

već i posle relativno kratke upotrebe ispitivanog dela. Habanje se može i kontinualno registrovati ako se ostvari cirkulacija ulja za podmazivanje kroz detektor zračenja (sl. 21).

**Neutroni u geokarotazi.** Pri istraživanju sastava tla i rudnog blaga pomoću bušotina primenjuju se i razne tzv. nuklearne metode koje u osnovi iskorišćuju neko pogodno nuklearno zračenje. U takvim ispitivanjima su našli mesto i neutroni.

Neutronska izvor se spušta u bušotinu. To može da bude ili neki izvor koji se koristi reakcijom ( $\alpha, n$ ), na berilijumu ili minijaturni akcelerator za reakciju (D-T) ili (D-D). Ponekad akcelerator radi u impulsima, odnosno proizvodi impulse neutrona. Neutroni u karotazi upotrebljavaju se uglavnom na dva osnovna načina: za aktivaciju i za određivanje prostiranja neutrona. U prvom, neutroni aktiviraju okolne stene, pa se zatim pomoću detektora zračenja smeštenog takođe u bušotinu određuje sastav tla. Ta metoda odgovara neutronske aktivacione analizi. U drugom načinu se u bušotinu sa neutronske izvorom postavlja i pogodan neutronske detektor. Pomoću njega se određuje prostorna raspodela neutrona, odnosno stepen usporavanja neutrona u tlu. Ako okolina jače usporava neutrone, to će koncentracija termičkih neutrona oko izvora biti veća. Kako se neutroni najintenzivnije usporavaju u vodoniku, tako se može utvrditi koncentracija vodonika oko tog mesta, odnosno utvrditi prisustvo vode, nafte i zemnog gasa.

Razvijene su metode i za razlikovanje vode od npr. nafte. U tu svrhu se može dopunski određivati i sadržaj kiseonika pomoću aktivacione metode ili se iskorišćuje činjenica da je voda obično visoko mineralizovana, posebno natrijum-hloridom, i da intenzivnije apsorbuje neutrone. Ako se upotrebljava impulsni izvor neutrona, dobiće se posle usporavanja impuls termičkih neutrona. Meranjem trajanja impulsa termičkih neutrona određuje se i stepen njihove apsorpcije u sredini. Ako impuls kraće traje, znači da je apsorpcija neutrona velika, odnosno da se pre radi o vodi nego o nafti.

**Neutronska radiografija.** U industrijsku praksu je odavno prodrila radiografija, tj. rendgensko snimanje sklopova ili blokova materijala. Pored rendgenskog upotrebljava se i  $\gamma$ -zračenje, a razvila se i neutronska radiografija. Uklanjanje fotona iz sklopa koji prolazi kroz ispitivani uzorak zavisi od broja elektrona u atomskim omotačima koji stoje na putu zračenju. To znači da uklanjanje zavisi od mase materijala koji stoji na tom putu. Šupljina u materijalu će stoga biti detektovana. Budući da organski materijali sadrže uglavnom ugljenik i vodonik, od kojih naročito vodonik ima malu gustinu elektrona, neće se razlikovati prava šupljina u nekom metalu od prostora ispunjenog organskim materijalima. Kod neutrona je drugojačije. Oni se uklanjaju iz snopa interakcijom sa atomskim jezgrom, a vodonik npr. ima velik makroskopski presek za takvu interakciju. Stoga se neutronska radiografija uglavnom upotrebljava kada je potrebno utvrditi sadržaj vodoničnog materijala na nepristupačnim mestima, npr. raspored eksploziva u zrnima i dr. Kod fotonske radiografije za detekciju zračenja upotrebljavaju se fotografski filmovi na kojima se pod dejstvom zračenja dobija veće ili manje zacrnenje. Neutroni ne deluju na fotografski materijal, pa se stoga nekako konvertiraju u jonizujuće zračenje. Film se prekriva slojem materijala (gadolinijum, indijum) koji veoma apsorbuje neutrone i pri tome nastaju ( $n, \gamma$ ) reakcije posle kojih rezidualno jezgro postaje  $\beta$ -radioaktivno. Te  $\beta$ -čestice izazivaju zacrnenje na filmu.

LIT.: G. E. Bacon, Neutron Physics. Wykeham Publications, London 1969. — P. A. Egelstaff, M. J. Poole, Experimental Neutron Thermalisation. Pergamon Press, London 1969. — H. A. Власов, Нейтроны. Наука, Москва 1971. — J. Bussac, P. Reuss, Traité de neutronique. Hermann, Paris 1978.

D. Popović

**NIKAL** (Niccolum, Ni), hemijski element sa atomskim brojem 28 i relativnom atomskom masom 58,71. Nalazi se u VIII grupi periodnog sistema elemenata, u trijadi sa železom i kobaltom, sa kojima ima mnogo sličnosti. Prirodni je nikal smesa

od pet stabilnih izotopa:  $^{58}\text{Ni}$  (68,27%),  $^{60}\text{Ni}$  (26,10%),  $^{61}\text{Ni}$  (1,13%),  $^{62}\text{Ni}$  (3,59%) i  $^{64}\text{Ni}$  (0,91%). Od sedam poznatih veštačkih radioaktivnih izotopa najduže vreme poluraspada ( $\sim 10^5$  godina) ima  $^{59}\text{Ni}$ . Elektronska konfiguracija atoma nikla jeste  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ .

Nikal je otkrio A. F. Cronstedt 1751. godine, a H. T. Richter dobio ga je 1804. godine u relativno čistom obliku i ispitivao njegove osobine. Još i mnogo pre Cronstedtova otkrića upotrebljavale su se legure koje su sadržavale nikal. Kovani novac od bakarne legure sa 20% nikla izrađivao se i  $\pm 200$  godina. Dvadesetih godina prošlog stoleća u Švajcarskoj je podignuta prva fabrika za proizvodnju nikla koja je prerađivala arsenaste rude. Godine 1865. otkrivena su nalazišta oksidnih niklovih ruda u Novoj Kaledoniji, a 1880. godine otkrivena su velika nalazišta sulfidnih niklovih ruda u Kanadi (rejon Sudbury, Ontario). U narednih 75 godina taj je rejon bio najvažniji svetski izvor niklovih ruda i podmirivao je 95% potreba za niklom na zapadnom tržištu. Potreba za niklom veoma je porasla koncem prošlog stoleća kada se nikal počeo legirati sa čelikom i kada se otkrila mogućnost njegova elektrolitičkog nanošenja. Do kraja prvoga svetskog rata nikal se uglavnom upotrebljavao u vojne svrhe, ali se ubrzo počeo industrijski primenjivati u različite svrhe, u prvom redu u obliku svojih mnogobrojnih legura. Danas se niklove rude prerađuju u više od 20 zemalja, pa je udeo Kanade u proizvodnji nikla u zapadnim zemljama opao na svega 25% od ukupne proizvodnje.

Danas je nikal jedan od neophodnih metala koji ima veoma veliku i raznovrsnu industrijsku primenu. Od juvelirnog metala i metala koji se upotrebljavao za kovanje novca osamdesetih godina prošlog stoleća nikal je postao jedan od najvažnijih legiranih elemenata industrije čelika. Nikal je tvrd, plastičan, žilav i kovan metal. Može se plastično obrađivati svim postupcima do veoma tankih folija, cevi i traka. Nikal je teško topljiv metal te se upotrebljava pri visokim temperaturama. Otporan je prema oksidaciji; na vazduhu se ne oksidiše ni pri zagrevanju do 500°C. Čvrstoća i koroziona otpornost nikla veća je nego drugih obojenih metala. Nikal, kao i železo i kobalt, poseduje magnetne osobine. On obrazuje jedinjenja i legure sa mnogim metalima, poboljšavajući njihove osobine, kao što su čvrstoća, plastičnost, žilavost, vatrostalnost, otpornost prema oksidaciji, spoljašni izgled itd.

Maseni udeo nikla u Zemljinoj kori približno je 0,008%. Nikal je veoma neravnomerno raspoređen, te se rezerve bogatih niklovih ruda pogodnih za eksploataciju javljaju samo u nekoliko poznatih rejona kao što su Kanada, Kuba, Nova Kaledonija, Japan i SSSR. U prirodi se nikal sreće u obliku sulfidnih, oksidnih (silikatnih) i arsenidnih ruda.

Oko 60% ukupne svetske proizvodnje nikla bazira danas na sulfidnim niklovim rudama, koje su magmatskog porekla. Sadržaj nikla u tim rudama je u granicama 0,3-2%. Osnovni niklov mineral sulfidnih ruda je pentlandit,  $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$ . Sulfidne bakar-niklove rude veoma su vredne polimetalične sirovine koje, pored nikla i bakra, sadrže kobalt, plemenite (naročito platinske) i retke metale. Najveća su nalazišta tih ruda u Kanadi (rejon Sudbury), a poznata su i nalazišta u Južnoafričkoj Republici, Norveškoj, Finskoj i SSSR.

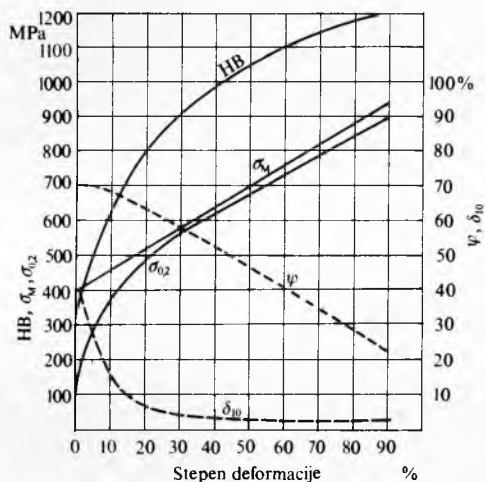
Oksidne niklove rude produkti su preobražaja ultrabaznih serpentina. Po obliku je to sitnozrna zemljasta masa s masenim udelom nikla od 0,7-2,0%. U tim se rudama nikal često nalazi u obliku sopstvenih minerala, hidratiranih silikata ili aluminosilikata, obično izomorfnu vezanih za magnezijum (npr.  $\text{NiSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ). Zbog veoma fine raspodele ne mogu se oksidne niklove rude efikasno obogaćivati, već se obično neposredno metalurški prerađuju primenom pirometalurških ili hidrometalurških metoda. Vredan prtilac nikla u oksidnim rudama je kobalt. Te rude sadrže obično mnogo železa, koje se može dobiti njihovom preradom. Od ukupnih svetskih rezervi niklovih ruda  $\sim 80\%$  su oksidne rude i na njima bazira  $\sim 40\%$  današnje svetske proizvodnje nikla. Najveća nalazišta tih ruda su na Kubi, Novoj Kaledoniji, Brazilu, Kini, Indoneziji i u SSSR (na srednjem i južnom Uralu i u Kazahstanu). Niklove rude u Jugoslaviji pripadaju grupi oksidno-silikatnih ruda. Najvažnija su nalazišta: Ržanovo u Makedoniji, Goleš na Kosovu i Lipovac u Srbiji.

#### ELEMENTARNI NIKAL

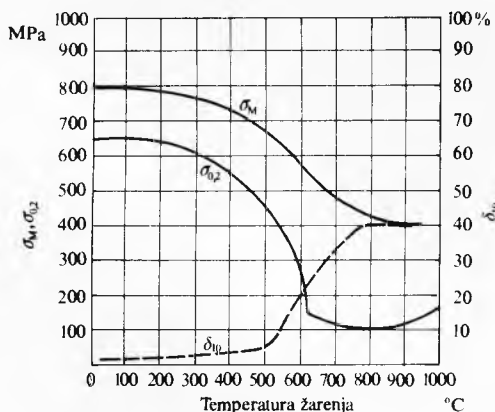
**Osobine.** Kompaktni nikal je metal srebrnastobe boje sa karakterističnim sjajem, veoma kovan i plastičan. Nikal se javlja u dve alotropske modifikacije; on obično kristališe u kubičnom sistemu s plošno centriranom rešetkom ( $a = 0,35239$  nm). Pla-

stično obrađeni metal (žica, lim i sl.) obično je u tom obliku. Postoji, međutim, i druga modifikacija, koja kristališe u heksagonskom sistemu ( $a = 0,265 \text{ nm}$ ,  $c = 0,432 \text{ nm}$ ) i koja zagrevanjem na  $250\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$  prelazi u prvu modifikaciju. Gustina nikla je  $8,9 \text{ g/cm}^3$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Atomski (metalni) radijus iznosi  $0,124 \text{ nm}$ , a jonski ( $\text{Ni}^{2+}$ )  $0,072 \text{ nm}$ . Temperatura topljenja (talište) je  $1455 \text{ }^\circ\text{C}$ , a temperatura ključanja (vrelitište) do  $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Toplota topljenja (taljenja) je  $17,7 \text{ kJ/mol}$ , toplota isparavanja  $374 \text{ kJ/mol}$ . Specifični toplotni kapacitet (specifična toplota) je  $0,44 \text{ J/(K g)}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), koeficijent linearnog termičkog širenja iznosi  $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $0\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), toplotna provodljivost  $0,9 \text{ J/cm s K}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $0,6 \text{ J/(cm s K)}$  ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Električna otpornost (specifični električni otpor) nikla iznosi  $6,84 \text{ } \mu\Omega \text{ cm}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a termički koeficijent električnog otpora je  $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  ( $0\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Standardni je elektrodni potencijal nikla  $E^\ominus(\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$ , a prva energija jonizacije  $7,63 \text{ eV}$ .

Nikal je, kao i kobalt i železo, feromagnetičan, a tu osobinu gubi pri temperaturi  $358 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sve legure nikla sa drugim feromagnetnicima takođe su feromagnetične, a legurama sa paramagneticima opadaju feromagnetna svojstva sa sniženjem sadržaja nikla. Feromagnetične osobine imaju i neka jedinjenja nikla, npr. oksid, sulfid i nitrid. Mehaničke osobine nikla mnogo zavise od stepena deformacije (sl. 1) i temperature. žarenja nikla (sl. 2).



Sl. 1. Uticaj stepena deformacije na mehaničke osobine nikla. HB tvrdoća prema Brinellu,  $\sigma_M$  vlačna čvrstoća,  $\sigma_{0,2}$  konvencionalna granica razvlačenja,  $\psi$  kontrakcija,  $\delta_{10}$  prekidna istezljivost



Sl. 2. Uticaj temperature žarenja na mehaničke osobine nikla.  $\sigma_M$  vlačna čvrstoća,  $\sigma_{0,2}$  konvencionalna granica razvlačenja,  $\delta_{10}$  prekidna istezljivost

svojim jedinjenjima. To dolazi naročito do izražaja u kompleksnim jedinjenjima. U prostim jedinjenjima nikal je najčešće dvovalentan.

Nikal je metal srednje aktivnosti. Pri normalnim uslovima (na sobnoj temperaturi i pri atmosferskom pritisku) otporan je na dejstvo atmosferskih gasova, vode, halogenih elemenata, sumpora i dr. Pri zagrevanju, naročito ako je u obliku praha razvijene površine, lako reaguje sa halogenim elementima, sumporom, fosforom, arsenom, antimonom, selenom i dr., obrazujući odgovarajuća jedinjenja. Nikal lako upija veće količine gasova ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ), naročito ako se nalazi u obliku praha. Nikal zasićen gasovima ima loše mehaničke osobine. Sa kiseonikom iz vazduha počinje da reaguje pri temperaturama višim od  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Visoko disperzni niklov prah je piroforan i pali se pri zagrevanju na vazduhu. Od jedinjenja nikla sa kiseonikom najvažniji je dvovalentni oksid nikla,  $\text{NiO}$ , koji nastaje pri topljenju nikla u prisustvu kiseonika.

U naponskom nizu nikal je pozitivniji od železa, te se zbog toga od njega sporije rastvara u razblaženim kiselinama. Tako se objašnjava i njegova anodna pasivizacija. Prema vodi, a takođe i zajedničkom dejstvu vode i vazduha, nikal je veoma postojan. Organske kiseline kao što su sirćetna, vinska i druge reaguju sa niklom posle dužeg dejstva. Sumporna (sulfatna) i sona (kloridna) kiselina lagano ga rastvaraju. Nikal se veoma lako rastvara u razblaženoj azotnoj (nitratnoj) kiselini, a koncentrovana azotna kiselina pasivizira ga, ali manje nego železo. Jake baze ne reaguju sa niklom. U prisustvu amonijum-karbonata amonijak nagriza nikal uz obrazovanje kompleksnih rastvornih niklovih soli. U reakcijama sa kiselinama obrazuju se dvovalentne soli nikla. Kako se sve soli dvovalentnog nikla i jakih kiselina dobro rastvaraju u vodi, njihovi rastvori usled hidrolize pokazuju kiselu reakciju. Većina niklovih soli termički se razlaže pri žarenju na temperaturama  $600\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Alkalije talože iz rastvora niklovih soli nerastvorni nikal-hidroksid,  $\text{Ni(OH)}_2$ , karakteristične boje zelene jabuke, koji se ne oksidiše na vazduhu. Kalijum-cijanid reaguje sa niklovim solima dajući svetlozeleni nikal-cijanid,  $\text{Ni(CN)}_2$ , koji u višku reaktiva prelazi u kompleksno jedinjenje  $\text{K}_2[\text{Ni(CN)}_4]$ .

Iz rastvora niklovih soli amonijak taloži zeleni talog baznih soli nikla promešnjivog sastava, koje se rastvaraju u višku amonijaka uz obrazovanje kompleksnih soli — amonijakata. Amonijakati nikla mogu se dobiti propuštanjem gasovitog amonijaka preko bezvodnih niklovih soli ili dejstvom vodenog rastvora amonijaka na rastvore niklovih soli. Za većinu amonijakata naročito je karakteristično prisustvo kompleksnog jona  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{2+}$ , pri čemu je  $x = 2, 4$  ili  $6$ , a  $x + y = 6$ . Svi su amonijakati intenzivno plave boje, na temelju koje se dokazuje nikal u analitičkoj hemiji. Na selektivnom obrazovanju tih niklovih soli bazira hidrometalurška metoda dobijanja nikla luženjem iz ruda pomoću amonijaka. Amonijakati nikla hidrolitički se razlažu uz obrazovanje nerastvornih baznih soli nikla. Od svih niklovih jedinjenja najtoksičniji je tetrakarbonilnikal,  $\text{Ni(CO)}_4$ , te se mora sprovesti posebna zaštita na radu pri ispitivanjima i proizvodnji nikla karbonilnim postupkom. Pored otrovnosti, to je jedinjenje lako zapaljivo i eksplozivno.

**Sirovine.** I pored toga što je prosečan maseni udeo nikla u Zemljinoj kori relativno visok ( $0,008\%$ ), njegova su jedinjenja veoma rasejana. Zbog toga su utvrđene rezerve nikla u poznatim ležištima u svetu manje nego, npr., rezerve bakra, iako nikla u Zemljinoj kori ima više nego bakra, cinka i olova. Niklovi minerali klasifikuju se u sulfidne, oksidne i arsenidne. Najrasprostranjeniji sulfidni minerali jesu pentlandit  $(\text{Ni,Fe})_3\text{S}_8$ , milerit  $\text{NiS}$  i polidimit  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , od oksidnih minerala u prirodi se najčešće sreću garnijerit  $(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  i bunzenit  $\text{NiO}$ , a arsenova jedinjenja nikla su minerali nikelin  $\text{NiAs}$ , mauherit  $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ , hloantit  $(\text{Ni,Co})\text{As}_3$  i gersdorfit  $\text{NiAsS}$ .

Sulfidne rude nikla obično sadrže bakar u obliku minerala halkopirita  $\text{CuFeS}_2$ , pa su to kompleksne bakar-niklove rude. U njima su od ostalih vrednih metala prisutni kobalt ( $0,01\text{--}0,3\%$ ), plemeniti i platinski metali. Železa ima mnogo ( $10\text{--}35\%$ ) i obično je prisutno u obliku pirhotina. Količina nikla u tim rudama iznosi  $0,3\text{--}7\%$ , a odnos bakra prema niklu varira u granicama od  $1:4$  do  $3:1$ . Bogate sulfidne bakar-

Hemijsko ponašanje nikla je slično železu i kobaltu, te bakru i plemenitim metalima. Kao i ostali elementi VIII grupe periodnog sistema elemenata, ima i nikal različitu valentnost u

-niklove rude prerađuju se direktno pirometalurškim postupcima, dok se siromašne rude po pravilu prethodno obogaćuju. Najčešće se primenjuju metode flotacije, često kombinovane sa metodama magnetne separacije. Veće rezerve sulfidnih niklovih i bakar-niklovih ruda nalaze se u Kanadi i SSSR.

Oksidne (silikatne) niklove rude sekundarnog su porekla i nastale su kao rezultat transformacije minerala jalovine, najčešće serpentina, koji sadrže nikal. U tim rudama nikal je sastojak prostih ili složenih hidratiranih silikata magnezijuma, železa i aluminijuma. Pratilac nikla u tim rudama je kobalt, a odnos kobalta prema niklu je u granicama od 1:20 do 1:40. Te rude su veoma nehomogene, a po fizičkom obliku predstavljaju rastresitu glinastu masu koja je veoma higroskopska (sadrži i do 40% vlage). Veće rezerve oksidno-silikatnih ruda nalaze se u Novoj Kaledoniji, na Kubi, u Indoneziji i u SSSR.

Železne rude s povišenim sadržajem nikla, nastale transformacijom ultrabaznih jalovina, rastresite su, porozne ili glinaste mase tamnocrvene ili žute boje. Sastoje se od oksida, hidratiranih oksida i silikata železa i mangana. Nikal (0,8...1,4%) i kobalt ulaze u sastav oksida železa kao izomorfne primese, pa se zbog toga te rude ne mogu obogaćivati. Njihova su nalazišta u površinskim slojevima te se po pravilu dobijaju u tzv. dnevnim kopovima. Veće rezerve tih ruda otkrivene su na Kubi i u Indoneziji.

Arsenaste niklove rude potječu pretežno iz rudnih žila u kojima su arsenidi nikla tesno vezani sa arsenidima kobalta i sulfidima bakra i drugih obojenih metala, a minerali jalovine jesu kalcit, dolomit i kvarc. Najveće rezerve tih ruda utvrđene su u Maroku, Iranu, Francuskoj, Kanadi i Burmi.

Za proizvodnju nikla iz niklovih ruda i koncentrata primenjuju se različiti pirometalurški i hidrometalurški postupci. Oko 80% nikla dobija se danas pirometalurškim postupcima. Izbor postupka za dobijanje nikla zavisi od vrste ruda, udela nikla u njima, te od sastava jalovine.

### Pirometalurški proizvodni postupci

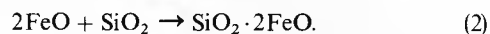
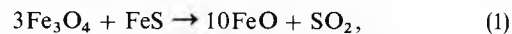
Sulfidne niklove rude prerađuju se topljenjem na kamenac, njegovim prodnavanjem na fini kamenac, te prevođenjem finog kamenca u metalni nikal. Za razdvajanje nikla od bakra u toku prerade bakar-niklovih ruda primenjuje se selektivna flotacija, karbonilni postupak i hidrometalurški postupci.

Za preradu oksidnih niklovih ruda primenjuju se dva pirometalurška postupka: redukciono-sulfidirajuće topljenje na kamenac i njegoova prerada na metalni nikal, te redukciono topljenje niklovih ruda na feronikal.

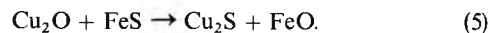
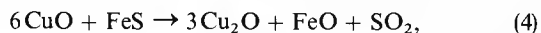
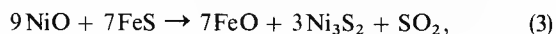
**Topljenje sulfidnih ruda na kamenac.** Sulfidne rude nikla obično su polimetalne i prerađuju se topljenjem na kamenac u plamenim, električnim i šahtnim pećima nakon rudarske i metalurške pripreme. *Rudarska priprema* uključuje drobljenje, klasiranje rude po krupnoći i obogaćivanje rude ručnim sortiranjem, magnetnom separacijom i kolektivnom ili selektivnom flotacijom. Izbor metode *metalurške pripreme* rude i koncentrata zavisi od količine nikla i bakra, vrste i količine elemenata jalovine i primenjene metode topljenja. Pre topljenja na kamenac u plamenim pećima sitnozrne bogate rude i koncentrat prže se u etažnim pećima ili pećima sa lebdećim slojem. Tako se iz rude ili koncentrata uklanja u obliku sumpor-dioksida oko polovine ukupne količine sumpora, a oksidiše se dio železa ranije vezanog uz uklonjeni sumpor. Taj se proces odvija autogeno na račun toplote sagorevanja sumpora. Prženje je jedna od kritičnih faza čitavog procesa, jer od toga zavisi kvalitet kamenca koji će se kasnije dobiti i količina nikla i bakra koja se gubi prelaskom u šljaku (trosku). Za topljenje u električnim pećima rude i koncentrat pripremaju se aglomeriranjem ili peletiziranjem uz naknadno sušenje i prženje aglomerata i peleta.

*Topljenje u plamenim pećima* već pripremljenih bakar-niklovih ruda i koncentrata slično je topljenju bakarnih ruda i koncentrata (v. *Bakar*, TE 1, str. 653). Osnovni procesi koji se odvijaju pri topljenju na kamenac jesu topljenje šarže, obrazovanje kamenca i šljake te njihovo razdvajanje. Cilj je topljenja da se jalovina, uključujući delimično i železna jedinjenja, prevede u šljaku, a da se vredniji metali, u prvom redu nikal i bakar,

koncentrišu i odvoje. Pri topljenju na 1000...1200 °C i uz doatak silicijum-dioksida prelazi u silikatnu šljaku uglavnom sva jalovina, dok sulfidi nikla, bakra i železa tvore kamenac koji se od šljake odvaja. Tom prilikom odvija se niz hemijskih reakcija kao što su razlaganje viših sulfida, reakcije oksida sa parama sumpora i reakcije između metalnih sulfida i oksida. Tako magnetit, nastao oksidacijom železa pri ranijem prženju rude, reaguje za vreme topljenja sa preostalim železo-sulfidom i silicijum-dioksidom i stvara fajalit



Sa železo-sulfidom reaguju i oksidi nikla i bakra, pa se deo tih metala ponovno prevodi u kamenac



Oksidi kao što su FeO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> obrazuju delimično lako topljivu primarnu šljaku, koja zatim rastvara teže topljive komponente šarže.

U plamenim pećima mogu se topiti sulfidne bakar-niklove rude i koncentrat s malim udelom teško topljivih sastojaka. Tako je, npr., maksimalna dozvoljena količina magnezijum-oksida 10%. U savremenoj metalurgiji upotrebljavaju se plamene peći većih dimenzija, duge i do 40 m, a kao gorivo služi prašina kamenog uglja, mazut ili visokokalorični prirodni gas. Pri topljenju prelazi u kamenac 95...97% nikla i bakra. Proizvodnost peći iznosi 4...4,5 t/(m<sup>2</sup>h), a potrošnja goriva 11...12% od šaržne mase.

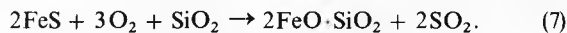
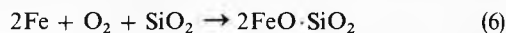
*Topljenje u električnim pećima* bakar-niklovih sulfidnih ruda i koncentrata primenjuje se za rude sa visokim udelom teško topljivih komponenata jalovine. Električne otporne peći visoke su snage (i do 50 MW), pravougaonog preseka, površine i do 150 m<sup>2</sup>. Potrošnja je električne energije, zavisno od osobina šarže, u granicama 530...900 kWh po toni šarže, a u kamenac se prevodi 96...98% nikla i bakra. Prednosti topljenja bakar-niklovih sulfidnih ruda u električnim pećima jesu visoka iskorišćenja metala, male količine gasova i laka mogućnost automatizacije procesa, a nedostaci su visoka potrošnja električne energije, nizak stepen desulfurizacije šarže i strogi zahtevi s obzirom na vlažnost šarže.

*Šahtno topljenje* služi za topljenje krupnozrnih, bogatih bakar-niklovih sulfidnih ruda, aglomeriranih koncentrata i prašine. Ono je pogodno za rude sa niskim udelom magnezijum-oksida uz jeftin koks, koji se troši 9...11% od šaržne mase. Po svojoj konstrukciji te su peći jednake onima u metalurgiji bakra (v. *Bakar*, TE 1, str. 653). Tim se topljenjem oko 90% nikla i bakra iz šarže prevodi u kamenac.

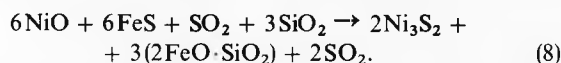
**Topljenje oksidnih ruda na kamenac** najstariji je pirometalurški postupak za njihovu preradu. Oksidne niklove rude pripremaju se pre topljenja klasiranjem po krupnoći, sušenjem, briketiranjem i aglomeracijom. Okrupnjene rude tope se uz dodatak sulfidirajućih sredstava (gips ili pirit) i topila u šahtnim ili električnim pećima radi prevođenja nikla i kobalta u kamenac, a elemenata jalovine u šljaku. Najčešće se topi u šahtnim pećima koje su slične onima što služe u metalurgiji bakra. Šahtna peć puni se šaržom koja se sastoji od aglomerisane ili briketirane niklove rude, gipsa (ili pirita), topila (krečnjaka) i koksa. Pri visokim temperaturama, naročito u zoni duvnica, viši oksidi redukuju se do nižih, a železo se čak redukuje do sunderastog železa. U prisustvu sulfidirajućih agensa sunderasto železo reaguje sa sumporom iz gasne faze obrazujući sulfid železa koji služi kao glavni prenosnik sumpora u reakciji sa niklom. Sulfidi nikla i železa obrazuju kamenac kojemu sastav zavisi od udela nikla i železa u rudi, količine dodatog gipsa ili pirita i od gasne atmosfere u peći. Kamenac sadrži 12...30% nikla, 14...60% železa i 17...23% sumpora. Pri pretapanju siromašnih oksidnih niklovih ruda prelazi u kamenac samo 75...77% nikla. Količina rastopa na 1 m<sup>2</sup> poprečnog preseka šahtne peći u oblasti duvnica

iznosi 25...33 tone briketirane ili aglomerisane rude, a potrošnja koksa s obzirom na rudu iznosi od 28% za aglomerisanu do 34% za briketiranu rudu. Za intenziviranje šahtnog topljenja oksidnih niklovih ruda na kamenac perspektivna je primena vazduha obogaćenog kiseonikom.

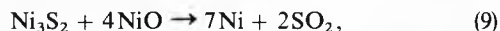
**Konvertovanje i prerada kamenca** sastoji se u produvanju kamenca u konvertorima da bi se uklonilo železo (a delimično i sumpor). Proces se izvodi u horizontalnim konvertorima sa bočnim otvorima za produvanje. U prisustvu silicijum-dioksida oksidacijom se prevodi železo i železo-sulfid u oksid, koji se zatim uklanja u obliku šljake:



Do nagomilavanja nikal-oksida ne dolazi dok sve železo ne pređe u šljaku zbog istodobnog odvijanja reakcije



Kamenac u konvertoru produvava se postepeno uz stalno izlivanje sakupljene šljake. Oksidacija železo-sulfida veoma je egzotermna reakcija, pa se mora voditi računa o tome da temperatura u početnom periodu ne bude viša od 1300 °C. To se postiže dodatkom tzv. hladnih primesa kao što su nezagrijani kamenac, šljaka električne peći i povratni konvertorski materijal. Posle sakupljanja obogaćene mase (železom osiromašenog kamenca) u konvertoru produvanje se produžava do *finog* (konvertorskog) kamenca. Fini kamenac dobiven iz niklovih ruda eutektička je legura nikla i nikal-sulfida,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , (77...78% Ni i 20...23% S), u kome su rastvorene primese (kobalt, bakar, železo). Produvanjem finog kamenca vazduhom ne može se dobiti sirovi metalni nikal prema reakciji



jer ta reakcija na temperaturama do 1500 °C protiče veoma polako, a toplota koja se oslobađa pri oksidaciji železa iz kamenca vazduhom nije dovoljna da rastop zagreje na potrebnu višu temperaturu (1700...1800 °C). Međutim, fini kamenac može se prevesti u metalni nikal produvanjem vazduha obogaćenog kiseonikom. Konvertorska šljaka sadrži 55...60% železa, 26...28%  $\text{SiO}_2$  i oko 1,5% nikla, te se obično pretapa u šahtnim pećima.

Bakar-niklov kamenac koji se dobija pri topljenju sulfidnih bakar-niklovih ruda produvava se u konvertoru na fini bakar-niklov kamenac po istom postupku kao i niklov kamenac. Dobijeni fini kamenac sastoji se od sulfida nikla i bakra (obično sadrži 24...58% Ni, 28...56% Cu i 11...20% S), te od malih količina slobodnih metala i rastvorenih primesa: kobalta, železa i metala platinske grupe.

Da bi se iz finog niklova kamenca dobio metalni nikal, kamenac se oksidišuće prži do oksida, a zatim redukujuće topi na sirovi metal. Ako se pak prerađuje fini bakar-niklov kamenac, moraju se sulfidi nikla i bakra, koji tvore kamenac, prethodno razdvojiti na koncentrate, koji se zatim zasebno prerađuju do metala.

Za razdvajanje nikla od bakra iz finog bakar-niklova kamenca danas se industrijski najviše primenjuje flotacija. U finom kamencu dobijenom u konvertorima nalaze se nikal i bakar uglavnom u obliku svojih sulfida,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  i  $\text{Cu}_2\text{S}$ , a manje u obliku bakar-niklove legure koja sadrži i ostale prisutne metale. Odvajanje sulfida nikla i bakra temelji se na pojavi da se oni potpuno međusobno mešaju u tekućem stanju (dakle na višim temperaturama), ali se samo delimično mešaju na sobnoj temperaturi, pa se mogu razdvojiti polaganim hlađenjem rastopljenog kamenca. Od temperatura koje vladaju u konvertoru prilikom produvanja kamenca (oko 1200 °C) pa do 925 °C mešanje nikla, bakra i sumpora u rastopu je potpuno. Daljim hlađenjem počinju se prvo odvajati kristali  $\text{Cu}_2\text{S}$ , zatim se separira metalna faza (nikal-bakrova legura), a na eutektičkoj temperaturi (575 °C) stvara se nova čvrsta faza koja sadrži uglavnom  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Tako se hlađenjem dobije kristalna smesa

(koncentrati sulfida nikla i bakra te metalni koncentrat) koja se može međusobno razdvojiti uobičajenim metodama separacije.

U praksi se opisani proces provodi tako da se fini kamenac nakon produvanja u konvertoru ostavi da se u kalupima polagano hladi oko 4 dana, zatim se drobi, fino melje i podvrgava separaciji. Prvo se magnetnom separacijom odvoji metalna faza koja osim nikal-bakarne legure (65% Ni, 2% Cu) sadrži skoro sve zlato i platinske metale iz kamenca, pa se dalje zasebno prerađuje. Nemagnetna frakcija podvrgava se zatim selektivnoj flotaciji iz veoma alkalne sredine (pH = 12...12,5) uz primenu butil-ksantogenata kao kolektora. Razdvojeni niklov koncentrat (73% Ni, do 2% Cu) i bakrov koncentrat (73% Cu, 5% Ni) dalje se prerađuju radi dobijanja čistih metala.

Niklov fini kamenac ili niklov koncentrat dobijen selektivnom flotacijom prže se u oksidacionoj atmosferi s namerom da se odstrani sumpor i da se nikal prevede u oksid



Brzina druge reakcije desulfurizacije to je veća što je viša temperatura i koncentracija kiseonika u vazduhu i što je sitnozrnija šarža. Oksidišuće prženje niklova kamenca obično se izvodi u dva stepena. Prvi stepen prženja izvodi se pri temperaturi 1050...1220 °C u pećima sa lebećim slojem koje se greju mazutom ili prirodnim gasom. Prženac prvog stepena prženja sadrži 0,4...0,65% sumpora. Dobijeni produkt prvog stepena prženja može se prema sadržaju bakra delimično ili sav podvrgnuti hlorišućem prženju radi prevođenja bakra u hloride lako rastvorne u vodi. Hlorišuće prženje izvodi se u cevastim obrtnim pećima pri 700...750 °C uz dodatak natrijum-hlorida kao sredstva za hlorisanje. Dobijeni produkt luži se u vodi i bakar se prevodi u vodeni rastvor. Prženac nakon prvog stepena prženja (ili nakon luženja) podvrgava se zajedno sa povratnom prašinom drugom stepenu oksidišućeg prženja koje se izvodi u obrtnim cevastim pećima. Gasovi pržionih peći sadrže velike količine prašine bogate niklom, te se odvođe u posebne uređaje za prečišćavanje gasova. Dobijeni oksid nikla posle drugog stepena prženja sadrži do 98% NiO, <0,01% sumpora, a u njemu su u malim količinama sadržane i mnoge primese iz kamenca. Jedan deo proizvedenog nikal-oksida prerađuje se do metalnog nikla, dok se drugi deo dalje ne prerađuje već se upotrebljava u proizvodnji legiranih čelika.

**Proizvodnja i rafinacija metalnog nikla.** Dva su osnovna procesa za preradu nikal-oksida u metalni nikal i za njegovu rafinaciju. Redukcionim topljenjem nikal-oksid redukuje se ugljenikom u metalni nikal, a taj se elektrolitički rafiniše. Drugi je proces karbonilni postupak u kojemu se nikal-oksid redukuje vodonikom u metalni nikal, koji se zatim rafiniše prevođenjem u karbonil nikla i njegovim ponovnim raspadom u metalni nikal.

*Redukciono topljenje i elektroliza.* Prema tom postupku nikal-oksid podvrgava se najprije redukcijom topljenju u elekrolučnim pećima. U peć se osim nikal-oksida dodaje koksa kao reducent, topila i povratni materijali.

Redukcija se odvija merljivom brzinom već pri temperaturi 900 °C prema reakciji



Pored reakcije redukcije pri topljenju redukovano metalnog nikla obrazuje se i nikal-karbid, koji reaguje sa još neredukovanim oksidom



Proces redukcionog topljenja nikla izvodi se sa viškom ugljenika, pri čemu se obrazuje eutektička legura sa 2,3% C, a višak ugljenika odstranjuje se na kraju topljenja dodatkom oksida nikla u rastop metala. Za uklanjanje sumpora u peć se dodaje i kalcijum-oksid, koji reaguje sa sulfidom nikla



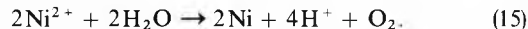
Obrazovani sulfid kalcijuma rastvara se u šljaci i tako uklanja iz metala. Za redukciju i topljenje jedne tone metala u trofaznim elektrolučnim pećima troši se 1100...1200 kWh električne energije, 15...20 kg elektroda i 120...170 kg reducenta.

Metal dobijen redukcionim topljenjem sadrži oko 98% nikla i podvrgava se rafinaciji da bi se dobio vrlo čist nikal (i do 99,99% Ni). To se industrijski provodi elektrolizom, koja često predstavlja krajnju fazu u složenom pirometalurškom postupku proizvodnje nikla iz sulfidnih niklovih ruda. Pored nikla elektrolizom se mogu odvojiti i posebno dobiti drugi, a pre svega platinski metali, koji su skoro redovno pratioci nikla u sulfidnim rudama.

Prilikom *elektrolitičke rafinacije* upotrebljavaju se metalne anode sa ~93% nikla, a dobijaju se redukcionom smese nikal-oksida i petrolkoka na 1540 °C. Pri anodnom rastvaranju u rastvor osim nikla prelaze i bakar, kobalt i železo, a na katodi, prema ravnotežnim potencijalima, pored izdvajanja vodonika može se očekivati taloženje bakra, kobalta i drugih metala elektropozitivnijih od nikla. Kako izdvajanje vodonika na katodi znatno utiče na iskorišćenje struje pri elektrolizi, to se koncentracija vodonikovih jona mora regulisati. Da bi se na katodi izdvojio čist nikal, elektrolit se brižljivo prečišćuje od primesa, a katodni se prostor od anodnog odvaja dijafragmom. U te se svrhe upotrebljava tzv. protočna dijafragma kojoj kroz pore elektrolit neprekidno protiče iz katodnoga u anodni prostor, zahvaljujući hidrostatičkom pritisku koji se ostvaruje višom razinom elektrolita u katodnom prostoru. Za normalan rad dijafragma potrebno je da brzina kretanja elektrolita u porama dijafragma bude veća od brzine difuzije jona primesa. Kao elektroliti pri elektrolitičkoj rafinaciji nikla služe sulfatno-hloridni rastvori. Pored sulfata nikla (40...45 g/dm<sup>3</sup>) elektroliti sadrže i natrijumove soli koje povećavaju provodljivost, te bornu kiselinu koja služi kao pufer za obezbeđenje određene koncentracije vodonikovih jona. Gornja vrednost pH elektrolita ograničena je stvaranjem uslova za hidrolizu niklovih soli, kojih izdvajanje smanjuje kvalitet metalnog nikla, izlučenog na katodi. Anolit, u kojemu su koncentrisane primese od rastvaranja anode, neprekidno se iz ćelija odvodi na prečišćavanje. Tu se uklanjaju bakar, železo i kobalt do zaostalih koncentracija od nekoliko mg/dm<sup>3</sup>. Bakar se uklanja cementacijom sa aktivnim niklovim prahom u cementatorima uz mehaničko mešanje ili provođenjem rastvora kroz sloj aktivnog niklova praha. Železo se može ukloniti hidrolizom uz prethodnu oksidaciju do trovalentnog oblika, dodatkom karbonatnih soli nikla i neutralizacijom rastvora. Prečišćavanje elektrolita od kobalta bazira na oksidaciji, obično hlorom, dvovalentnog kobalta do trovalentnog, a zatim njegovim taloženjem u obliku malo rastvornog kobalt(III)-hidroksida. Taj talog posle filtracije obično služi kao sirovina za dobijanje kobalta. Ako je potrebno ukloniti organske primese, elektrolit se provodi kroz sloj aktivnog uglja. Katode se sastoje od listova čistog nikla (debljine 0,5...0,6 mm) nanesenog na matrice od nerđajućeg čelika ili titana. Radna katodna gustina struje pri elektrolizi iznosi 180...220 A/m<sup>2</sup>, napon po ćeliji 2...2,5 V, a temperatura elektrolita oko 60 °C. Proizvedeni čisti katodni nikal vadi se iz ćelija i pere se toplom i protočnom vodom.

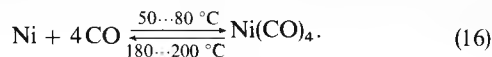
Osim elektrolitičkom rafinacijom može se vrlo čisti nikal dobiti i na druge načine, koji se, međutim, manje primenjuju. To je, npr., *elektrolitičko dobijanje* iz rastvora uz upotrebu rastvornih sulfidnih anoda i uz upotrebu nerastvornih anoda. Prva metoda može se upotrebiti za dobijanje čistog nikla iz niklovih ruda sa malo bakra. Fini niklov kamenac dobiven u konvertoru iz takvih ruda direktno se na 1000 °C leva u oblik sulfidnih anoda, koje se uglavnom sastoje od nikal-sulfida sa manje od 3% bakra i sa manjim količinama drugih primesa kao železa, kobalta, olova, cinka, selena i plemenitih metala. Prilikom anodne reakcije sulfid se oksidiše do elementarnog sumpora, a metalni joni prelaze u rastvor koji se prečišćuje. Temperatura elektrolita održava se na ~25 °C, gustina struje iznosi 240 A/m<sup>2</sup>, a nikal istaložen na katodi vrlo je čist (99,95% Ni).

Za elektrolitičko dobijanje nikla iz rastvora uz upotrebu nerastvornih anoda nikal se taloži na katodi prema reakciji



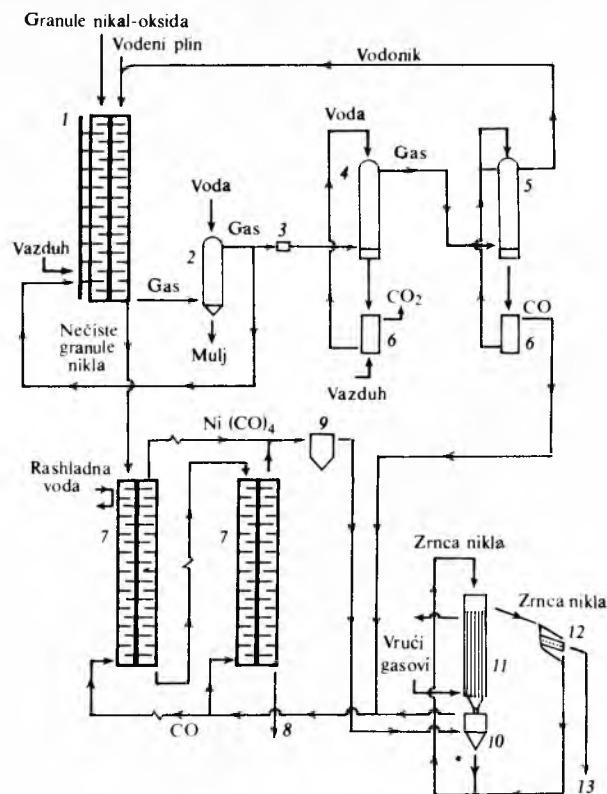
Elektrolit se priprema tako da se fini kamenac sitno samelje, a zatim se nekoliko puta uzastopno izlučuje rastvorom koji sadrži sumpornu kiselinu. Tom prilikom odigravaju se mnogi reakcioni ciklusi kojima se nastoji da se što više nikla prevedu u rastvor, a da se bakar izluči cementiranjem i odeli. Nakon prečišćavanja od olova, železa i kobalta rastvor se uvodi u ćelije za elektrolizu u kojima su katode od niklova lima odeljene dijafragmom od olovnih anoda. Pri radu na temperaturi oko 60 °C i uz srednju gustinu struje 220 A/m<sup>2</sup> dobije se na katodi metalni sloj koji sadrži 99,95% nikla.

*Karbonilni postupak* (nazvan i Mondovim postupkom) za dobijanje nikla u obliku metalnog praha ili peleta bazira na sposobnosti metalnog, sveže redukovano aktivnog nikla da pri relativno niskim temperaturama (50...80 °C) reaguje sa gasovitim ugljen-monoksidom obrazujući tetrakarbonilnikal, koji se pri višim temperaturama (180...200 °C) termički razlaže



Reakcija obrazovanja karbonila nikla veoma je selektivna, jer svi drugi metali ne reaguju sa ugljen-monoksidom pri niskoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Povišenjem pritiska pomena se reakciona ravnoteža u smeru obrazovanja karbonila. Primena visokog pritiska omogućila je prevođenje nikla u karbonil i iz bakar-niklovih legura iz finog kamenca.

Prvo industrijsko postrojenje u kome se i danas proizvodi karbonil nikla podignuto je 1902. godine u Clydachu (Wales). Prema vrsti polaznih sirovina karbonilni postupak se menjao i usavršavao. U primeni su postupak pri atmosferskom pritisku (sl. 3) i pri povišenom pritisku. Glavne faze karbonilnog postupka pri atmosferskom pritisku jesu: redukujuće prženje niklonosne sirovine u atmosferi vodonika u obrtnim pećima pri temperaturi 425 °C, sulfidiranje šarže smešom vodonika i sumpor-dioksida, prevođenje nikla u gasoviti karbonil dejstvom



Sl. 3. Karbonilni postupak za proizvodnju metalnog nikla (pri atmosferskom pritisku). 1 kolona za redukciju, 2 kolona za uklanjanje prašine, 3 kompresor, 4 apsorber ugljen-dioksida, 5 apsorber ugljen-monoksida, 6 odvajači, 7 isparivači, 8 odvođenje ostatka, 9 filtar, 10 uređaj za razgradnju karbonila nikla, 11 grijač, 12 sito, 13 izlaz zrnca čistog nikla



gasovitog ugljen-monoksida u reaktorima za karbonizaciju uz održavanje temperature 50...60 °C hlađenjem reaktora, i razlaganje gasovitog karbonila nikla u dekompozitorima pri temperaturi 180...200 °C. Već prema tome da li se gasoviti karbonil nikla razlaže u gasnoj atmosferi ili na površini zrna nikla koja kruže u reaktoru, dobija se nikal u obliku praha ili većih komada, peleta.

Karbonilni postupak pri visokom pritisku i temperaturi savršeniji je, odvija se brže, a aktiviranje sulfidom nije potrebno. Niklonosna sirovina redukuje se vodonikom pri temperaturi 500...600 °C i dobiveni prženac hladi se u neutralnoj atmosferi. Ohlađeni prženac šaržira se u vertikalne autoklave hlađene vodom, u koje se pod visokim pritiskom uvodi ugljen-monoksid. Obrazovani gasoviti karbonili nikla i železa međusobno se razdvajaju u rektifikacionim kolonama. Dobijeni čisti karbonil nikla razlaže se brzim zagrijavanjem na 280...300 °C, pa se dobije fini metalni prah ili pelete veoma čistog nikla (99,95% Ni). Karbonilni nikal služi, pored ostalog, u proizvodnji specijalnih legura važnih za nuklearnu i raketnu tehniku, a od niklova praha proizvode se vredni proizvodi metalurgijom praha. Ostatak nakon karbonilizacije posebno se prerađuje hidrometalurškim metodama radi izvlačenja kobalta, bakra, plemenitih metala i zaostalog nikla.

**Topljenje oksidnih ruda na feronikal.** Nedostaci topljenja oksidnih niklovih ruda u šahnim pećima na kamenac, vezani za visoki utrošak koks i topila i nisko iskorišćenje nikla i kobalta, te sve veća potrošnja nikla u industriji čelika, usloveli su u zadnjim godinama nagli razvoj redukcionog topljenja oksidnih niklovih ruda na feronikal u električnim pećima. Taj se postupak sve više primenjuje u mnogim zemljama jer je mnogo jednostavniji i obezbeđuje visoko iskorišćenje nikla, kobalta i železa.

Za topljenje u električnim pećima na feronikal oksidne niklove rude prethodno se žare u cevastim pećima. Tom prilikom, osim uklanjanja vlage, oksidi metala delimično se redukuju, što smanjuje potrošnju električne energije prilikom kasnijeg topljenja rude u električnim pećima. Pri redukcijom topljenju nikal, železo i kobalt redukuju se reducentom (obično je to samleveni koks). Što je veća količina reducenta u šarži za topljenje, to se veća količina železa redukuje, pa se dobija feronikal siromašniji na niklu. Obično se topljenjem dobija standardna legura sa 20...23% nikla ili obogaćeni feronikal sa zajedničkim udelom nikla i kobalta oko 50%.

Za redukcijom topljenje oksidnih niklovih ruda na feronikal upotrebljavaju se elektrolučne peći okruglog ili pravougaonog preseka sa snagom 1400...2500 kW, mada se u poslednje vreme grade i peći veće snage. Potrošnja električne energije pri topljenju iznosi 550...650 kWh po toni suve (žarene) rude. Vanbilansne oksidne niklove rude prerađuju se redukcijom u cevastim pećima, a prethodno se pripremaju drobljenjem i mešanjem sa reducentima i topilom. Pripremljena mešavina šaržira se u peć, u kojoj se u prvoj zoni mešavina predgreje, u drugoj se redukuje, a u trećoj zoni redukovane čestice metala svaruju se u krupnija zrna feronikla. Produkt iz peći drobi se, melje i magnetno separiše. Magnetna frakcija je feronikal sa 2...9% nikla, koji služi za proizvodnju niskolegiranih niklovih čelika.

Pri redukcijom topljenju u feronikal prelazi i izvesna količina ugljenika, silicijuma, hroma, fosfora i sumpora, pa se za primenu u industriji čelika feronikal rafiniše. Reakcija se izvodi oksidacijom primesa u konvertoru na način kao i u industriji čelika. Tom prilikom oksidiše se i deo železa i prelazi u šljaku, ali se kobalt, bakar i arsen ne mogu selektivno oksidovati, pa zaostaju u feroniklu. Tako se feronikal može obogatiti do udela nikla od 65%, ali se jednostepenom oksidacijom teško može proizvesti bogatiji feronikal zbog kasnijeg velikog gubitka nikla prelaskom u šljaku. Feronikal sa mnogo nikla (i do 90%) može se proizvesti dvostepenom oksidacijom uz povrat šljake u proces.

#### Hidrometalurški proizvodni postupci

Sulfidne i oksidne rude nikla i njihovi koncentri prerađuju se u hidrometalurškim postupcima u kojima kao rastvarači služe amonijačni i sonokiseli rastvori, te sumporna kiselina.

Najširu primenu imaju amonijačni rastvori jer su najspektivniji, najmanje su agresivni i najlakše se regenerišu.

**Amonijačnim rastvorima** rastvara se iz oksidnih i sulfidnih niklovih ruda nikal, ali i kobalt. Nakon sušenja i redukujućeg prženja oksidne rude luže se u rastvorima koji sadrže amonijak (6...7% NH<sub>3</sub>) i karbonate (3...4% CO<sub>2</sub>) uz intenzivnu oksidaciju nikla vazduhom u reaktorima s mehaničkim mešanjem. Iz rastvora dobijenog višestepenim luženjem nikal se taloži u obliku baznog karbonata uz isparivanje i regeneraciju amonijaka apsorpcijom u vodi. Dobijena bazna so nikla žarenjem se prevodi u oksid (NiO), koji predstavlja trgovački proizvod. Iz baznog karbonata nikla može se dobiti metalni prah redukcijom vodenog rastvora (suspencije) te soli pomoću vodonika pri povišenoj temperaturi i pritisku u autoklavima. Već prema uslovima redukcije i sastava suspencije može se dobiti prah nikla veoma različitih fizičkih karakteristika za potrebe metalurgije praha.

Za prerađivanje sulfidnih niklovih koncentrata industrijski se primenjuje luženje amonijakom u autoklavima pri povišenom pritisku vazduha ili kiseonika od 0,7...0,9 MPa i na temperaturi od 70...90 °C uz intenzivno mešanje. U rastvor prelazi nikal, a i kobalt i bakar, u obliku lakorastvornih amonijačnih soli. Nakon odvajanja nerastvornog ostatka filtracijom, rastvor se prečišćava od kobalta i bakra taloženjem tih metala, najčešće u obliku sulfida. Iz prečišćenih rastvora dobija se niklov prah autoklavnom redukcijom rastvora vodonikom pri povišenoj temperaturi (180...200 °C) i uz pritisak 2,5...4 MPa u prisustvu nikla kao katalizatora.

Iz oksidnih niklovih ruda nikal se može prevesti u rastvor luženjem sa koncentrovanom *sumpornom kiselinom* u autoklavima pri povišenoj temperaturi (240...245 °C) i pri pritisku od 3,8...4,2 MPa. Nerastvorni ostatak ispiru se i odvajaju filtracijom, a nakon prečišćavanja od primesa iz rastvora se izdvaja nikal i kobalt taloženjem u obliku sulfida.

Za prerađivanje bakar-niklova finog kamenca razvijeno je luženje nikla *sonom kiselinom*. Nakon filtracije rastvori se ekstrakcijom prečišćavaju od bakra i železa. Iz prečišćenih rastvora nikal se izdvaja kristalizacijom u obliku hloridne soli. Sušenjem i žarenjem dobija se nikal-oksidi kao konačni produkt tog postupka.

#### Upotreba nikla

Nepreradeni nikal se kao komercijalni proizvod pojavljuje na tržištu u tri glavna oblika: elektrolitički nikal, zrnca nikla nastala dekompozicijom karbonila nikla i feronikal. Osim toga proizvodi se i u obliku praha, ingota i briketa.

Kovani nikal (99% Ni) dobavlja se u formi ploča, žica ili cevi, a zbog svoje vrlo dobre otpornosti prema koroziji nalazi široku primenu (oprema za prehrambenu i hemijsku industriju, konstrukcioni delovi u brodogradnji, metalni novac, posuđe itd.).

Zahvaljujući svojim antikorozijskim i dekorativnim osobinama nikal služi za prekrivanje površina mnogih metala (aluminijuma, magnezijuma, cinka, železa) elektroplatanjem (v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 6). U galvanotehničkim se troši oko 10% proizvedenog nikla (oko polovine te količine u automobilske industriji) sa tendencijom opadanja potrošnje nikla u toj oblasti. Znatne količine nikla troše se i u proizvodnji alkalnih železo-niklovih i nikal-kadmijumovih akumulatora.

Među najvažnijim hemijskim primenama nikla jest njegova primena u katalizi. Niklovi katalizatori mogu biti u obliku fino razdeljenog nikla, u obliku nekih topljivih niklovih jedinjenja ili naneseni na nekom inertnom nosaču, npr. na aluminijum-oksidi. Među najpoznatijim niklovim katalizatorima jest Raney-nikal, skeletni katalizator koji se proizvodi izluživanjem aluminijuma iz legura sa niklom. Niklovi su katalizatori veoma delotvorni u mnogim reakcijama hidrogenacije. U kombinaciji sa molibden-oksidiom oni su veoma važni prilikom hidrogenacije i uklanjanja sumpora iz destilacijskih frakcija nafte.

Nikal se najviše upotrebljava kao legirajući metal pri proizvodnji nerđajućih i vatrootpornih čelika. U austenitnim nerđajućim čelicima, koji sadrže 3,5...22% nikla i 16...26% hroma, nikal stabilizuje austenitnu strukturu i zajedno s hromom doprinosi otpornosti čelika prema koroziji. Osim toga, nikal povećava čvrstoću i tvrdoću čelika. Čelici sa približno 9% nikla

stabilni su na niskim temperaturama, pa mogu služiti za izradu spremnika za ukapljene gasove. Čelici sa malo nikla (0,5...0,7%) čvrsti su i kovni, pa služe za izradu delova automobila, teških strojeva i konstrukcija. Za proizvodnju nerđajućih i vatrootpornih čelika troši se danas u svetu oko 45% nikla, pri čemu postoji stalna tendencija porasta potrošnje nikla u industriji čelika. Tako je poslednjih 10 godina potrošnja nikla u proizvodnji nerđajućih čelika porasla za 10%. Nerđajući čelici široko se primenjuju u mašingradnji, hemijskoj industriji, industriji ratne opreme i monumentalnoj gradnji.

Nikal se zajedno s drugim legirajućim elementima (hrom, molibden, bakar) upotrebljava za dobijanje tzv. niklova železa, koje služi u proizvodnji lokomotiva, mašina za rezanje metala, kovačkih alata, detalja motora sa unutrašnjim sagorevanjem itd. U te se svrhe troši danas u svetu oko 10% od ukupno proizvedene količine nikla.

Mnogobrojne niklove legure poseduju veoma vredne antikorozione, vatrootporne, električne, termoelektrične i magnetne osobine, te se mnogo upotrebljavaju u raznim granama tehnike. Naročito su važne neke vatrootporne hrom-niklove legure, koje su postojane i na temperaturama do 600 °C, pa služe za izradu lopatica reaktivnih motora, vatrootpornih cevi i drugih detalja reaktivnih motora i stacionarnih gasnih turbina. U poslednje vreme niklove legure primenjuju se i u nuklearnim reaktorima.

### NIKLOVE LEGURE

Nikal se u tehnici pretežno upotrebljava u obliku mnogobrojnih legura u kojima je nikal osnovni element legiran sa drugim metalima ili je legirni element u legurama drugih metala. Prisustvo nikla u mnogim legurama određuje njihove fizičko-hemijske i mehaničke osobine. U binarnim sistemima sa železom, manganom, kobaltom, bakrom, platinom i ostalim platinjskim metalima nikal gradi neprekidan niz čvrstih rastvora. U niklu se ograničeno rastvaraju berilijum, magnezijum, aluminijum, titan, vanadijum, hrom, cink, galijum, germanijum, cirkonijum, niobijum, molibden, antimon, rutenijum, indijum, kalaj, lantan, tantal, volfram, renijum, osmijum, bizmut i uran. Prisustvo intermetalnih jedinjenja u sistemima sa neprekidnom rastvorljivošću u čvrstoj fazi utvrđeno je u binarnim legurama nikal-mangan, nikal-železo, nikal-paladijum i nikal-platina. U sistemima sa ograničenom rastvorljivošću takođe su utvrđena intermetalna jedinjenja; to je utvrđeno u sistemima nikal-hrom, nikal-molibden, nikal-volfram, nikal-titan i nikal-aluminijum. Proizvodnja i ispitivanje fizičko-hemijskih i mehaničkih osobina niklovih legura naročito su razvijeni u poslednjih 50 godina kao posledica potreba novih grana tehnike za koroziono otpornijim, vatrootpornijim i mehanički čvršćim materijalima. Danas je poznato na stotine niklovih binarnih i višekomponentnih legura, ne računajući legure drugih metala u kojima je nikal legirni element. Najveće količine nikla troše se za legiranje sa čelikom, naročito za izradu nerđajućih hrom-niklovih čelika otpornih na dejstvo azotne kiseline, alkalija i soli, a uz dodatak molibdena otpornih i na dejstvo sumporne i razblažene sone kiseline. Količina nikla u tim čelicima iznosi maksimalno 26%. Izuzetak je čelik otporan na dejstvo koncentrovane sumporne kiseline, koji sadrži i do 42% nikla. O uticaju nikla na osobine čelika te o mnogobrojnim vrstama specijalnih konstrukcionih čelika v. Čelik, TE 3, str. 106.

Niklove legure koje sadrže mnogo nikla mogu se svrstati u četiri osnovne grupe: vatrootporne, antikorozivne, magnetne i legure specijalnih osobina.

*Vatrootporne niklove legure* koje se upotrebljavaju za izradu delova izloženih visokim dinamičkim naprezanjima pri visokim temperaturama (i do 900 °C), npr. u turbinama i reaktivnim motorima, jesu tipa nikal-hrom ili nikal-hrom-železo. Nikal i hrom obrazuju čvrsti rastvor sa ograničenom rastvorljivošću. Prisustvo titana i aluminijuma, u količinama koje ne prevazilaze njihovu rastvorljivost u čvrstom rastvoru pri temperaturama 650...950 °C, omogućuje posle kaljenja i otpuštanja postizanje efekta disperznog otvrdnjavanja zahvaljujući izdvajanju disperznih čestica intermetalne faze tipa Ni<sub>3</sub>(Al,Ti). Takva struktura vatrootpornih niklovih legura omogućuje očuvanje veoma visokih mehaničkih osobina i na visokim temperaturama. Uvo-

đenjem volframa, molibdena i niobijuma u disperzno otvrdnute legure te grupe usporavaju se difuzijski procesi i povećava se udeo disperzne faze u leguri. Najvažnije legure te grupe jesu neke legure tipa *hasteloy* (45% Ni, 22% Cr, 22% Fe, 9% Mo, male količine kobalta i volframa), *inkonel* (74% Ni, 15% Cr, 8,5% Fe, 2,5% Cu), *inkoloy* (oko 35% Ni), *nimonik* i druge. Legure *hasteloy* i *inkonel* mogu se upotrebljavati i do temperatura 1200 °C.

Poslednjih godina sve se više upotrebljavaju keramičke vatrootporne legure nikla u kojima je matrica od nikla ili legure nikal-hrom. Količina nikla u tim legurama iznosi 30...70%, a ostatak su visokodisperzni karbidi teško topljivih metala (TiC, WC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) ili boridi nekih metala, npr. hroma. Vatrootporne keramičke legure nikla mogu se upotrebljavati i pri trajnim opterećenjima do temperatura 1100 °C.

U elektrotehnici se za izradu grejnih elemenata upotrebljavaju vatrootporne niklove legure tipa *nihrom*. Binarne legure *nihrom* koje sadrže oko 80% nikla i 20% hroma veoma su otporne na gasnu koroziju i pri temperaturama 1000...1100 °C, dok su legure *nihrom* koje imaju do 15% železa manje vatrootporne i mogu se upotrebljavati do 900 °C.

Mnoge vatrootporne niklove legure ujedno su i *otporne prema koroziji*, pa među njima ne postoji oštra granica. Tako su antikorozione mnoge legure tipa nikal-hrom i nikal-molibden, npr. neke vrste legura *hasteloy*. Te su legure otporne na delovanje većine mineralnih kiselina i na povišenim temperaturama. U grupu koroziono otpornih legura valja uvrstiti i legure nazvane *monel* ili *monel-metal*. To su legure nikla sa 28...34% bakra, a sadrže i male količine železa, mangana, titana, silicijuma i ugljenika. To su najstarije komercijalne niklove legure (proizvode se od 1905. godine). Otpornost tih legura prema koroziji približno je jednaka onoj od čistog nikla, dok su po nekim svojim mehaničkim osobinama i bolje od čistog nikla. Ako se u *monel-metal* doda oko 3% aluminijuma, poveća se njegova čvrstoća i do 1,5 puta. Zbog velike korozione otpornosti te se legure upotrebljavaju kao konstrukcioni materijal za opremu u hemijskoj industriji, zatim za izradu pumpi, turbina, pribora za domaćinstvo (beli metal) itd.

*Magnetne niklove legure* imaju veoma široku primenu za izradu permanentnih magneta jer je nikal posle železa najvažniji feromagnetni metal. Vrlo dobre osobine pokazuje, npr., legura *alniko 24* sa sastavom 14% Ni, 24% Co, 9% Al, 3% Cu i 50% Fe. Za magnetne osobine te legure vrlo je važan način termičke obrade, pa se najbolje magnetne osobine dobivaju ako se legura, zagrijana na 1250 °C, hladi brzinom 10 stepeni u sekundi. Za izradu permanentnih magneta služi i jeftinija trojna legura sistema železo-nikal-aluminijum, koja, dakle, ne sadrži skupi kobalt. Njen je sastav 22...34% Ni, 11...14% Al, a ostatak je železo. Specijalnu važnost u tehnici slabe struje (telefonija, telegrafija, radio i televizija) ima legura *permaloy* sa sastavom 78,5% nikla i 21,5% železa. Ta legura poseduje izuzetno visoku vrednost početne magnetne indukcije, što omogućuje njeno intenzivno namagnetisanje i u veoma slabim magnetnim poljima. Ta se osobina legure *permaloy* može dobiti samo pri veoma preciznom sastavu legure i strogo definisanim režimu termičke obrade.

*Specijalne niklove legure* veoma su mnogobrojne, a poseduju određene veoma specifične fizičko-hemijske i mehaničke osobine koje definišu i oblast njihove primene. U te se pre svega ubrajaju *monel-metal*, *nikelin*, *konstantan*, *platinit*, *invar*, *ново srebro* i druge. *Novo srebro* pripada grupi bakar-nikal-cinkovih legura sa 5...35% nikla i 13...45% cinka, a ostatak je bakar. Kao i *monel-metal*, poseduje veliku korozionu otpornost, dobre mehaničke i tehnološke osobine. Od nje se izrađuju medicinski instrumenti, nakit, pribor za jelo, delovi i detalji u preciznoj mehanici i elektrotehnici itd. *Konstantan* je legura nikla sa bakrom (45% Ni, 55% Cu). Poseduje veliki električni otpor koji se ne menja sa temperaturom, pa je konstantan neobično važan u mernoj tehnici. Legura *hromel* (35...60% nikla, 16...19% hroma, a ostatak železo) poseduje veliki električni otpor, pa se upotrebljava u otpornicima i termoelementima. Ta je legura vrlo otporna i prema oksidaciji zadržava svoju čvrstoću i na višim temperaturama. Legura nikla sa sastavom 36% nikla i

64% železa, *invar*, praktično se ne širi pri zagrevanju do 100 °C, pa se upotrebljava u radio-tehnici, mernoj tehnici, proizvodnji instrumenata, termostata i sl. Trojna legura sistema nikal-hrom-železo (36% Ni) i sa malom količinom volframa ne menja modul elastičnosti u širokoj temperaturnoj oblasti. Ta legura, nazvana *elinvar*, služi za izradu opruga za satove i veoma precizne instrumente. Legura sistema nikal-železo sa 48% nikla ima koeficijent toplotnog širenja jednak onom od stakla. Zbog toga ta legura služi za spojeve metala sa staklom, naročito u elektroindustriji kao zamena za skupu platinu, te je tako dobila naziv *platinin*. Legure nikla sa aluminijumom osnovne su sirovine za proizvodnju skeletnih niklovih katalizatora.

### JEDINJENJA NIKLA

Nikal gradi mnoštvo neorganskih i organskih jedinjenja u kojima je praktično dvovalentan, a samo retko trovalentan. Osim jednostavnih, nikal tvori i kompleksna jedinjenja, u kojima može imati oksidacijska stanja od -1 do +4. Niklov jon u vodenoj otopini jednostavnih niklovih soli takođe je kompleks  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Kao prelazni element nikal stvara obojene jone, obično zelene ili plave. Niklova jedinjenja po svojim su osobinama vrlo slična jedinjenjima kobalta, pa je razdvajanje tih dvaju metala prilično teško.

**Oksidi i hidroksidi.** Od niklovih oksida jedino je monoksid, NiO, stabilno i definirano jedinjenje. U literaturi su opisani i  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  i  $\text{NiO}_2$ , koji su nestabilni pri normalnoj temperaturi i pritisku, a ni njihova struktura nije potvrđena rendgenskom strukturnom analizom. Nikal(III)-oksid postoji samo u hidratiranom obliku, NiOOH ili  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Nikal-monoksid**, NiO, pojavljuje se u obliku zelenkastih romboedarskih kristala koji na temperaturi višoj od 200 °C prelaze u kubnu modifikaciju. U prirodi se sreće u obliku minerala bunzenita. Topi se pri temperaturi ~1990 °C. Ne rastvara se u vodi, ali je lako rastvoran u kiselinama, pri čemu mu se rastvorljivost smanjuje ako se ranije žari na 1000 °C. Lako se redukuje do metala ugljenikom i vodonikom. Sintetički se može dobiti žarenjem hidroksida ili karbonata pri 600 °C, ili nitrata pri 1000 °C u odsustvu vazduha. Upotrebljava se u keramičkoj industriji, za proizvodnju boja i emajla, za proizvodnju katalizatora i kao poluprovodnik. **Nikal-hidroksid**,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , dobija se iz rastvornih niklovih soli taloženjem alkalijama (pH 7). Talog nikal-hidroksida je voluminozan, jabučno-zelene boje, koji pri dužem stajanju u kontaktu sa rastvorom prelazi u heksagonalne zelene kristale. Žarenjem na temperaturi 230 °C prelazi u nikal-monoksid. Lako se rastvara u kiselinama, u amonijaku i amonijačnim solima. Mogućnost anodne oksidacije nikal-hidroksida



primenjuje se u alkalnim akumulatorima (v. *Akumulator*, TE 1, str. 54).

**Nikal-karbonat**,  $\text{NiCO}_3$ , nepostojana je niklova so u bezvodnom stanju. Stajanjem na vazduhu lako upija vodu i prelazi u kristalohidrat. Pri reakciji jona nikla sa karbonatnim jonima u otopini obrazuju se bazne soli tipa  $m\text{NiCO}_3 \cdot n\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ . Jedna od takvih soli,  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sreće se u prirodi kao mineral zaratit. Istom reakcijom, ali pod pritiskom i u prisutnosti ugljen-dioksida, nastaje nikal-karbonat-heksahidrat,  $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Bazni nikal-karbonat je međuprodukt u proizvodnji nikla amonijačnim luženjem niklovih ruda i koncentrata.

**Nikal-nitrat**,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , jest so u obliku zelenožutih, veoma higroskopskih kristala i veoma je dobro rastvorna u vodi. Iz vodenog rastvora kristališu hidrati sa različitim brojem molekula vode (2...9), što zavisi od temperature. **Heksahidrat** je postojan na sobnoj temperaturi, a na 105 °C razlaže se uz obrazovanje finog oksida nikla. Pri redukciji vodonikom dobija se metalni prah nikla sa veoma razvijenom aktivnom površinom. Nikal-nitrat služi kao katalizator i kao polazna so u proizvodnji akumulatora.

**Sulfidi nikla** nastaju reakcijom nikla sa sumporom. Pretpostavlja se da se obrazuju sledeći sulfidi nikla: NiS,  $\text{NiS}_2$ ,

$\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Ni}_6\text{S}_5$  i  $\text{Ni}_7\text{S}_6$ . U prirodi se sreću NiS kao mineral milerit,  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  kao mineral polidimit i  $\text{NiS}_2$  kao mineral vaezit. Sulfidi  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  i  $\text{Ni}_6\text{S}_5$  osnovne su komponente finog kamena, međuprodukta u proizvodnji nikla. Sulfidi nikla važni su industrijski katalizatori u hidrogenaciji i dehidrogenaciji, npr. u hidrogenaciji uglja, smola, teških ulja i sumpornih jedinjenja, u dehidrogenaciji alifatičnih i alicikličnih jedinjenja, redukciji nitrila i nitro-jedinjenja u amine itd.

**Nikal-sulfat**,  $\text{NiSO}_4$ , so u obliku limunskožutih rombičnih kristala, gustine 3,68 g/cm<sup>3</sup> (25 °C). Dobro se rastvara u vodi, a iz vodenih rastvora pri temperaturi do 31,5 °C kristališe heptahidrat,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , u obliku smaragdozelenih rombičnih kristala. Stajanjem bezvodnog nikal-sulfata na vazduhu ili kristalizacijom iz rastvora pri temperaturi 31,5...53,6 °C obrazuje se zeleni heksahidrat. Na višim temperaturama kristališu se metastabilni hidrati sa manjim brojem molekula kristalne vode (2...5) i stabilni monohidrat,  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , koji dehidrira iznad 280 °C. U reakciji rastvora nikal-sulfata sa alkalijama obrazuje se talog baznog nikal-sulfata, kojemu je sastav promenljiv i zavisi od koncentracije rastvora. Sa sulfatima alkalnih metala nikal-sulfat lako obrazuje dvojne soli tipa  $\text{M}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , gde M može biti kalijum, rubidijum, cezijum ili amonijum. Najveću praktičnu važnost ima amonijumova dvojna so.

Nikal-sulfat se industrijski proizvodi rastvaranjem metalnog nikla u sumpornoj kiselini uz mali dodatak azotne kiseline. Dobijeni rastvor se uparava i dobijena so se kristališe i suši. U praksi se najveća količina nikal-sulfata proizvodi kristalizacijom iz otpadnih rastvora nikal-sulfata koji se dobijaju elektrolitičkim rastvaranjem nikal-kobaltovih anoda. Nikal-sulfat je komercijalno najvažnija niklova so, koja služi za dobijanje elektrolitičkog nikla, u galvanotehnici za nanošenje prevlaka nikla na druge metale, u proizvodnji katalizatora, parfimerijskih proizvoda, u industriji akumulatora itd.

**Halogenidi nikla** kristališu iz vodenih rastvora kao hidratne soli. Bezvodni halogenidi mogu se dobiti sjedinjavanjem neposredno iz elemenata ili žarenjem odgovarajućih hidrata. **Nikal-hlorid**,  $\text{NiCl}_2$ , kristališe se u obliku zlatastih heksagonalnih kristala. Pri zagrevanju na vazduhu lako prelazi u oksid, a pri zagrevanju u struji vodonika ili amonijaka redukuje se do metala. Lako se rastvara u vodi, a kristališe sa 7, 6, 4 i 2 molekula vode, što zavisi od temperature. Bezvodni nikal-hlorid se dobija žarenjem praha nikla u prisutnosti hlora ili dejstvom ugljen-tetrahlorida na oksid nikla. Nikal-hlorid služi kao katalizator, tj. prenosnik hlora u reakcijama sa učešćem hlоровodnika ili hlora.

**Kompleksna jedinjenja nikla.** Nikal obrazuje mnogobrojna kompleksna jedinjenja sa različitim anorganskim i organskim ligandima. Ta su jedinjenja, posebno aminski kompleksi, uz komplekse kobalta bila bitna u istraživanjima strukture i postavljanju Wernerove koordinacione teorije.

Najrasprostranjenija su kompleksna jedinjenja nikla(II), dok su kompleksna jedinjenja Ni(0), Ni(I), Ni(III) i Ni(IV) malobrojna i uglavnom slabo proučena. Za kompleksna jedinjenja Ni(0) i Ni(I) karakterističan je koordinacioni broj 4, za Ni(II) je to 4 i 6, a kompleksna jedinjenja Ni(III) i Ni(IV) isključivo su heksakoordinaciona.

Kompleksna jedinjenja nikla sa stupnjem oksidacije nula veoma su tehnički važna. Tu je u prvom redu **tetrakarbonilnikal**,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , bezbojna tečnost sa karakterističnim jakim i neprijatnim mirisom. Topi se na -19,3 °C, a ključa na 43 °C. Gustina mu je 1,3 g/cm<sup>3</sup> (25 °C), a njegove su pare u prisustvu vazduha eksplozivne. Tetrakarbonilnikal je nerastvoran u vodi, ali donekle hidrolizuje. Lako se rastvara u organskim rastvaračima: alkoholu, benzinu, acetonu i drugima. Sa razblaženim kiselinama i bazama ne reaguje, ali burno reaguje sa halogenidima. Veoma je toksičan (pet puta je toksičniji od ugljen-monoksida). Dobija se dejstvom ugljen-monoksida na prah nikla pri temperaturi 50...80 °C, a termički se razlaže na temperaturi 180...200 °C. Na reakciji dobijanja i razlaganja tetrakarbonilnikla bazira karbonilni postupak za proizvodnju veoma čistog nikla. Tetrakarbonilnikal služi i kao izvor ugljen-monoksida u organskim sintezama.



Divalentni nikal tvori kompleksna jedinjenja kvadratne, oktaedarske i tetraedarske strukture. U kompleksima oktaedarske strukture ligandi su uglavnom  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i različiti amini. Ti kompleksi nisu naročito stabilni, a obično su ljubičaste, plave ili zelene boje. Tehnički je važan heksaaminnikal(II)-jon,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , koji u hidrometalurškoj preradi oksidnih i sulfidnih niklovih ruda nastaje prilikom luženja tih ruda amonijakom.

Kvadratni kompleksi divalentnog nikla jesu najstabilnija kompleksna jedinjenja nikla, u kojima 4 liganda leže u ravnini uokolo centralnog niklova atoma. Ta su jedinjenja dijamagnetična i žute ili crvene boje. Tipična struktura te vrste jest jon  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , a u tu se grupu ubrajaju i mnogi helati, od kojih je dobro poznat bis(dimetilglioksimat)nikal(II) kao reagens za analitičko određivanje nikla.

### PROIZVODNJA I POTROŠNJA NIKLA, NJEGOVIH LEGURA I JEDINJENJA

Rast proizvodnje nikla u svetu otpočeo je krajem XIX i početkom XX veka (tabl. 1). Industrijska proizvodnja nikla naglo je porasla u poslednjim godinama (tabl. 2). Varijacije u proizvedenim količinama posledica su zahteva potrošača s obzirom na to da je nikal izrazito strateški metal. Najveći proizvođači nikla u svetu jesu Kanada, SSSR, Japan, Australija, Nova Kaledonija, Dominikanska Republika i Kuba. Na Kanadu otpada oko 25%, a na SSSR oko 20% svetske proizvodnje tog metala.

Tablica 1  
PROIZVODNJA NIKLA U ZAPADNIM ZEMLJAMA  
(u hiljadama tona)

Godina	Proizvodnja
1851—1855.	0,3
1876—1880.	0,6
1901—1905.	11,5
1926—1930.	43,0
1946—1950.	116,0
1951—1955.	159,0
1956—1959.	206,0

Tablica 2  
SVETSKA PROIZVODNJA I POTROŠNJA NIKLA  
(u hiljadama tona)

Godina	Proizvodnja	Potrošnja
1968	485,3	490,4
1969	477,5	502,8
1970	603,4	576,6
1971	613,3	526,6
1972	580,7	580,1
1973	659,2	657,5
1974	720,3	710,7
1975	713,3	777,2
1976	749,3	671,5
1977	729,7	648,2
1978	616,5	713,7

Svetska potrošnja nikla u poslednjim godinama (tabl. 2) uglavnom je pratila proizvodnju. Najveći potrošači nikla u svetu jesu SAD i SSSR, a zatim slede Japan, Savezna Republika Nemačka, Francuska, Italija i Kina.

Jugoslavija, i pored znatnih rezervi oksidnih niklovih ruda na više lokaliteta, nije do sada proizvodila nikal. Godine 1982. pušteno je u probni rad postrojenje za proizvodnju nikla u Kavadarcima, SR Makedonija. Potrošnja nikla u Jugoslaviji iznosi oko 3000 tona, što čini oko 5% svetske potrošnje tog metala. Najveća količina nikla i u našoj se zemlji troši u industriji čelika, zatim za proizvodnju specijalnih niklovih legura i u galvanskoj zaštiti metala.

LIT.: J. R. Boldt, P. Queneau, The Winning of Nickel. Longmans, Toronto 1967. — J. B. Adamec, D. B. Springer, Nickel, u djelu: C. A. Hampel, Encyclopedia of the Chemical Elements. Van Nostrand Reinhold Co., New York 1968. — K. E. Volk, Nickel und Nickel-Legierungen. Springer-Verlag, Berlin 1970. — D. Nicholls, The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel, Vol. 24. Pergamon Press, Oxford 1975. — P. E. Queneau, H. J. Roorda, Nickel, G. Wassermann, Nickel-Legierungen, K. Blankenstein, Nickel-Verbindungen, u djelu: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 17. Verlag Chemie, Weinheim 1979.

D. Đurković

**NIOBIJ** (Niobium, Nb), kemijski element, metal VA skupine periodskog sustava elemenata (između vanadija i tantalata), s atomskim brojem 41 i relativnom atomskom masom 92,906. Prirodni niobij sastoji se samo od jednog stabilnog izotopa ( $^{93}\text{Nb}$ ). Od radioaktivnih izotopa najvažniji je  $^{95}\text{Nb}$  s vremenom poluraspada od 35 dana uz emisiju  $\beta$ -zračenja i  $\gamma$ -zračenja. Elektronska je struktura niobija  $[\text{Kr}]4d^4 5s^1$ .

Niobij je svojedobno bio prvi metal upotrijebljen za izradbu žarnih niti u žaruljama. Donedavna se niobij uglavnom upotrebljavao samo u obliku feroniobija kao dodatak čeliku da bi stabilizirao karbide i spriječio pojavu interkristalne korozije. Danas se, osim toga, sve više upotrebljava vrlo čisti metalni niobij i legure na osnovi niobija. Niobij i njegove legure uspješno se primjenjuju u tehnici visokih temperatura, nuklearnoj tehnologiji, elektronici, zatim za izradbu alata i kemijskih aparatura otpornih prema koroziji itd.

Niobij je otkrio Ch. Hatchett 1801. godine u Engleskoj proučavajući teški, crni mineral što ga je dobio nekoliko godina ranije iz Amerike. U spomen na zemlju iz koje je mineral potjecao, nazvao ga je kolumbij. Godinu dana kasnije švedski kemičar A. G. Ekeberg objavio je otkriće novog elementa. Zbog teškoća pri otapanju njegova oksida nazvao ga je tantal, prema Tantalu iz grčke mitologije. Proučavajući mineral kolumbit iz Bodenmaisa (Bavarska), H. Rose je 1844. godine opisao svojstva dvaju elemenata. Prvi je bio vrlo sličan elementu što ga je otkrio Ekeberg, tj. tantal, a drugi je Rose nazvao niobij, prema Niobi, Tantalovoj kćeri, iz grčke mitologije. Mnogi poznati kemičari tog vremena proučavali su te novootkrivene elemente, pa je J. Marignac 1866. godine utvrdio da je Hatchettov kolumbij i Roseov niobij jedan te isti element. U čistom stanju izolirani su niobij i tantal tek 1905. godine.

Činjenica da su istom elementu bila dana dva različita naziva, vodila je zbrci i brojnim diskusijama u stručnoj literaturi, pa je Internacionalna unija za čistu i primijenjenu kemiju odlučila 1949. godine da se zadrži naziv niobij. Unatoč toj odluci, u američkoj literaturi, posebno metalurškoj, još se susreće naziv kolumbij.

Zbog sličnosti u svojim kemijskim svojstvima, ionskom polumjeru, te sličnosti u tipovima i nabojima iona, niobij i tantal nalaze se u prirodi uglavnom zajedno, i to u stijenama koje pripadaju kasnijem stadiju pomicanja magme. Zbog velike gustoće minerali niobija i tantalata nalaze se u obliku koncentrata u granitnim stijenama (granitima i pegmatitnim žilama), u kojima je zastupljenost tantalata veća od niobija. U sijenitima i nefelinskim sijenitima dominira niobij. Prosječna relativna količina niobija u Zemljinoj kori iznosi  $2 \cdot 10^{-30}$ %, pa se niobij ubraja među rijetke elemente. Međutim, njegova je količina 10–12 puta veća od količine tantalata u Zemljinoj kori. Minerali koji sadrže niobij i tantal po sastavu su njihovi kompleksni oksidi, a mogu biti prisutni i drugi elementi, obično rijetke zemlje, uran i torij. Najpoznatiji su minerali iz serija kolumbit-tantalit sa sastavom  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ , u kojima se željezo i mangan, te niobij i tantal izomorfno zamjenjuju. Minerali bogatiji niobijem nazivaju se kolumbitima, a oni bogatiji tantalom tantalitima. Veća nalazišta tih minerala nalaze se u zapadnoj Australiji, Nigeriji, Kanadi, Zairu i Brazilu. Izomorfnu mineralnu seriju čini i piroklor kojem se sastav opisuje formulom  $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ , s nalazištima u Brazilu, Kanadi, Norveškoj, Keniji, Ugandi i Australiji. I neki drugi minerali mogu biti izvor niobija, ali uglavnom samo ako se upotrebljavaju za dobivanje rijetkih zemalja, urana ili torija.

### ELEMENTARNI NIOBIJ

**Svojstva niobija.** Metalni niobij je svijetlosive boje, nešto svjetliji od tantalata i platine. Na sobnoj temperaturi niobij je relativno mekan, savitljiv i kovak metal, a ta svojstva zadržava i na vrlo niskim temperaturama (do  $-250^\circ\text{C}$ ). Niobij, kao i tantal, kristalizira u kubičnom sustavu kao prostorno centrirana kocka s duljinom brida  $a = 0,3294 \text{ nm}$ . Atomski je polumjer niobija  $0,142 \text{ nm}$ , a ionski polumjer  $0,069 \text{ nm}$  ( $\text{Nb}^{5+}$ ). Fizikalna svojstva niobija navedena su u tabl. 1. Neka od mehaničkih svojstava trgovačkog niobija (99,8% Nb) jesu: tvrdoća prema Vickersu 100–160, vlačna čvrstoća 340–390 N/mm<sup>2</sup>, modul elastičnosti 108–113 kN/mm<sup>2</sup>, a istezanje 25%.

Niobij je po svojim kemijskim svojstvima vrlo sličan tantalu. Za razliku od tantalata, niobij je skloniji kisiku i s njime brže reagira. Njegova slaba otpornost prema djelovanju kisika očituje se i u promjeni boje metalnog niobija zagrijavanjem u prisutnosti kisika. Tako se boja mijenja od metalnosive preko