijih od mangana) umjesto vodenog elektrolita mora se kao elektrolit upotrijebiti talina soli. Tako se dobivaju aluminij, magnezij, natrij, litij, tantal i berilij.

Elektrolička redukcija glinice otopljene u rastaljenom kriolitu (v. *Aluminij*, TE 1, str. 228) još je i danas jedini ekonomični industrijski postupak za proizvodnju *aluminija*. U dobro izoliranim elektroliznim ćelijama elektroliza se odvija na temperaturi $\sim 950^{\circ}\text{C}$, koja se postiže zahvaljujući otporu elektrolita. Tekući aluminij izlučuje se na grafitnoj elektrodi, koja je ujedno i dno ćelije. Anode su grafitni blokovi uronjeni u elektrolit. Anode se troše zbog reakcije između kisika koji se izlučuje na anodi i ugljika anode, pa se posebnim uređajem stalno podešava razmak između anode i katode. Na temelju tzv. anodnog efekta (smanjenjem koncentracije glinice u elektrolitu na manje od 2% znatno se poviši napon ćelije) kontrolira se odvijanje elektrolize i koncentracija glinice u elektrolitu. Potrošnja električne energije u proizvodnji aluminija iznosi 14,5 i 15 kWh po kg aluminija. Dobijeni metal (više od 99,8% Al) upotrebljiv je izravno za sve tehničke svrhe.

Magnezij se također dobiva elektrolički, no taj postupak, za razliku od aluminija, nije jedini proizvodni postupak. Za elektrolizu magnezija upotrebljava se kloridni elektrolit u kojemu se rastaljeni magnezij-klorid elektrolizom reducira (v. *Magnezij*, TE 7, str. 644). Postoje dva tehnička postupaka za elektrolizu magnezija. Prema američkom postupku (postupak Dow) u elektrolitu se nalazi magnezij-klorid dobiven iz morske vode, neutraliziran solnom kiselinom i kristaliziran iz otopine, pa sadrži i nešto kristalne vode. Elektroličke ćelije su željezne i zagrijavaju se izvana na temperaturu $\sim 750^{\circ}\text{C}$. Prema njemačkom postupku (IG Farbenindustrie), bezvodni magnezij-klorid dobiva se kloriranjem magnezij-oksida. Ćelije za elektrolizu izolirane su i radna temperatura $\sim 750^{\circ}\text{C}$ postiže se zbog otpora elektrolita. U oba postupka katode su čelične, a anode grafitne. Stjenke između elektroda sprečavaju reakciju izdvojenog magnezija i klorova. Potrošnja električne energije iznosi oko 18 kWh po kg magnezija.

Natrij se također dobiva elektrolizom rastaljenih klorida. Kako natrij ključa već na temperaturi nižoj od 900°C , sastav elektrolita podešen je tako da se elektroliza odvija na temperaturi $\sim 590^{\circ}\text{C}$ (v. *Natrij*). Elektrolizom se reducira natrij-klorid u čeličnim ćelijama obloženim opeckama otpornim prema kiselinama. Katode su od lijevanog čelika, anode su grafitne, a između elektroda nalazi se dijafragma od čelične mreže. Primjenjuju se jakosti struje između 30 i 50 kA.

Litij se također proizvodi elektrolitički, i to elektrolizom litij-klorida otopljenog u rastaljenom elektrolitu na temperaturi 410°C (v. *Litij*, TE 7, str. 527). Katode su čelične, a anode grafitne. Čelične čelije grijane su izvana.

I pršasti *tantal* dobiva se uglavnom elektrolizom. Elektrolit je čisti kalij-heptafluorantantalat(V) $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, a oksid se dodaje samo kao depolarizator. Čelija je željezna posuda koja djeluje istodobno kao katoda, dok je anoda grafitna. Elektroliza tantala je diskontinuirana; elektrolit se zagrije do 900°C i elektroliza se provodi dok se čelija ne napuni tantalovom prašinom. Zatim se čelija ohladi, elektrolit i tanta-lova prašina se izvade, a nereagirana sol odvoji se od metalne prašine izluživanjem jakim kiselinama. Dobivena tanta-lova prašina sadrži 99,85% tantala.

Dobivanje *berilija* (v. *Berilij*, TE 1, str. 708) elektrolizom rastaljenih klorida ili fluorida zamijenila je danas metalotermijska redukcija. Poznati su i elektrolitički postupci za dobivanje bora, kalcija, cerija, niobija, molibdena, torija, titana, urana i cirkonija, ali se oni ne primjenjuju jer su u upotrebi bolje metode, ili nisu dovoljno razvijeni za industrijsku primjenu.

Elektrolitička rafinacija. Iz vodenih elektrolita u industrijskom mjerilu elektrolitički se rafiniraju bakar, srebro, zlato, nikal, kobalt, olovo, kositar, indij, ponekad i antimon.

Danas se gotovo sav primarni sirovi *bakar* rafinira elektrolizom, jer se jedino tim načinom mogu od bakra odvojiti plemeniti metali zaostali nakon preradbe bakrenih ruda. Polazni materijal za elektrolitičku rafinaciju jest bakar rafiniran plamenom rafinacijom (v. *Bakar*, TE 1, str. 656), koji se iz plamenih rafinacijskih peći automatski ulijeva u anode. Masa je anodnih ploča $300\cdots 350$ kg. Katode su tzv. početni listovi, tj. u posebnim elektrolitičkim čelijama izrađeni limovi izluženog bakra, debljine $3\cdots 5$ mm i mase oko 5 kg. Elektrolit je sulfatna otopina, a konstrukcija čelija jednaka je onoj za elektrolitičko dobivanje bakra. Anode se mijenjaju svaka četiri tjedna, a katode svaka dva tjedna, tj. kada dostignu masu ~ 150 kg. Potrošnja energije iznosi $0,20\cdots 0,25$ kWh po kg bakra, a godišnji kapaciteti najvećih postrojenja (u Čileu i SAD) dostižu 400 kt bakra.

Srebro i *zlato* također se skoro isključivo rafiniraju elektrolitički. Ako je polazna sirovina za proizvodnju tih metala srebrna pjena pri rafinaciji olova ili anodni mulj pri elektrolitičkoj rafinaciji bakra, moraju se prvo različitim postupcima odvojiti primjese. Tako se dobiva sirova legura srebra i zlata, koja se podvrgava elektrolitičkoj rafinaciji. Prvo se rafinacijom izdvaja srebro. Elektrolit je nitratna otopina, katode su od nerđajućeg čelika, a čelije od glazirane keramike. Anode su smještene u platnene vreće u kojima se skupljaju anodni mulj. Tako se sprečava miješanje anodnog mulja s kristalima srebra, koji se mehanički drvenim strugačima skidaju s katode i padaju na dno. Dobiveni kristali srebra (99,99% Ag) pretale se u grafitnim retortama i liju u šipke. Anodni mulj skupljen u vrećama oko anode sadrži uglavnom zlato. Mulj se tali i lije u anode za elektrolitičku rafinaciju zlata. Već prema veličini postrojenja masa anoda iznosi $2\cdots 12$ kg, a broj anoda po čeliji $4\cdots 20$. Katode su od čistog zlatnog lima, a kao elektrolit služi kloridna otopina. Čelije su građene od specijalnog glaziranog porculana otpornoga prema temperaturnim promjenama. Elektroliza se provodi na temperaturi $60\cdots 75^{\circ}\text{C}$, čelije su grijane izvana, a kapacitet jedne čelije iznosi $25\cdots 50$ kg zlata dnevno.

Pirometalurški *nikal* rafinira se na dva načina, od kojih je jedan elektrolitički. Elektrolit sadrži natrij-sulfat i natrij-klorid, katoda je od nerđajućeg čelika, a između elektroda nalazi se dijafragma od sintetskog tekstila. To omogućuje izluživanje čistijeg metala na katodi jer se očišćeni anolit kasnije dodaje kao katolit. Čelije su po konstrukciji slične onima u elektrolizi bakra.

Iz niklova elektrolita odvaja se i *kobalt*, prerađuje pirometalurški do oksida, reducira do sirovog metala i zatim elektrolitički rafinira. Za rafinaciju kobalta upotrebljavaju se čelije s dijafragmom, katode su od nerđajućeg čelika, a sulfatno-kloridni elektrolit nešto je drugačijeg sastava od elektrolita za rafinaciju nikla.

Elektrolitička rafinacija primjenjuje se i za proizvodnju vrlo čistog olova. *Olovo* za rafinaciju ne smije sadržavati kositar, koji bi se zbog sličnosti elektrodnih potencijala izluživao zajedno s olovom na katodi. Upotrebljava se silikofluoridni elektrolit, što omogućuje da se plemeniti metali, bakar, bizmut, antimon i eventualne druge primjese ne otapaju, pa ostaju na anodi ili prelaze u anodni mulj. Čelije su slične čelijama za rafinaciju bakra, a katode su od olova. Potrošnja energije iznosi $\sim 0,2$ kWh po kg olova. Elektrolizom se dobije neobično čist metal (više od 99,999% Pb). Najveće postrojenje za elektrolizu olova nalazi se u SAD, a u Evropi su najveća postrojenja u Italiji i SSSR.

Jedan od načina rafinacije *kositra* također je elektroliza. Kao elektrolit upotrebljava se smjesa sumporne, fenolsulfonske i krezolsulfonske kiseline. Plemenitije primjese ne otapaju se u elektrolitu. Jedino onečišćenje jest olovo, koje se taloži prisutnim sulfat-ionom. Katode su od čistog kositra, a betonske čelije prevučene su olovom.

Manje je važna elektrolitička rafinacija *indija* (v. *Indij*, TE 6, str. 472). Iz kloridnog elektrolita indij se izlučuje na katodama od čistog indija. Prema drugom elektrolitičkom postupku, u čelijama s bipolarnim živinim elektrodama indij se naizmjenično amalgamira i vraća u elektrolit, dok se konačno ne istaloži na platinskoj katodi.

Antimon se elektrolitički rafinira iz sulfatnih i fluoridnih elektrolita u čelijama s bakrenim katodama.

Elektrolitička rafinacija iz rastaljenih soli industrijski se primjenjuje samo za rafinaciju *aluminija* namijenjenog za specijalne svrhe (v. *Aluminijum*, TE 1, str. 230). Elektrolit je smjesa rastaljenih fluorida nešto drugačijeg sastava nego u običnoj proizvodnji aluminija, pa je i radna temperatura niža, $\sim 750^{\circ}\text{C}$. Kako je na toj temperaturi aluminij u tekućem stanju, anodnom aluminiju dodaje se $\sim 30\%$ bakra da bi njegova gustoća bila veća od gustoće katodnog aluminija i elektrolita. Tako se anodni aluminij skuplja na dnu, a katodni na vrhu čelije. Rafinacijske čelije nešto su manje od čelija za proizvodnju aluminijskih, a postoje i manje razlike u konstrukciji. Anoda se nalazi na dnu, katodni blokovi uronjeni su u elektrolit odozgo, stijenke čelije zidane su magnezitnom opekom, a anodni aluminij ulijeva se u čeliju sa strane kroz poseban kanal.

LIT.: Основы металлургии, Том 1-5. Металлургиздат, Москва 1961-1968. — M. E. Wadsworth, F. T. Davis, Unit processes in hydro-metallurgy. Gordon and Breach Science Publishers, New York 1964. — C. L. Mantell, Elektrokemijsko inženjerstvo. Tehnička knjiga, Zagreb 1969. — F. Habashi, Extractive metallurgy, Vol. 1-3. Gordon and Breach Science Publishers, New York 1969. — F. D. Richardson, Physical chemistry of melts in metallurgy. Academic Press, London 1974.

A. Paulin

METEOROLOGIJA, grana geofizike, bavi se zemljinom atmosferom i proučavanjem procesa i pojava u Zemljinoj atmosferi. Proučavanje međudjelovanja atmosfere i oceana zajedničko je područje meteorologije i oceanografije (v. *Oceanografija*).

Najstariji počeci meteorologije nalaze se u prastarom, neprekidnom zanimanju čovjeka za zbivanja u prirodi. Fenomeni koje je čovjek opažao na nebu objašnjavani su mističkim silama, a ta su shvaćanja zadržali još i danas primitivni narodi.

Već u starom vijeku (u prvom redu u Kini, Indiji, Egiptu i Grčkoj) skupljeni su podaci o pojавama u atmosferi, prije svega o vjetrovima i oborinama. Osobito veliki utjecaj, i na kasnija razdoblja, imao je grčki filozof Aristotel ($-384\cdots 322$), koji je napisao prvi udžbenik meteorologije, pa se zato smatra njenim osnivačem.

U ljetopisima i dnevnicima iz srednjeg vijeka postoje dragocjene zabilješke o vremenskim pojavama i nepogodama, no tada još nije bilo nikakvih instrumentalnih mjerjenja.

U XVII st. izumljeni su osnovni meteorološki instrumenti (v. *Meteorološki uređaji*), pomoću kojih su prikupljeni prvi podaci meteoroloških motenja, a time stvoreni i predviđeti da meteorologija postane samostalna znanstvena disciplina. Prva meteorološka mjerenja počinju instrumenata započeli su Galilejevi učenici (1654) u Firentinskoj akademiji. Već 1686. god. engleski astronom E. Halley (1656-1742) objavljuje prvu kartu vjetrova u tropskom području, što je tada bilo od osobitog značenja za plovidbu jedrenjaka. U XVIII st. razvijaju se