

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} = \\ = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{2+}}^{\ominus} + 0,0592 \text{ V} \lg \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{2+}}}, \quad (41)$$

dakle izraz poznat kao Nernstova jednadžba.

Budući da se dodavanjem otopine kojom se titrira u predlošku stalno povećava koncentracija iona  $\text{Sn}^{4+}$ , a koncentracija iona  $\text{Sn}^{2+}$  stalno smanjuje i u točki ekvivalencije padne na nulu, nakon čega naglo raste koncentracija iona  $\text{Ce}^{4+}$ , prema (41) slijedi da se u toj točki mora pojavitи nagli skok potencijala.

Redoks-reakcije u elektrokemijskim reaktorima šire su poznate kao *reakcije elektrolize*. (Analognog se u običnoj praksi elektrokemijski reaktori nazivaju elektrolizerima.) Otopine, odnosno taline elektrolita koje se prerađuju elektrolizom mogu sadržavati više sastojaka, pa se može provesti više različitih redoks-reakcija. Koja će se od tih reakcija zbirati pri elektrolizi, zavisi od redoks-potencijala i tzv. prenapona, tj. dodatne razlike potencijala potrebne da se postigne dovoljna jakost električne struje u sustavu i time dovoljno napredovanje reakcije.

Katodnom reakcijom načelno se lakše reducira redoks-par s većom oksidacijskom moći, tj. s negativnijim elektrodnim potencijalom. Obrnuto, anodnom reakcijom načelno se lakše oksidira redoks-par s većom reduksijskom moći, tj. s pozitivnijim elektrodnim potencijalom.

U tehnologiji među najvažnije redoks-reakcije ubrajaju se one u kojima su katodne parcijalne reakcije izbijanja iona metala popraćene izlučivanjem tih metala iz otopine, odnosno taline elektrolita, tzv. reakcije katodnog taloženja metala (elektrokristalizacije, v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 6). Od procesa koji se zasnivaju na tim redoks-reakcijama najvažniji su elektrolički procesi proizvodnje i rafinacije metala.

Po važnosti sljedeći procesi koji se zasnivaju na tim redoks-reakcijama jesu galvanotehnički, osobito *elektroplatiranje* i *elektroformiranje*.

Na istovrsnim reakcijama zasnivaju se i neki tehnološki procesi kojima je svrha anodno otapanje metala (dakle, anodna oksidacija metala u njihove ione), učinak suprotan katodnom taloženju. To su procesi elektrokemijske obrade (v. *Elektrokemijska obrada*, TE 4, str. 393).

Osim redoks-reakcija na kojima se zasnivaju procesi za katodno taloženje i anodno otapanje metala, u tehnologiji su vrlo važne i redoks-reakcije za anodnu oksidaciju iona nemetala. Od tih procesa najvažniji su procesi proizvodnje klora elektrolizom (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE 4, str. 405) i fluora (v. *Fluor*, TE 5, str. 494).

U posljednje vrijeme sve se više primjenjuju i različite industrijske organske sinteze zasnovane na elektrokemijskim redoks-reakcijama.

LIT.: L. Pauling, College Chemistry. W. H. Freeman and Comp., San Francisco 1952. — B. E. Conway, Electrochemical Data. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-Houston-London-New York 1952. — A. I. Vogel, A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis. Longmans, London 1961. — C. J. Mantell, Elektrokemijsko inženjerstvo (prijevod). Tehnička knjiga, Zagreb 1969. — L. Pauling, General Chemistry. W. H. Freeman and Comp., San Francisco 1970. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1979. — V. Simeon, Termodinamika. Školska knjiga, Zagreb 1980.

N. Kallay

**OLOVO** (Plumbum, Pb), kemijski element u IV B grupi periodskog sustava elemenata. Atomski mu je broj 82, a relativna atomska masa 207,2. Oovo ima četiri stabilna izotopa:  $^{204}\text{Pb}$  (1,4%),  $^{206}\text{Pb}$  (24,1%),  $^{207}\text{Pb}$  (22,1%) i  $^{208}\text{Pb}$  (52,4%). Postoji i više radioaktivnih izotopa olova, od kojih najduže vrijeme poluraspađa imaju  $^{202}\text{Pb}$  ( $\sim 3 \cdot 10^5$  godina) i  $^{205}\text{Pb}$  ( $\sim 5 \cdot 10^7$  godina). Elektronska konfiguracija atoma olova jest  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ .

Oovo je važan metal koji se mnogo i raznoliko upotrebljava. On je iza željeza i cinka najčešćiji tehnički metal. Zbog svoje otpornosti prema kemijskim utjecajima i koroziji oovo se primjenjuje u izradbi mnogih industrijskih postrojenja i opreme, a služi i za ublaživanje vibracija i smanjenje trenja u radu velikih strojeva. Od olova se izrađuju mnoge slitine s boljim mehaničkim i antikorozivnim svojstvima od čistog olova. Oovo i njegove slitine upotrebljavaju se za izradbu akumulatora, vodovodnih cijevi, obloga za kable, u proizvodnji municije, materijala za lemljenje, tiskarskih slova itd. Olovni spojevi upotrebljavaju se kao pigmenti u proizvodnji boja, u izradbi stakla i keramike te kao insekticidi, a važna je i njihova upotreba u rafinaciji benzina i u sprečavanju detonacija u radu motora s unutrašnjim izgaranjem.

Oovo je poznato od davnine. U →V tisućeču Egipćani su upotrebljavali oovo za izradbu caklina na lončarskim predmetima, a u Kini je ono bilo u upotrebi u →IV tisućeču. U tom se razdoblju oovo uglavnom upotrebljavalo pri izradbi ukrasnih predmeta. U starom se vijeku proizvodilo relativno mnogo olova, jer se iz olovnih ruda ujedno dobivalo i srebro, koje je tada bilo veoma traženo. Feničani su dobivali oovo iz Španjolske, a Grci na Rodosu, Cipru i u Lávriónu. Rimljani su pretežno dobivali oovo iz Španjolske, te s područja današnje Velike Britanije i Njemačke. Upotrebljavali su ga za izradbu vodovodnih cijevi, ploča za natpisne, te za dobivanje olovnog bjelila i minija. U Sjevernoj i Južnoj Americi pronađeni su olovni predmeti što datiraju iz vremena prije otkrića Amerike. Zbog sve veće upotrebe olova, posebno za izradbu municije i tiskarskih slova proširuje se u Njemačkoj u XV i XVI st. proizvodnja olova i otvaraju se novi rudnici. Godine 1730. postavljaju se u Engleskoj prve plamene peći za dobivanje olova, no već G. Agricola (pravo ime Georg Bauer) u XVI st. piše o dobivanju olova u visokoj peći i spominje proizvodnju olova u Koruškoj. U XIX st. u mnogim se zemljama Evrope, napose u SAD, znatno povećava proizvodnja olova i usavršavaju se metode prženja olovne rude. U kontinentalnom dijelu Evrope koritaste peći zamjenjuju se plamenim pećima i poboljšanim visokim pećima, a početkom XX st. umjesto visokih peći okrugla presjeka primjenjuju se peći četvrtasta presjeka zbog povećanog kapaciteta.

Iako se na teritoriju današnje Jugoslavije već za Rimskog Carstva iskoristavala olovna ruda, prvi pisani dokument, o rudnicima olova na Kopaoniku, datira iz 1303. godine, a prvi zapis o metalurgiji olova, u dijelu Koruške koji pripada Jugoslaviji, potječe iz 1665. godine kao dozvola da se otvori rudnik olova u Črni. Grofovi Thurni već su i ranije kopali olovnu rudsnu u Peci. Rudnik u Mežici u Sloveniji eksplorativno se već više od 300 godina. Nakon brojnih ranjih vlasnika bio je do 1921. godine u vlasništvu Bleiberger Bergwerk Union, a između dva svjetska rata u vlasništvu Central European Mines. Za vrijeme drugog svjetskog rata okupatori su bili obustavili rad u talionici i prevozili su koncentrate u talionicu u Zilici kod Beljak (Villacha). Poslije oslobođenja zemlje talionica je bila zapuštena i rudnik oplaćkan, pa se ubrzo pristupilo obnovi i rekonstrukciji.

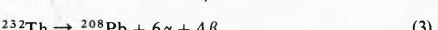
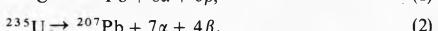
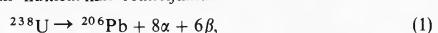
Rudnik Stari Trg na Kosovom polju iskoristavalo je društvo Trepča Mines od 1926. godine, a glavni je vlasnik bio isti kao u Mežici između dva rata. Rudu su flitorali u separaciji u Zvečanu, a do 1940. godine, kada je u Zvečanu izgrađena i talionica olova, koncentrate su izvozili.

Zletovo u Makedoniji, rudište olovne rude s priličnim udjelom srebra, iskoristavalo se već za vrijeme Rimskog Carstva. Pred drugi svjetski rat državstvo Zletovo Mines ispitalo je rudnik i ponovno ga otvorilo.

Prosječni maseni udio olova u Zemljinoj kori iznosi oko  $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ , dok je njegovu masenu koncentraciju u morskoj vodi oko  $4 \mu\text{g/L}$ . U mineralnim se naslagama oovo najčešće nalazi uz cink, pa ta dva metala imaju gotovo jednaku geološku i geografsku raspodjelu.

Oovo se u prirodi pojavljuje skoro samo u obliku spojeva. Najvažniji i najrašireniji olovni mineral jest olovni sjajnik (galerit)  $\text{PbS}$  (86,6% Pb, 13,4% S), koji se pojavljuje u obliku kockastih kristala metalnog sjaja, boje poput grafita. Ostali su minerali olova rjedi: bijela olovna ruda (ceruzit)  $\text{PbCO}_3$ , anglezit  $\text{PbSO}_4$ , žuta olovna ruda (vulfenit)  $\text{PbMoO}_4$ , crvena olovna ruda (krokoit)  $\text{PbCrO}_4$ , piromorfit  $9\text{PbO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  ·  $\text{PbCl}_2$  i drugi. Oovo se također pojavljuje u različitim stijenama s uranom i torijem kao konačni produkt radioaktivnog raspada tih elemenata.

Tri od četiri stabilna izotopa olova mogu nastati kao produkt radioaktivnog raspada urana i torija. To su  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  i  $^{208}\text{Pb}$ , koji nastaju prema sljedećim sumarnim nuklearnim reakcijama:



gdje su  $\alpha$  i  $\beta$  oznake za pripadne čestice. Na temelju tih reakcija može se odrediti starost nekih stijena. Naime, srednja je brzina raspada velikog mnoštva radioaktivnih atoma konstantna. Zbog toga se, ako se zna vrijeme poluraspađa tih atoma i ako se mijere količine produkata radioaktivnog raspada i preostale, neraspadnute radioaktivne tvari, može odrediti vrijeme proteklo od početka

radioaktivnog raspada. To je princip suvremene geokronometrije, metode za određivanje apsolutne starosti stijena Zemljine kore (v. *Radioaktivni izotopi*).

Od mnogih poznatih geočimskihs postupaka upravo je određivanje starosti na temelju radioaktivnog raspada urana i torija u olovu najstarije i vrlo rašireno. Izotopi urana i torija ne raspadaju se u olovu izravno, već posredovanjem više različitih intermedijarnih izotopa. Međutim, kako su vremena poluraspada tih izotopa mnogo kraća od vremena poluraspada početnih izotopa urana i torija, to je za geokronometrijsko određivanje dovoljno samo razmatranje sustava prikazanih reakcijama (1), (2) i (3). Iz poznatih vremena poluraspada izotopa  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$  (red veličine  $10^9$  godina), količine preostalih, neraspadnutih radioaktivnih izotopa urana i torija te količine olova u nekoj stijeni može se odrediti koliko je vremena proteklo od početka radioaktivnog raspada, tj. od formiranja stijene (npr. vulkanskim djelovanjem), prema izrazu

$$t = \frac{1}{k} \ln \left| \frac{N_B}{N_A} + 1 \right|, \quad (4)$$

gdje je  $t$  vrijeme (općenito izraženo u milijunima godina),  $k$  konstanta radioaktivnog raspada,  $N_A$  broj radioaktivnih atoma, a  $N_B$  broj atoma olova. Za određivanje je dovoljan samo jedan par izotopa iz neke od navedenih triju reakcija, dok parovi izotopa iz ostalih dviju reakcija mogu služiti kao interna kontrola i provjera rezultata. U obzir se mora uzeti i količina olova koja je eventualno postojala i prije formiranja stijene i koja nije nastala radioaktivnim raspadom urana ili torija u toj stijeni. Indikacija je za to prisutnost izotopa  $^{204}\text{Pb}$ , koji jedini od izotopa olova ne nastaje radioaktivnim raspadom. Opisana metoda prikladna je za određivanje apsolutne starosti stijene koja sadrži i male količine urana ili torija, ali u kojima je omjer količine urana (ili torija) prema olovu dovoljno velik da se zamijete i male promjene u izotopskom sastavu olova. Takve su mnoge stijene Zemljine kore, npr. granit, bazalte stijene itd.

Najveća ležišta olovne rude u svijetu nalaze se u Australiji (glavno je nalazište Broken Hill u New South Wales s približno 15% olova u rudi), zatim u SAD (najveća nalazišta u saveznoj državi Missouri), Kanadi i SSSR (uglavnom u azijskom dijelu zemlje). Ostala veća nalazišta nalaze se u Meksiku, Peruu, Japanu, Jugoslaviji, Njemačkoj, Španjolskoj (do 1935. godine najveći proizvođač olova u Evropi), Belgiji i Maroku.

Jugoslavija je po proizvodnji olovne rude među prvima u Evropi. Veća ležišta nalaze se u jugoistočnom dijelu zemlje i vezana su uz područje koje se pruža kroz središnju Srbiju prema Makedoniji s jedne, i prema zapadnoj Srbiji i sjeveroistočnoj Bosni s druge strane. Glavna su nalazišta Rudnik u središnjoj, Veliki Majdan u zapadnoj, Lece u južnoj i Blagodat u jugoistočnoj Srbiji, zatim Trepča (Zvečan), Kišnica, Leposavić i Novo Brdo na Kosovu, Zletovo i Sasa u Makedoniji, Šuplja Stijena i Mojkovac u Crnoj Gori, Srebrenica, Oovo i Ljubija u sjeveroistočnoj Bosni i Mežica u Sloveniji.

### ELEMENTARNO OLOVO

**Fizikalna svojstva.** Oovo kristalizira u kubičnom sustavu s plošno centriranom rešetkom i s duljinom brida jedinične čeliće 0,494 nm. Njegov atomski polumjer iznosi 0,175 nm, a ionski je polumjer 0,126 nm (za  $\text{Pb}^{2+}$ ), odnosno 0,084 nm (za  $\text{Pb}^{4+}$ ).

Oovo je metal sive boje, a na svježem je presjeku srebrnog sjaja. Najmekši je među teškim metalima, no njegovu čvrstoću povećavaju veći i mali dodaci drugih metala ili metaloida, posebno antimona i arsena. Oovo je neelastično, može se zarezati nožem, lako se dade savijati, istiskivati u različite oblike i valjati do tankog lima. Velika gustoća i nisko talište osobita su svojstva olova. Oovo je loš vodič topline (8,5% vodljivosti srebra) i elektriciteta (10% vodljivosti srebra). Glavne fizikalne konstante navedene su u tabl. 1. Elektrodnji potencijal olova  $E^\ominus(\text{Pb}^{2+}|\text{Pb})$  iznosi  $-0,126\text{ V}$ , a  $E^\ominus(\text{Pb}^{4+}|\text{Pb})$  iznosi  $+0,80\text{ V}$ . Prvi ionizacijski potencijal olova jest  $7,42\text{ eV}$ .

**Kemijska svojstva.** Stajanjem na zraku oovo brzo gubi svoj metalni sjaj i postaje modrosivo od tankog sloja oksida koji štiti metal od dalje oksidacije. U vodi koja sadrži otopljen kisik (zrak) oovo se polako otapa zbog elektrokemijskih procesa na svojoj površini. Ako voda sadrži hidrogen-karbonate i sulfate, što je gotovo redovito u prirodnim vodama, nastat će na površini olova sloj teško topljivog baznog olovokarbonata i olovosulfata, koji čvrsto prianja uz stijenu i štiti oovo od dalje korozije. Stoga se olovne cijevi mogu upotrijebiti za provođenje vode što služi u ljudskoj ishrani, bez bojazni da će se voda onečistiti otrovnim olovnim spojevima. Međutim, u destiliranoj vodi oovo nije postojano.

Tablica 1  
FIZIKALNA SVOJSTVA OLOVA

Svojstvo	Jedinica	Vrijednost
Talište	°C	327,4
Vrelište	°C	$1740 \pm 10$
Toplina taljenja	kJ/mol	5,1
Toplina isparavanja	kJ/mol	176
Gustoća, na 20°C	g/cm³	11,34
Specifični toplinski kapacitet, na 20°C	JK⁻¹g⁻¹	0,13
Toplinska provodnost	Jcm⁻¹s⁻¹K⁻¹	0,347
Koefficijent linearnoga toplinskog istezanja	K⁻¹	$31 \cdot 10^{-6}$
Električna otpornost, na 25°C	Ωcm	$2 \cdot 10^{-5}$
Tvrdota prema Brinellu		3...4
Modul elastičnosti	N/mm²	16000
Vlačna čvrstoća	N/mm²	17
Granica rastezanja ( $\sigma_{0,2}$ )	N/mm²	5

Sulfatna kiselina do koncentracije 80% ne otapa oovo jer nastala prevlaka olovosulfata štiti metal od daljeg djelovanja kiseline. Oovo je otporno i prema fluoridnoj i kloridnoj kiselini, jer se također stvaraju zaštitne prevlake fluorida, odnosno klorida. Međutim, oovo se otapa u vrućoj koncentriranoj sulfatnoj kiselini, a i nitratna kiselina lako otapa oovo zbog svog oksidirajućeg djelovanja. Oovo je otporno i prema djelovanju većine karboksilnih kiselina, prema alkalijama, amonijaku, kloru i cijanidnim otopinama. Neke karboksilne kiseline kao octena, mravlja i vinska najedaju oovo samo u prisutnosti kisika uz stvaranje pripadnih soli.

Rastaljeno oovo na zraku pokriva se sivim oksidom, koji zbog dalje oksidacije pri produljenom zagrijavanju postaje žut, a zatim crven. Na višim temperaturama oovo se spaja s halogenim elementima i drugim nemetalima. Fino razdijeljeno oovo zapali se na zraku i sobnoj temperaturi samo od sebe.

**Fiziološko djelovanje.** Oovo i olovni spojevi su otrovni. Otrvno djelovanje olova temelji se na njegovom selektivnom i praktički ireverzibilnom zadržavanju u živčanim stanicama. U njima ono utječe na bilancu energije, na prijenos signala i na strujanje iona natrija, kalija i kalcija.

Oovo se ne ubraja u hranljive kemijske elemente potrebne za život organizma. Međutim oovo je prisutno u svim sredinama u kojima ljudi žive i rade, pa ga čovjek unosi u vrlo malim količinama u svoje tijelo. Dnevne količine olova koje čovjek normalno apsorbira, najviše jelom i pićem, mogu iznositi i do 0,3 mg, ali ta količina ne uzrokuje trovanje jer se oovo otprikljike u istoj količini izlučuje iz organizma.

U razvijenom svijetu oovo je danas vrlo veliki zagadavač čovjekove životne sredine. Mnogo se, naime, olova upotrebljava vezano u tetraetilololu, kao dodatak benzingu. Izgaranjem benzina oovo prelazi u atmosferu i dospijeva u obliku vrlo finih čestica izravno u dišne puteve ili u pitku vodu. Dio olova apsorbiraju i biljke i životinje, pa se ono hranom opet unosi u ljudski organizam. Hrana se izravno zagađuje olovom jer se ono upotrebljava pri lemljenju limenki.

Otrovanja olovom ubrajaju se među najčešća profesionalna oboljenja u industriji. U industrijskim pogonima i drugim radnim prostorijama oovo se unosi u organizam udisanjem onečišćenog zraka, u kojem se oovo ili njegovi spojevi nalaze u obliku dima, prašine ili para. Količina apsorbiranog olova, a time i stupanj otrovanja, ovisi o koncentraciji olova u zraku, njegovu fizikalnom ili kemijskom stanju s obzirom na podesnost za apsorpciju, te trajanju boravka radnika u onečišćenom prostoru. Koncentracija olova od  $0,15\text{ mg/m}^3$  najveća je dozvoljena koncentracija u industrijskim prostorijama. Dobro prozračivanje prostorija djelotvorna je zaštita da se koncentracija olova održava ispod dozvoljene granice. U vrlo onečišćenoj atmosferi potrebno je često kontrolirati koncentraciju olova, a ako uobičajena zaštita ne zadovoljava, radnici treba da nose zaštitnu respiratornu masku.

### Proizvodnja olova

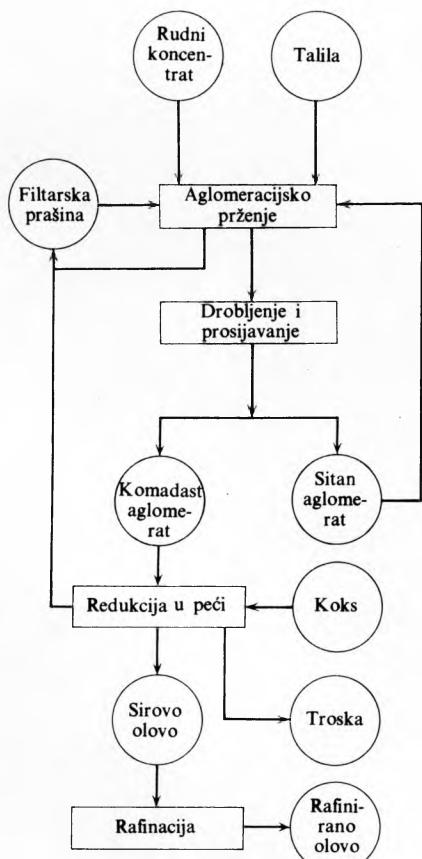
**Sirovine.** Kao primarne sirovine za metalurško dobivanje olova upotrebljavaju se rude, dok su stari akumulatori i raz-

ličiti industrijski otpaci sekundarne sirovine. Najvažnija je ruda olovo-sulfid, PbS, koji se u prirodi nalazi kao mineral galenit. Oko 95% olova koje se danas proizvodi u svijetu potječe od ruda koje sadrže galenit. Olovne sulfidne rude redovito se pojavljuju zajedno sa cink-sulfidom, a ponekad i sa sulfidima bakra. Pratioci olovnih ruda jesu bizmut, antimон, arsen, srebro, zlato, kositar, željezo, a često i neki drugi metali. Među njima važniji su srebro i zlato, koji se izdvajaju i tako doprinose većoj ekonomičnosti u proizvodnji olova. Ležišta oksidnih olovnih ruda rijetka su, a obično sadrže olovno-karbonat (mineral ceruzit), dok minerali anglezit, piromorfite i vulfenit nisu važni za metalurško dobivanje olova.

Olovne rude sadrže obično mali maseni udio olova (2–10%). Iz takvih je ruda izravno dobivanje metala nerentabilno, pa se rude moraju najprije obogaćivati. Stoga se ruda prvo drobi, melje i klasira, a dobivena kaša podvrgava se flotaciji. Olovni minerali skupljaju se u pjeni i odjeljuju se od minerala cinka i željeza. Bakar, srebro i zlato ostaju uz olovu i odjeljuju se od njega tek u rafinaciji. Ako je u rudi prisutno mnogo bakra, ekonomičnije je odijeliti ga posebnim flotacijskim postupkom. Manje količine olovne rude koncentriraju se i nekom od metoda gravitacijske koncentracije. Dobiveni rudni sulfidni koncentrati obično sadrže 50–75% olova (rjeđe samo ~30%), zatim 0–10% cinka, do 3% bakra, male količine srebra, zlata, arsena, antimona i željeza. Ponekad odvajanje cinka od olova i nije potrebno, pa se npr. u postupku Imperial Smelting (v. Cink, TE 2, str. 651) upotrebljava smjesa olovnih i cinkovih koncentrata.

Obogaćivanje oksidnih olovnih ruda daje lošija iskorištenja i zbog toga se te rude manje upotrebljavaju za metalurško dobivanje olova.

Kao važna sekundarna sirovina za proizvodnju olova služe istrošeni olovni akumulatori, koji čine više od jedne trećine svih olovnih sirovina. Iz njih se prvo ispušta kiselina i odvajaju kutije, a zatim se separira pasta koja sadrži olovu vezano u sulfatima i oksidima, metalni dijelovi i plastični materijali i svaki se od tih sastojaka prerađuje posebno.

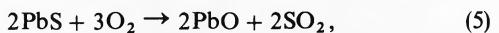


Sl. 1. Shema proizvodnje olova iz sulfidnih koncentrata

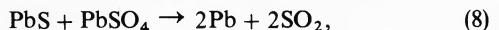
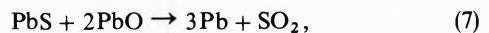
U sekundarne sirovine ubrajaju se i otpaci valjanog olova olova od kojeg su bile građene kemijske aparature, a koji ne sadrže olovnih spojeva, te otpaci različitih olovnih legura, koji se nakon metalurške preradbe obično upotrebljavaju za ponovnu izradbu takvih legura.

**Proizvodni postupci.** U proizvodnji olova primjenjuju se skoro samo pirometalurški (suhi) postupci, dok se samo rijetko prilikom rafinacije olova primjenjuje i hidrometalurški (mokri) postupak. Preradba olovnih sulfidnih koncentrata sastoji se od 3 osnovna stupnja: prženje sulfida uz istodobno aglomeriranje, redukcija dobivenog oksidnog prženca (aglomerata) i rafinacija sirovog olova (sl. 1).

**Aglomeracijsko prženje.** Prije glavnog procesa preradbe, redukcije olovnih spojeva u metalno olovo, rudni se koncentrat prži da se ukloni većina sumpora prevođenjem u sumpor (IV)-oksid ( $\text{SO}_2$ ) i da se sulfidi metala prevedu u okside. Osnovne kemijske reakcije prilikom prženja jesu prevođenje većeg dijela sulfida u oksid, a djelomično i u sulfat



Osim toga, manji dio sulfida reagira i s dijelom stvorenog oksida i sulfata



pa se već na početku proizvodnog procesa dio ukupnog olova izlučuje kao metalno olovo.

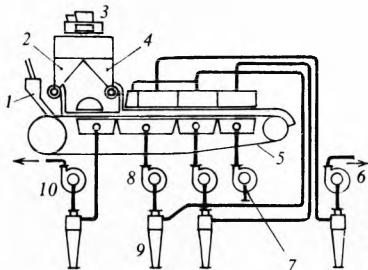
Kako je previše usitnjeni materijal neprikladan za kasniju redukciju u visokoj peći jer je nepropustan za plinove, to se istodobno s prženjem provodi i aglomeracija sitnih čestica površinskim stajljivanjem (sinteriranjem), pa se taj početni postupak preradbe naziva aglomeracijskim prženjem. Uložak za aglomeracijsko prženje osim rudnog koncentrata sadrži povratni materijal i sredstva za taljenje (talila). Povratni materijal čini prašina iz proizvodnog procesa skupljena u filtrima i zatim granulirana, vrlo sitan aglomerat od ranijeg prženja i različiti međuproducti. Sredstva za taljenje sastoje se od vapnenca i silikata. Ta sredstva dodaju se uglavnom radi lakšeg stvaranja troske. Stvaranje ferita i silikata s niskom točkom mešanja ( $730\text{--}770^\circ\text{C}$ ) omogućuje da aglomerat bude čvrsti, ali prevelika količina stvorenog olovo-silikata otežava prženje.

Sastav uloška za aglomeracijsko prženje treba tako podešiti da bi kasnije s dobivenim prženim aglomeratom visoka peć radila optimalno. To se postiže ako prženi aglomerat sadrži 40–50% olova. Stoga se uložak za aglomeracijsko prženje sastoji od 40–50% koncentrata (sa 50–70% Pb), 20–25% povratnih materijala te 10–35% talila. Što je više cinka u olovnim koncentratima, to je više talila potrebno da tekuća troska u visokoj peći ne bi bila pregusta. Prženjem i aglomeriranjem uloška takva sastava dobiva se tzv. samohodni agregat, koji za kasniju preradbu u visokoj peći ne treba više nikakvih dodataka. Najprikladnije je ako veličina agregata iznosi 4–8 cm. I udjel vlage u ulošku vrlo je važan za nesmetano odvijanje aglomeracijskog prženja i treba iznositi 5–6%. Prilikom isparavanja vode u ulošku stvara se potrebna poroznost i povećava se brzina aglomeracije, a troši se i dio topline nastale egzotermnom reakcijom oksidacije sumpora, pa se tako sprečava nepoželjan porast temperature.

Ranije su se olovni koncentrati s mnogo sumpora aglomeracijski pržili u dva stupnja. Danas se prženje provodi samo u jednom stupnju, pa se koncentrati s manje sumpora (5–7%) prže izravno, a od koncentrata s većim udjelom sumpora (11–14%) pripravljaju se prije prženja smjese kako bi se udjel sumpora smanjio. Prženi aglomerat sadrži <2% sumpora u obliku sulfata.

Aglomeracijsko prženje provodi se na strojevima tipa Dwight-Lloyd, koji se od sličnih strojeva za prženje cinka i bakra (v. Cink, TE 2, str. 649) razlikuju po smjeru prolaska zraka kroz sloj koji se prži. U strojevima za prženje cinka i bakra zrak se kroz sloj siše odozgo prema dolje pomoću vakuumskih

komora, dok se pri prženju olovnih koncentrata zrak pod tlakom puše kroz sloj odozdo prema gore (sl. 2). Na beskočnu pokretnu rešetkastu traku prvo se kao podloga sipa povratni aglomerat, tj. vrlo sitan aglomerat od ranijeg prženja. Na tu se podlogu zatim nanosi sloj smjesa za paljenje, koja se sastoji od koncentrata i goriva, a tek tada sipa se glavni sloj smjesa za aglomeracijsko prženje (uložak). Smjesa za paljenje zapali se posebnim plamenikom, no ponekad se radi i bez tog sloja i potrebno je samo da se podloga dovoljno zagrije da bi reakcija započela. Zbog toga što se hladni zrak puše kroz sloj za prženje s donje strane, rastaljeno metalno olovo stvrdnjuje se još u sloju aglomerata, pa nema opasnosti da stigne do rešetkaste trake i da je začepli.



Sl. 2. Dwight-Lloydov stroj za aglomeracijsko prženje s višestepenim vraćanjem plinova. 1 podloga za prženje, 2 smjesa za paljenje, 3 uređaj za nasipavanje sloja, 4 uložak za aglomeracijsko prženje, 5 pokretnatraka, 6 obogaćeni izlazni plin, 7 ulaz svježeg zraka, 8 ventilatori, 9 cikloni, 10 uređaj za prosisavanje zraka priklom paljenja

U talionicama olova upotrebljavaju se Dwight-Lloydovi strojevi različitih dimenzija. Veći strojevi dugi su 20...30 m i široki oko 3 m, dok je duljina manjih strojeva 10...20 m, a širina 1...1,6 m. Dnevni kapacitet prženja iznosi 9...12 t aglomerata po m<sup>2</sup>. Vertikalna je brzina prženja na traci 20...30 mm/min, pa je brzina kretanja trake podešena tako da se čitav sloj isprži kad stigne do okretišta trake. Temperatura izlaznih plinova iz strojeva za aglomeracijsko prženje iznosi 200...450 °C. Zbog velike količine zraka koji se propuhuje kroz stroj plinovi sadrže relativno malo sumpor(IV)-oksida. Višestrukim vraćanjem plinova u proces može se njegov volumni udjel povećati i do 6...6,5%, što je dovoljno za iskoristavanje tih plinova u proizvodnji sulfatne kiseline. Međutim, to se postiže samo na velikim Dwight-Lloydovim strojevima.

**Redukcija u visokoj peći.** Glavni proces preradbe, redukcija olovnih spojeva u metalno olovo, provodi se pretežno u visokim, rjeđe u plamenim, a samo iznimno u električnim pećima. Tako se iz primarnih sirovina u visokim pećima proizvodi najviše olova (85...90%), u plamenim pećima oko 10%, a u električnim pećima samo 2% ukupne količine proizvedenog metalnog olova.

Visoka peć za olovo slična je visokim pećima za proizvodnju drugih obojenih metala (sl. 3) i sastoji se od ždrijela, trupa i glijezda. Kroz ždrijelo se u peć ubacuje aglomerat dobiven aglomeracijskim prženjem (samohodni aglomerat), a ponekad uz to i oksidne rude olova (oksidi olova i silikati). U peć se ubacuje i metalurški koks koji ujedno služi kao gorivo za postizavanje temperature potrebne za taljenje uloška i kao reducens za prevodenje olovo-oksida (i drugih prisutnih oksida) u metal. Maseni udjel koksa u smjesi s aglomeratom iznosi obično 10...13% mase dodanog aglomerata, ali se u manjim pećima može smanjiti i na 7,5%.

Trup visoke peći za olovo četvrtastog je presjeka, dok je raniji oblik peći s kružnim presjekom danas uglavnom napušten. Duljina je trupa manjih peći oko 3 m, ali u velikim pećima može iznositi i do 12 m, širina je 1...1,6 m, a visina oko 6 m. U donji i srednji dio trupa ugrađene su komore za hlađenje vodom, dok se gornji dio trupa ne hlađi. U donjem dijelu trupa nalaze se sapnice za dovod zraka potrebnog za izgaranje koksa. Peći obično imaju 26...72 sapnice, a ako su one postavljene u 2 reda, može ih biti i više. Tako, npr., visoka peć u talionici olova Trail u Kanadi ima 96 sapnica.

Visoka peć za olovo djeluje kao protustrujni reaktor u kojem se smjesa aglomerata i koksa kreće kroz trup prema donjem dijelu peći, a u suprotnom smjeru struji reakcijski plin. Smjesa redom prolazi kroz zonu predgrijavanja (temperatura oko 200 °C), zonu redukcije (900 °C), zonu taljenja (1150 °C) i kroz zonu izgaranja. Ispod toga nalazi se glijezdo peći u kojem se skupljaju tekući produkti reakcije.

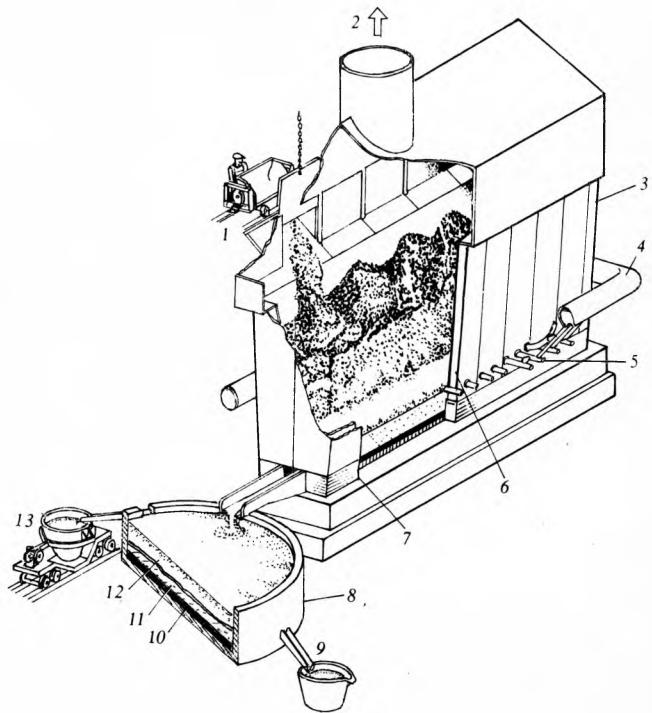
Dio koksa koji stigne do zone izgaranja, opremljene sapnicama za zrak, reagira s kisikom uz stvaranje plinovitog ugljika(IV)-oksida, CO<sub>2</sub>. Kako se u proizvodnji olova u visokoj peći upotrebljava koks manje reaktivnosti, to samo jedan dio nastalog ugljika(IV)-oksida na svom putu prema vrhu peći reagira sa svježim koksom i u poznatoj heterogenoj ravnotežnoj reakciji tvori ugljika(II)-oksid, CO. Toplina stvorena izgaranjem koksa prenosi se u dijelu peći iznad sapnica na nadolazeću smjesu aglomerata i koksa, koja se tali, pa olovo(II)-oksid reagira s usijanim koksom kao reducensom i stvara metalno olovo



dok u višim dijelovima peći i ugljika(II)-oksid djeluje kao reducens



Stvoreno tekuće olovo otapa i većinu ostalih prisutnih metala i metaloida kao što su bakar, arsen, antimон, kositar, bizmut i plemeniti metali i skuplja se u glijezdu na dnu peći. Ako je u aglomeratu zaostalo nešto više sumpora, bakar se ne otapa u olovu, već se sulfidno veže i zajedno sa sulfidima drugih metala, u prvom redu olova i željeza, tvori kamenac. Oksidi iz jalovine i dodana talila (SiO<sub>2</sub>, CaO, FeO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) teško se reduciraju pa stvaraju trosku. Kamenac i troska skupljaju se s metalnim olovom također u glijezdu peći. Troska mora biti potpuno potpuna tekuća već na 1100...1150 °C i ne smije sadržati više od 2% olova. Prosječni sastav troske iz visoke peći za olovo jest 19...25% SiO<sub>2</sub>, 26...36% FeO, 10...21% CaO, 10...20% ZnO te 10% ostalih oksida. U trosku prelazi 90...95% cinka i veći dio rijetkih metala koji prate olovne rude. Olovo u troski nalazi se najviše vezano kao sulfid, djelomično kao oksid ili silikat, a manji dio kao metal.



Sl. 3. Visoka peć za olovo. 1 ždrijelo, 2 izlazni plinovi, 3 trup, 4 cijev za dovod zraka, 5 sapnice za zrak, 6 plasti za hlađenje vodom, 7 glijezdo, 8 pretpeć, 9 ispuštanje kamenca, 10 sloj olova, 11 sloj kamenca, 12 sloj troske, 13 ispuštanje troske

Izlazni plinovi sadrže zнатне količine prašine i sitnih djelića pržene rude, koji se odvajaju u filterima uređaja za pročišćivanje plinova i uvode se ponovno u stroj za aglomeracijsko prženje.

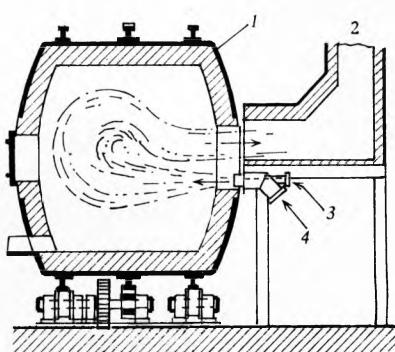
Reducija u visokoj peći može se posprestiti zamjenom zraka plinskom smjesom s više kisika. Ako je volumni udjel kisika u takvoj smjesi 25%, kapacitet se peći povećava 15...20%, a potrošnja koksa manja je 10...15%, ali se povećava udjel olova u troski. Kako je za upuhivanje ujedno potreban i manji tlak plinske smjese, manja je i količina prašine u izlaznim plinovima.

Ispod trupa peći nalazi se gnijezdo na betonskom postolju, obzidano šamotnom i magnezitnom opekom, dubine 0,5...0,8 m. U gnijezdu se skupljaju produkti reakcije, koji su na temperaturi koja vlada u gnijezdu u tekućem stanju: sirovo olovo i troska, a ponekad i kamenac. Kako se ti produkti dovoljno razlikuju po svojoj gustoći (sirovo olovo  $10,5 \text{ g/cm}^3$ , kamenac  $4,5\cdots5 \text{ g/cm}^3$ , troska  $3,5\cdots3,8 \text{ g/cm}^3$ ), a međusobno se slabo otapaju, to se mogu lako odijeliti. Sirovo olovo skuplja se na dnu gnijezda iz kojeg izlazi kontinuirano kroz ispuš u obliku sifona (nazvan Aréntsovim kanalom). Prema takvu načinu ispuštanja metala razlikuju se visoke peći za olovo od ostalih visokih peći. Kamenac i troska odvode se iz gnijezda u pretepce u kojih se razdvajaju i odvojeno ispuštaju. Ako sirovo olovo sadrži veći udjel bakra, ne ispušta se kroz sifon zbog opasnosti da ga bakar pri hlađenju ne začepi, već se i ono odvodi u pretepce.

Iskorištenje olova u visokim pećima iznosi 95...96%, ali se iskorištenje smanjuje na ~90% ako se stvara kamenac. Sirovo olovo sadrži 95...98% Pb, a glavne su primjese nemetalni uključci i već spomenuti otopljeni metali i metaloidi (Cu, As, Sb, Sn, Bi, Ag). Visoke peći za olovo prerade dnevno po  $m^2 40\cdots100$  uloška.

Ako troska po izlazu iz visoke peći sadrži veći udjel cink-oksida, prerađuje se u posebnim, vodom hlađenim, jamaštim pećima propuhivanjem smjese zraka i ugljene prašine na temperaturi oko  $1300^\circ\text{C}$ . Tom se prilikom dio metalnih oksida reducira i metali isparuju, a u plinovima na izlazu iz peći ponovo se oksidiraju (kadmij, indij i germanij isparaju u obliku oksida). Prašina izdvojena iz pećnih plinova sadrži 80...85% Zn, 10...12% Pb i manje udjele ZnS, PbS, CdO,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , GeO i GeS.

**Reducija u plamenoj peći.** Osim visoke peći za proizvodnju olova, upotrebljava se i tzv. bubenjasta peć (sl. 4), koja se ubraja u plamene peći, ali se ponešto razlikuje od poznatih plamenih peći za proizvodnju bakra (v. Bakar, TE 1, str. 653). U tijelo bubenjaste peći za proizvodnju olova, koja se polako okreće, stavlja se uložak preko kojeg za vrijeme rada prelazi plamen nastao izgaranjem ugljene prašine u struji zraka. Pri tom se u bubenju postiže temperatura  $1150\cdots1250^\circ\text{C}$ . Za razliku od visoke peći, u kojoj se uložak i plinovi gibaju protustrujno, u plamenoj je peći uložak skoro nepokretan. Zbog toga je plama peć prikladna za prerađbu sekundarnih sirovina, posebno ako su to veći komadi, ali se u njoj mogu prerađivati i bogati koncentrati i različiti međuproducti.



Sl. 4. Bubenjasta plama peć za proizvodnju olova. 1 bubenj, 2 izlaz dimnih plinova, 3 ugljena prašina, 4 zrak

Kad se reducira u bubenjastoj plamenoj peći, najprije se izlučuje metalno olovo, a zatim prerađuje stvorena troska. Prilikom prerađbe istrošenih olovnih akumulatora, što je najčešća i najvažnija sekundarna sirovina u proizvodnji olova, dobiva se metalno olovo taljenjem metalnih dijelova akumulatora. Pri tom iz paste elektroda nastaje troska s mnogo olovnih oksidnih spojeva. Troska se prerađuje dodatkom ugljika za redukciju oksidnih spojeva olova, a dodaje se i natrij-karbonat (soda), koji kao talilo posprešuje da troska postane dovoljno tekuća. Preradbom troske iskorištenje olova dostiže i 97...98%. Dimni plinovi odnose mnogo prašine, pa se ona izdvaja i vraća na aglomeracijsko prženje.

Prilikom prerađbe međuproducta i bogatih koncentrata, koji se u omjeru 1:2 miješaju s prženim koncentratima, nastaje metalno olovo reakcijama između  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbO}$  i  $\text{PbSO}_4$  (reakcije 7 i 8). Tako se iz uloška izluči oko  $3/4$  olova. Iz jalovine i oksida koji nisu potpuno reagirali sa sulfidom nastaje troska, koja se dalje prerađuje dodatkom sode i reducenja kao u prerađbi istrošenih akumulatora.

**Rafinacija olova.** Sirovo olovo sadrži obično 97...99% Pb, a ostatak čine drugi metali i metaloidi te neki nemetalni uključci. Te se primjese uklanjuju rafinacijom, kojoj je cilj ne samo proizvodnja vrlo čistog osnovnogmeta (olova) već i separacija nekih dragocjenih primjesa u obliku prikladnom za tržište ili za dalju prerađbu (npr. bakar kao olovobakreni kamenac, antimон како antimonat ili kao tzv. tvrdi olovo, plemeniti metali kao Doré-metal, arsen kao arsenit itd.).

Rafinirati se može pirometalurškim postupcima ili elektrolizom. Prvi se način upotrebljava mnogo češće i njegova je prednost u tome što se pojedine primjese mogu odvojiti selektivno i što se dobiva čiste olovo. Jedino se bizmut može iz olova potpunije ukloniti elektrolizom.

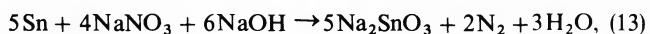
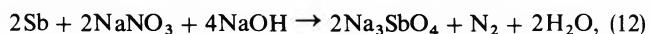
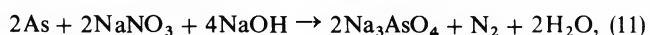
Pirometalurški se olovo rafinira prema određenom redoslijedu: prvo se uklanja bakar, a zajedno s njime uključci željeza i nemetalni uključci, zatim se uklanjuju elementi koji čine olovo tvrdim (arsen, antimon, kositar), potom plemeniti metali (srebro, zlato), pa cink i konačno bizmut. Često nakon toga slijedi i tzv. završna rafinacija, kojom se odstranjuju primjese navedenih metala eventualno zaostale nakon ranije rafinacije. Pirometalurška rafinacija olova može biti diskontinuirana ili kontinuirana. Kontinuiranu rafinaciju, u kojoj rastaljeno olovo prelazi redom iz jednog agregata za uklanjanje neke primjese u drugi, prvi su uveli Australijanci u talionici Port Pirie.

**Uklanjanje bakra.** Bakar se iz olova uklanja likvacijom neposredno po ispuštanju iz visoke peći. Rastaljeno sirovo olovo miješa se u kotlovima od lijevana željeza i polaganu se hlađi. Kako maseni udjel bakra u rastaljenom olovu iznosi i više postotaka, a u čvrstom olovu teorijski svega 0,06%, to se pri hlađenju izdvaja skoro sav bakar i prelazi u trosku. Uz bakar u trosku prelaze uključci željeza, eventualno prisutni kobalt i nikal i različite nemetalne nečistoće. Troska se skida s površine taline, a zatim se za uklanjanje preostalih količina bakra u talinu dodaje usitnjeni sumpor (oko 0,9 kg na tonu). Ponovno se formira troska, koja se uglavnom sastoji od bakar-sulfida te od oksida bakra i olova. Nakon što se troska odijeli, u olovu ostaje svega oko 0,005% bakra.

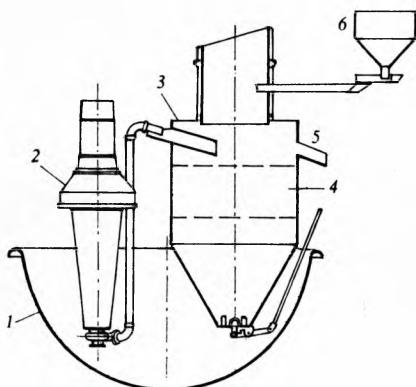
Uklonjena troska, koja sadrži zнатne količine olova, tali se u peći plamenici uz dodatak sirova željeza, pijeska i vapna. U rastaljenoj smjesi olovo se nalazi na dnu, iznad olova je sloj bakar-sulfida i intermetalnih spojeva bakra s arsenom, a na vrhu taline sloj troske, što omogućuje lako međusobno odjeljivanje. Olovo nije čisto i ponovno se vraća u postupak uklanjanja bakra, bakreni se spojevi otpremaju u talionice bakra, a troska u visoku peć za proizvodnju olova.

**Uklanjanje arsena, antimona i kositre.** Ti elementi pokazuju prema kisiku veći afinitet nego što ga ima olovo, pa se od njega odjeljuju oksidacijom. Taj se dio rafinacije naziva i omekšavanjem olova jer se uklanjuju elementi koji čine olovo tvrdim. Dva su postupka oksidacije u upotrebi: Harrisov postupak i oksidacija zrakom.

U Harrisovu postupku arsen, antimon i kositar oksidiraju se natrij-nitratom i prevode se pomoću natrij-hidroksida u arsenat, antimonat i stanat



Omekšivanje se provodi u Harrisovoj aparaturi (sl. 5). U čelični kotao s rastaljenim olovom uronjen je svojim donjim dijelom reakcijski cilindar. U cilindar se prvo ubacuje rastaljeni natrij-hidroksid, a u nju se zatim iz kotla pumpa rastaljeno olovo u finom razdijeljenju kako bi se većom površinom došlo u kontakt s reagensom. Natrij-nitrat dodaje se postepeno, a po potrebi zbog viskoznosti reakcijske smjesi dodaje se i svježi natrij-hidroksid uz 10...20% natrij-klorida. Nakon što je čitava prisutna količina antimona, arsena i kositra oksidirana, novi dodatak natrij-nitrata mijenja boju soli od tamnosive u bijelu. Soli se tada istiskuju iz cilindra, dodaje se novi obrok natrij-hidroksida i proces se nastavlja. Odijeljena smjesa soli ne sadrži praktički uopće olovo, ali je udjel natrij-hidroksida vrlo velik (i do 50%). Za njegovu regeneraciju i za separaciju dragocjenih sastojaka (antimona i kositra) smjesa soli preraduje se hidrometalurški.



Sl. 5. Harrisova aparatura za rafinaciju olova (uklanjanje As, Sb i Sn). 1 kotao s rastaljenim olovom, 2 pumpa za prebacivanje olova u cilindar, 3 reakcijski cilindar, 4 sloj smjese soli, 5 izljev, 6 spremnik natrij-nitrata

Rafinacija oksidacijom pomoću zraka provodi se u plamenoj peći kao kontinuirani proces, u kojem kisik iz zraka oksidira kositar, arsen i antimon u sirovu olovu u njihove okside. Sirovo oovo, iz kojeg je ranije odstranjen bakar, uvodi se u peć i tvori olovnu kupelj zagrijanu na temperaturu oko 750 °C. Zrak ulazi u peć kroz cijevi koje sežu u olovnu kupelj, pa se tako postiže i dobro miješanje. Dalje zagrijavanje nije potrebno jer se temperatura potrebna za glatko odvijanje procesa održava zbog egzotermnosti reakcija oksidacije. Pročišćeno oovo i troska ispuštaju se odvojeno iz peći kroz otvore smještene na različitim visinama. Troska može sadržati i znatan udjel olova, pa se odvodi u posebnu plamenu peć, u kojoj se uz dodatak koksa dio olova iz spojeva reducira u metalno oovo. U rafiniranom je olovu nakon oksidacije maseni udjel antimona oko 0,025%, a arsena 0,002%, dok se prerađbom troske dobiva kao sporedni proizvod slitina olova s antimonom.

*Uklanjanje srebra.* Srebro se iz sirova olova uklanja Parkesovim postupkom, koji je ujedno i važan postupak u proizvodnji srebra iz olovnih ruda (v. *Srebro*). Parkesov postupak temelji se na činjenici da srebro s cinkom tvori intermetalni spoj, koji je lakši od olova, pa se u rastaljenom olovu izdvaja na njegovoj površini kao tzv. srebrna pjena. Na isti se način izdvaja i zlato i drugi eventualno prisutni plemeniti metali te male primjese bakra zaostale nakon njegova ranijeg uklanjanja pomoću sumpora.

U olovnu kupelj dodaje se uz miješanje metalni cink u masenom udjelu 1...2%. Stvorena pjena skida se s površine rastaljenog olova i proces se ponavlja sve dok se iz olova ne ukloni praktički sve srebro (i zlato). Srebrna pjena, koja sadrži do 10% srebra, do 0,08% zlata, do 40% cinka te najmanje 50% olova, preraduje se s namjerom da se separiraju plemeniti metali, u prvom redu srebro, i da se regenerira cink, koji će se u Parkesovu postupku ponovno upotrijebiti. Stoga se komprimiranjem i likvacijskom, a u posljednje vrijeme i centrifugiranjem, prvo ukloni dio olova, zatim se destilacijom odvoji cink, pa oksidacijom ostatak olova, da bi konačno preostalo sirovo srebro.

*Uklanjanje cinka.* Nakon što se pomoću cinka odstranilo srebro (i drugi plemeniti metali), zaostaje u olovu oko 0,5...0,7% cinka. Ranije se cink uklanjanje različitim metodama, npr. propuštanjem zraka i vodene pare, propuštanjem klorova uz stvaranje cink-klorida ili pomoću natrij-hidroksida. Pri tim postupcima bilo je loše to što se cink nije dobivao u metalnom obliku, pa se nije mogao ponovno upotrijebiti u rafinaciji olova. Stoga su te metode skoro posve napuštene. Danas se cink iz olova uklanja vakuumskom destilacijom, koja se osniva na velikoj razlici tlaka para olova prema tlaku para cinka otopljenog u olovu. Postrojenje za diskontinuiranu vakuumsku destilaciju sastoji se od čeličnog kotla s rastaljenim olovom iznad kojeg se nalazi vodom hlađena komora u obliku zvona. Destilira se na temperaturi oko 600 °C i pri tlaku oko 7 Pa. Pri tim okolnostima parna faza sastoji se od skoro čistog cinka koji se taloži na donjoj strani zvonolike komore i s nje se mehanički skida i vraća u rafinacijski proces. Male količine cinka, ostatak nakon vakuumskog destilacije (maseni udjel oko 0,03%), uklanjuju se iz olova prilikom završne rafinacije.

*Uklanjanje bizmuta.* Ponekad oovo nakon rafinacije opisanim pirometalurškim metodama sadrži još i do 1% bizmuta, koji se uklanja ne samo da bi se dobilo vrlo čisto oovo već je to i jedan od načina za proizvodnju bizmuta (v. *Bizmut*, TE 2, str. 48). Biznut se uklanja pomoću magnezija i kalcija (Kroll-Bettertonov postupak). Ti metali stvaraju s bizmutom teško taljivi spoj  $\text{Bi}_2\text{CaMg}_2$ , koji se kao troska (bizmutova pjena) lako odstranjuje iz olovne kupelji. Kalcij se dodaje u obliku olovne slitine (sa 3% Ca), a magnezij u obliku šipki. U olovnu kupelj temperature 420 °C urone se perforirane košare s magnezijevim šipkama, a rastaljeno oovo protjeruje se pomoću pumpe kroz košare. Istdobro se u olovnu kupelj dodaju komadi olovne slitine s kalcijem. Nakon što se kalcij i magnezij otope smjesa se miješa oko pola sata i polagano se hlađi, a stvorena troska skida se s površine kupelji. U olovu zaostaje oko 0,1% kalcija i magnezija, koji se uklanjuju u završnoj rafinaciji. U olovu ostaje svega 0,01% bizmuta, a s malim dodatkom antimona može se udjel bizmuta smanjiti čak na 0,002%.

*Završna rafinacija.* Nakon uklanjanja bizmuta rastaljenom se olovu dodaje uz miješanje natrij-hidroksid i natrij-nitrat, a s površine se skida troska, koja sadrži metale zaostale u olovu nakon ranijih rafinacijskih postupaka. Proces se ponavlja sve dok udjel cinka, antimona i željeza ne bude <0,001% i dok se kositar i arsen praktički posve ne uklone.

Nakon završne rafinacije čisto oovo lijeva se na temperaturi 400 °C u kalupe, pa se na tržiste isporučuje najčešće u obliku šipki ili blokova.

*Elektrolitička rafinacija.* Osim opisane pirometalurške rafinacije sirovo se oovo može rafinirati i elektrolizom, ali je prije toga iz olova potrebno ukloniti bakar i kositar. Ploče dobivene lijevanjem sirova olova priključuju se kao anode, a kao materijal za katode služi vrlo čisto, elektrolitički rafinirano oovo. Kako se oovo u uobičajenim anorganskim elektrolitima slabo otapa, to se kao elektrolit upotrebljava otopina koja sadrži oovo-fluorosilikate i slobodnu fluorosilikatnu kiselinu. Čelije za elektrolizu obložene su asfaltom ili nekom plastičnom masom, sadrže više anoda i katoda, radni napon iznosi oko 0,5 V, gustoća struje na katodnoj površini oko 180 A/m<sup>2</sup>, a temperatura elektrolita održava se na 40 °C.

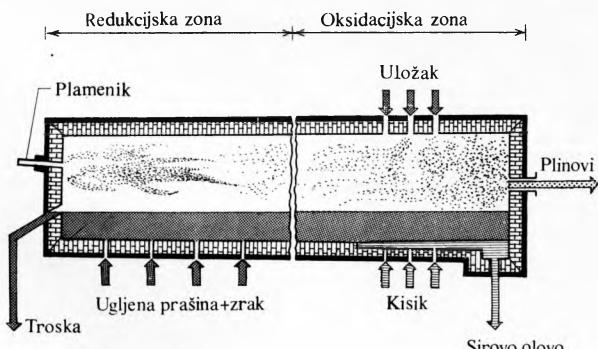
Poslige nekoliko dana neprekinute elektrolize istrošene anode, koje sadrže još svega 30% svoje početne mase, pretaljuju se sa svježim sirovim olovom u nove anodne ploče za dulju elektrolizu. Katode se također vade iz čelija, peru se, tale i lijevaju u šipke ili blokove rafiniranog olova (99,99% Pb, <0,0005% Ag, 0,0005–0,003% Bi). Elektrolizom nastaje i anodni mulj, koji dijelom prijava uz katodu i u kojem se nalaze metali plemenitiji od olova. Anodni se mulj skuplja i filtrira, a zatim se podvrgava seriji složenih operacija da se izoliraju dragocjeni sastojci (srebro, zlato, antimон, bizmut).

Vrlo čisto olovo za specijalne svrhe proizvodi se tako da se sirovo olovo podvrgne elektroličkoj rafinaciji (dobiva se metal sa 99,997% Pb), slijedi rafinacija pomoću natrij-hidroksida (99,999% Pb) te konačno ponovnu elektroličku rafinaciju, prilikom koje su katolit i anolit odvojeni dijafragmom. Konačni proizvod sadrži 99,9999% Pb.

**Ostali postupci proizvodnje olova i perspektive razvoja.** Danas se u svijetu gotovo sve olovo proizvodi prema shemi na sl. 1. Međutim neke se faze i operacije cijelokupnog proizvodnog postupka modifisiraju i poboljšavaju, pa se prema tome veliki proizvođači olova međusobno razlikuju. Osim toga, ispituju se i novi proizvodni postupci, od kojih će neki sigurno doprinijeti uštedama i poboljšanju u proizvodnji olova.

Postupak Imperial Smelting (v. *Cink*, TE 2, str. 651) zapravo je postupak u visokoj peći za istodobnu proizvodnju olova i cinka, a način dobivanja olova jednak je radu s visokim pećima za olovu. Umjesto visoke i plamene peći može se u proizvodnji olova upotrijebiti i električna peć, ali dobiveno olovo mora se propuhavati u konvertoru radi desulfurizacije.

U posljednje se vrijeme razvija novi postupak nazvan QSL (prema P. E. Queneau, R. Schuhmann Jr. i tvrtki Lurgi) za izravnu preradbu sulfidnih koncentrata u sirovo olovo u jednoj peći (sl. 6). Takva je peć kao pokušni agregat podignuta početkom 1981. godine u talionici Berzelius u SR Njemačkoj. Peć je građena u obliku dugačkog valjka, koji se za vrijeme rada može prema potrebi naginjati prema svom jednom ili drugom kraju. Uložak za peć sastoji se od peletiziranog sulfidnog koncentrata, topila i filterske prašine i ubacuje se u oksidacijsku zonu peći, u koju se s donje strane upuštuje kisik. U reduksijskoj zoni peći izgara ugljena prašina u smjesi sa zrakom i plinovima prolaze zatim kroz oksidacijsku zonu. Pri tom se već prema opisanim reakcijama prevode sulfidi u okside i oksidi u metalno olovo (reakcije 5–10). Sirovo olovo ispušta se iz peći na istoj strani na kojoj se peć puni. Primarna troska bogata olovom prelazi u reduksijsku zonu i u nju se upuhuje ugljena prašina. Sekundarno olovo nastalo iz troske mijesha se s primarnim sirovim olovom. Prilikom ispuštanja iz peći troska je na temperaturi oko 1200 °C i sadrži oko 1% Pb, a u izlaznim plinovima ima 10–20% SO<sub>2</sub>.



Sl. 6. Peć za proizvodnju sirovog olova prema postupku QSL

Švedani su razvili postupak izravne preradbe olovnih koncentrata kisikom u konvertoru (konvertor Boliden Kaldo), koji se na sličan način primjenjuje u proizvodnji bakra. Sastoji se iz dvije faze: taljenja na 1000 °C uz odvajanje sumpura i redukcije koksnom prašinom na temperaturi oko 1100 °C.

U Sovjetskom Savezu razvijeno je za preradbu kompleksnih koncentrata više varijanti postupka KIVCET (nazvan prema ruskim riječima za kisik, autogeno taljenje, ciklon i elektrotermiju). Varijanta KIVCET CS primjenjuje se za taljenje olovo-cinkovih koncentrata i prema principu rada predstavlja prijelaz između proizvodnje olova u visokoj peći i postupka Imperial Smelting. U reakcijskoj zoni posebnim plamenikom pali se smjesa koncentrata i kisika. Olovni spojevi PbO i PbSO<sub>4</sub> stvoreni oksidacijom reagiraju međusobno i sa PbS do metalnog olova, sulfidi željeza i cinka se oksidiraju i sa SiO<sub>2</sub> iz uloška stvaraju trosku. Metalno olovo s troskom prelazi u reduksijsku zonu u obliku električne peći, u kojoj se oksidi obojenih metala reduciraju sitnim koksom do metalnog olova i cinkovih para koje kondenziraju u kupki olova ili cinka u kondenzatoru. Oksidni olovo-cinkovi međuproizvodi mogu se ubaciti izravno u reduksijsku zonu. Troska sa 2–3% Zn i 1–2% Pb ispušta se iz peći, dok olovo izlazi kontinuirano kroz sifon.

Osim izravne pirometalurške preradbe sulfidnih koncentrata istraživanja su usmjerena na izravnu hidrometaluršku preradbu sulfidnih sirovina kao što je elektroliza PbS u rastaljenom PbCl<sub>2</sub>, luženje PbS i PbO nitratnom kiselinom i elektroliza PbNO<sub>3</sub>, oksidacijsko autoklavno luženje PbS u alkalnoj otopini do PbSO<sub>4</sub>, luženje sulfata etilendiaminom, ekstrakcija i redukcija taloženog hidroksikarbonata do metalnog olova. U toku su i pokusi mikrobiološkog luženja olovnih sirovina. Intenzivno se istražuje i na području ekonomične preradbe otpadnih plinova koji sadrže SO<sub>2</sub> (1–2%) kako bi se što povoljnije riješio problem onečišćenja okoliša tim plinovima.

### OLOVNE SLITINE

Olovo se lako legira s mnogim metalima, pa se mogu dobiti slitine različitih svojstava sa širokom primjenom u industriji i tehničkoj praksi. U usporedbi sa čistim olovom neke olovne slitine posjeduju mnogo bolja mehanička ili kemijska svojstva. Obično se priređuju jednostavnim taljenjem olova s odabranim metalom i pri tom se najčešće metal uvodi u rastaljeno olovo.

Alkalijski i zemnoalkalijski elementi stvaraju s olovom postojane intermetalne spojeve, npr. Na<sub>2</sub>Pb, K<sub>2</sub>Pb, KPb<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Pb, a teži metali kao bizmut, kadmij, kositar i drugi tvore lakotaljive eutektike. Glavni legirajući dodaci olovu jesu antimон i kositar. Antimon veoma povećava tvrdoću olova i njegovu otpornost prema sulfatnoj kiselini, a bakar općenito povećava otpornost prema koroziskom djelovanju kiselina. Natrij, kalij, magnezij, kalcij i barij također povećavaju tvrdoću, ali smanjuju otpornost prema kemijskim utjecajima. Natrij i arsen povećavaju sposobnost lijevanja, dok bizmut, antimon, živa i kositar snizuju temperaturu taljenja.

**Slitine olova s antimonom** često se nazivaju tvrdim olovom zbog svoje veće tvrdoće od čistog olova. Tako, npr., tvrdoća (prema Brinellu) slitine olova sa 6% antimona iznosi 9–12, dok je tvrdoća čistog olova oko 3. Svojstva olovnih slitina s antimonom ovise o njihovom načinu pripreave i toplinske obradbe. Vrlo dobra mehanička svojstva pokazuju eutektička smjesa (maseni udjel 13% antimona, talište 250,6 °C). Već i s malim dodatkom antimona (0,05%) olovo pokazuje veću otpornost prema koroziji, a već spomenuta sličina sa 6% antimona otporna je, za razliku od čistog olova, prema djelovanju sulfatne kiseline i za duže vrijeme.

Tvrdo olovo sa 0,1–0,8% Sb upotrebljava se za plaštive kabela, sa 1–5% Sb za izradbu olovnih cijevi i uređaja kemijske industrije, slitine za izradbu akumulatora sadrže 2–9% Sb, slitine za zaštitu od radioaktivnih zračenja imaju 7–10% Sb, oko 15% Sb imaju ležišne slitine za sporo vrteće osovine, a 16–25% Sb sadrže tiskarske slitine. Slitina olova s antimonom upotrebljava se za izradbu ploča koje se stavljuju pod teške strojeve za smanjenje vibracija.

**Slitine olova s kositrom.** Olovo s masenim udjelom kositra 61,9% tvori eutektik (talište 183 °C). Kositar također povećava otpornost olova prema koroziji, posebno olovo u dodiru sa zemljom. Te su slitine poznate u prvom redu kao materijal

za lemljenje, a primjenjuju se i za izradbu zaštitnih obloga za kable i za prevlačenje željeznih površina olovom kao zaštita od korozije, što se mnogo primjenjuje u proizvodnji kontejnera. Prevlaka se nanosi uranjanjem u rastaljenu slitinu ili metalizacijom. Za tvrdi i otporniji prevlaku slitini se dodaje antimon. Slitine olova s kositrom uz dodatak bizmuta i kadmija odlikuju se niskim talištem, pa se upotrebljavaju za lemljenje, za izradbu taljivih osigurača, u vatrogasnim aparatima i sl. (v. *Bizmut*, TE 2, str. 49).

**Slitine olova s antimonom i kositrom.** Te slitine mogu biti vrlo različita sastava, a ternarni eutektik sadrži 84% Pb, 12% Sb i 4% Sn i tali se na temperaturi 240 °C. Upotrebljavaju se u mnoge svrhe: kao materijal za lemljenje, za lijevanje pod tlakom, kao ležajne i tiskarske slitine itd. Tako, npr., slitina za izradbu tiskarskih slova sadrži 70...86% olova, a udjel antimona i kositra ovisi o tipu slova. U kombinaciji s bakrom, ponekad s dodatkom kadmija, nikla, arsena, cinka ili aluminija služe kao ležajne slitine s vrlo dobrim antifričijskim svojstvima. Slitine olova sa 13% Sb, 1% Sn, 0,5% As i 0,1% Cu upotrebljavaju se za izradbu manjih ukrasnih predmeta.

**Slitine olova s kalcijem.** Oovo stvara sa 6,05% kalcija intermetalni spoj CaPb<sub>3</sub>, ali je kalcij općenito slabo topljiv u olovu (svega 0,1%). Kalcij znatno povećava tvrdoću olova, pa su takve slitine prikladne za izradbu metalnih ležaja. Tvrdoća, prema Brinellu, slitine olova s kalcijem može se povećati i na 15, ali se plastičnom obradom obično opet smanji. Slitine se najčešće priređuju uvođenjem kalcij-karbida u rastaljeno oovo na temperaturi 800 °C. U slitine se često dodaje natrij ili bakar, pa se olovne slitine s masenim udjelima 0,035% Ca + 0,06% Cu ili 0,1% Ca + 0,02% Na upotrebljavaju za oblaganje kabela. U malim baterijama (npr. za radio-aparate) upotrebljava se olovna slitina s masenim udjelom 0,07...0,09% Ca + 0,5...1% Sn.

**Slitine olova s magnezijem.** Oovo s 2,25% magnezija stvara eutektik s talištem 550 °C, a magnezij je u olovu topljiv do masenog udjela 0,75%. Magnezij se upotrebljava kao dodatak ostalim slitinama olova, što se primjenjuje za izradbu metalnih ležaja zbog povećanja tvrdoće. Nepovoljna je strana slitina olova s magnezijem njihova mala otpornost prema koroziji.

**Slitine olova s arsenom.** Topljivost arsena u olovu vrlo je malena (0,05% As), a eutektik s masenim udjelom 2,8% As tali se na temperaturi 290 °C. Te su slitine tvrde od čistog olova i upotrebljavaju se za izradbu meke (0,3...0,5% As) i tvrde sačme (2% As). Arsen također povećava tvrdoću slitina olova s antimonom.

Slitina olova sa 1% srebra upotrebljava se za izradbu ne-trošljivih anoda za proizvodnju obojenih metala elektrolizom.

**Upotreba olova i njegovih slitina.** Oovo i njegove slitine nalaze u industrijskoj tehničkoj praksi veliku i mnogostruku upotrebu. U zapadnim zemljama posljednjih se godina oko 40% proizvedenog olova troši u proizvodnji akumulatora, a približno podjednake količine (oko 10%) troše se u proizvodnji različitih olovnih poluproizvoda, za oblaganje kabela, za pripravu pigmenata, tetrafilolova i specijalnih slitina, kojih je upotreba opisana u poglavljju o olovnim slitinama.

Najviše se olova troši u proizvodnji olovnih akumulatora, u kojima se oovo upotrebljava kao materijal za elektrode. Jednu od elektroda čine obično spužvaste olovne ploče, a drugu olovne rešetke ispunjene aktivnom masom, oovo-dioksidom (v. *Akumulator*, TE 1, str. 48). Olovne ploče izrađuju se od čistog, mekog olova, a olovne rešetke od tvrdog olova (od olovne slitine sa 3...12% antimona).

Kao metal velike otpornosti prema kemijskom djelovanju, posebno prema utjecaju sulfatne kiseline, oovo se upotrebljava u konstrukciji aparatura i postrojenja za proizvodnju kemijske kalije. Oovo služi i za oblaganje spremnika za nagrizajuće kemijske tvari. Poznata je upotreba olova za oblaganje komora u proizvodnji sulfatne kiseline prema ranije mnogo primjenjivanom postupku olovnih komora.

Oovo je kao metal velike gustoće i visokog atomskog broja vrlo djelotvoran materijal protiv gama-zračenja. U tu se

svrhu od olova izrađuju zaštitni limovi, blokovi, cigle, pregače, rukavice i sl. Oovo se također ističe time što ozračivanjem elektronima ne postaje radioaktivno. Pri tom je važno da bude oovo vrlo čisto, jer se u protivnom aktiviraju primjese.

Zbog svoje otpornosti prema koroziji, velike gustoće i dobre mogućnosti oblikovanja oovo se kao materijal za izolaciju i brtvenje mnogo primjenjuje u građevinarstvu. Tako se olovnim limom ponekad pokriva krovovi i terase, u industrijskim pogonima služi kao zaštitni materijal za podove itd. Osim toga, oovo ima izrazitu sposobnost prigušivanja zvuka, pa se po potrebi ugrađuje u zgrade i tvorničke objekte.

Olovom se pune puščana zrna. U proizvodnji fosfatne kiseline i u industriji papira upotrebljavaju se olovne cijevi za provođenje reagencija i otpadnih voda. Oovo je veoma otporno i prema morskoj vodi, pa se upotrebljava u cijevima za dovod morske vode na brodove, u akvarijima i u izradbi ribarskih mreža. Olovne se cijevi mnogo upotrebljavaju za kanalizacione uređaje u kućanstvu. Pri instalaciji te se cijevi lagano savijaju i formiraju prema konstrukciji objekta, a da se pri tom ne oštećuju.

**Zaštita olova od korozije.** Olovom se od korozije površinski zaštićuje čelik, bakar i njegove slitine, cink i aluminij. Oovo se na površinu tih metala može nanositi vrućim uranjanjem, oblaganjem, prskanjem ili elektroplatiranjem.

Tanki zaštitni sloj olova stvara se uranjanjem u rastaljeno oovo. Kako je oovo elektropozitivnije od čelika, samo neprozni sloj olova može štititi čelik od korozije. Stoga se čelik prvo površinski čisti u kloridnoj ili sulfatnoj kiselini, pere vodom i obraduje otopinom cink-klorida i amonij-klorida, pa se tek tada uranja u rastaljeno oovo. Time se stvara zaštitni sloj olova debljine 0,03...0,04 mm. Radi povećanja tvrdoće zaštitnog sloja upotrebljava se slitina olova s antimonom ili kositrom (do 5%), a ponekad i s malim dodacima srebra ili cinka.

Za sredine s jačim korozijskim djelovanjem zaštitni sloj olova dobiven uranjanjem nije dovoljno gust. Stoga se za takve uvjete primjenjuje oblaganje olovnim pločama debljine 2,5...30 cm. To se također primjenjuje prilikom zaštite od zračenja. Sloj čelika i olova spaja se pomoću kositra, cinka ili bakra, pa se tako dobije pravi metalni spoj koji sprečava ljuštenje pri savijanju i pri promjeni temperature i tlaka. Stvaranje pukotina u zaštitnom olovnom sloju sprečava se dodavanjem malih količina drugih elemenata (telur, bakar, nikal, selen, kositar, paladij).

Oovo se na površinu predmeta može nanijeti i prskanjem, a debljina tako stvorenih zaštitnih slojeva iznosi obično 0,2...1,5 mm.

Nanošenje olova elektroplatiranjem (v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 16) daje tvrde slojeve, a primjenjuje se najviše za zaštitu malih predmeta izrađenih u velikim količinama.

## PRERADBA OLOVA I NJEGOVIH SLITINA

Oovo i njegove slitine mogu se dobro prerađivati lijevanjem i plastičnom deformacijom, a spajaju se lemljenjem i zavarivanjem.

**Taljenje i lijevanje.** Za taljenje olova najviše se upotrebljavaju peći ložene uljem ili plinom s automatskom regulacijom temperature. Temperaturu treba držati što je moguće nižom (oko 450 °C) da bi se smanjila oksidacija olova, osobito prilikom istiskivanja kabelskih plaštova. Tali se u velikim kotlovima od sivog lijeva, čeličnog lijeva ili čeličnog lima, koji se prazne pomoću pumpa. Olovne slitine lako se tale ako legirni elementi imaju nisko talište. Međutim, za taljenje olovnih slitina s legirnim elementima visokog tališta (bakar, nikal, kalcij) upotrebljavaju se predlegure. Oovo na površini taline oksidira u oovo(II)-oksid, a debljina oksidnog sloja povećava se parabolički s vremenom. Dodaci općenito povećavaju brzinu oksidacije. Male količine srebra, bizmuta i kadmija vrlo malo utječu na oksidaciju, dok je utjecaj jednako malih količina (0,1%) cinka, antimona, kositra, kalcija i bakra već znatan. Dodatak aluminija djeluje kao dezoksidsans.

Olovna kupka upotrebljava se za toplinsku obradu čelika tzv. patentiranjem, kojim se postiže struktura čelika povoljna za dalje oblikovanje (v. Čelik, TE 3, str. 99).

**Lijljivost olova** u temperaturnom intervalu 400–520 °C malo se mijenja, ali na nju mnogo utječu primjese drugih elemenata. Oovo se lijeva ili u blokove za dalje prešanje cijevi, žice i sl. ili u kokile. Za razliku od drugih metala, oovo se obično lije i preša u jednom stepenu. Pri lijevanju olovnih slitina pojavljuju se segregacije. U kalupe, najčešće čelične, lijevaju se anode, ploče za valjanje limova te različiti manji predmeti od tvrdog olova. Lijevanjem kroz situ u vodu izrađuje se i sačma. Kokilni lijev upotrebljava se i za izradbu akumulatorskih ploča, ležišta za osovine i tiskarskih slova. Pri lijevanju akumulatorskih dijelova, posebno ploča (v. Akumulator, TE 1, str. 51), treba uzeti u obzir da povećan udjel antimona poboljšava livljivost, ali povećava samopražnjenje. Zbog toga se najviše upotrebljava tvrdo oovo s približno 5% antimona. Slitina se izrađuje, ili uvođenjem antimona u tekuće oovo, ili razrjeđivanjem tvrdog olova čistim olovom. Antikorozivni olovni dijelovi i armature za kemijsku industriju lijevaju se od tvrdog olova (2–10% Sb) u pješčane kalupe.

Lijevanje olova pod tlakom primjenjuje se za izradbu dijelova od kojih se traži vrlo velika točnost izmjera, dok im čvrstoća nije bitan uvjet. Pri lijevanju tiskarskih slova najvažniji je dio kalupa matrica. Tražena točnost izmjera iznosi 5 µm, a temperatura taline je 340–400 °C. Najveći dio slova u tiskarama lijeva se izravno na strojevima za slaganje cijelih redaka (linotype, intertype) ili na strojevima za lijevanje pojedinih slova (monotype). Temperatura lijevanja je oko 50 °C iznad krivulje likvidus i treba je automatski regulirati. Tako npr. na strojevima za slaganje (linotype) ona iznosi 325±4 °C. Slitina je stabilna sve do temperature oko 400 °C, vjerojatno zbog čvrstog filma SnO<sub>2</sub>. Primjese od 0,03% srebra, 0,1% bizmuta i do 0,05% aluminija ne utječu na oksidaciju, ali već dodatak od 0,05% cinka kida oksidni film i povećava oksidaciju. Male količine arsena povećavaju tvrdoću i livljivost, pa se dopušta do 0,3% arsena.

**Plastična deformacija.** Zbog velike duktelnosti olova i nekih njegovih slitina prešanjem se izrađuju cijevi, žice i kabelski plaštevi. Oovo se na temperaturi 380–400 °C lijeva u kokilu, u kojoj se trnom ostvaruje tlak i sprečava stvaranje šupljina. Nakon 6–9 minuta metal se stvrđuje i započinje prešanje. Preša se pri tlaku 390–440 MPa, a brzina izlaženja prešanog dijela iznosi 15–60 m u minutu. Olovne cijevi prešaju se direktnim ili indirektnim postupkom. Prema drugom postupku prešani materijal izlazi kroz šuplji probijač u smjeru suprotnom od prešanja. Prešanjem se mogu izraditi cijevi promjera do 300 mm i tankih stijenki.

**Valjanjem** se izrađuje olovni lim i folije s debljinom obično do 0,2 mm, ali ponekad i do 0,005 mm. Za valjanje se upotrebljavaju valjački strojevi sa dva valjka širine do 4 m. Ploče debljine do 15 cm valjaju se na povišenoj temperaturi do debljine 25 mm. Tvrdo oovo valja se s manjim redukcijama debljine na provlak, a da se ne bi prebrzo hladile, ploče tvrdog olova debljine oko 77 mm platiraju se s obje strane limom mekog olova debljine 3 mm.

**Istiskivanjem** izrađuju se tube promjera 75 mm, duge do 300 mm i s debljinom stijenke 0,1–0,2 mm. Kao materijal za istiskivanje upotrebljava se i oovo platinato kositrom.

**Metalurgija olovnog praha.** Olovni prah za akumulatore izrađuje se na dva načina. Prema Bartonovu postupku tekuće oovo oksidira se u Bartonovim reaktorima uz miješanje, tako da prah zapravo sadrži 95–99,8% PbO i male količine metalnog olova. Olovni prah može se dobiti i drobljenjem olovnih lijevanih ploča, blokova ili kugli u bubenjastim mlinovima. I taj se prah sastoji uglavnom od oovo(II)-oksida. Ta porozna aktivna masa može se potpuno prevesti u oovo(IV)-oksid ili spužvasto oovo anodnom ili katodnom polarizacijom u sulfatnoj kiselini.

Osim za akumulatore, olovni se prah izrađuje i za potrebe prašne metalurgije. Tada se rastaljeno oovo rasprskava zrakom pod tlakom. Takav olovni prah je mnogo manje oksidiran, a 94% čestica manjih je od 0,04 mm. Olovna bronca rasprskava

se vodom pod tlakom. Dalja preradba provodi se uobičajenim postupcima prašne metalurgije (prešanje i sinteriranje). Tako se izrađuje sastavljeni (kompozitni) materijal oovo/oovo-oksid i oovo/bakar. Preša se pri tlaku 230–280 MPa, pa se tom prilikom prešani proizvodi ugriju na temperaturu 100–230 °C.

**Spajanje.** Olovne cijevi i limovi koji se upotrebljavaju u kemijskoj industriji spajaju se zavarivanjem. Deblje ploče zavaruju se celno, a tanji limovi preklapanjem. Za vertikalne šavove ne upotrebljava se dodatni materijal. Zavaruje se plamenom, i to najviše od izgaranja vodika u struji kisika, dok je acetilenksi plamen suviše jak. Ako ne postoji opasnost od korozije, olovni se dijelovi mogu spajati i lemljenjem, najčešće kositrom.

## SPOJEVI OLOVA

Oovo se u anorganskim spojevima pojavljuje u oksidacijskom stupnju +2 i +4. Spojevi dvovalentnog olova stabilni su i lako se stvaraju bazne soli i miješane dvostrukе soli. Spojevi četverovalentnog olova manje su stabilni i djeluju oksidirajuće. S vodom hidroliziraju dajući oovo(IV)-oksid, ili se reduciraju stvarajući spojeve dvovalentnog olova. Oovo tvori i stabilne organometalne spojeve, od kojih su najvažniji spojevi tipa tetraalkilolovo, R<sub>4</sub>Pb.

**Oovo(II)-fluorid.** PbF<sub>2</sub>, bijeli kristalni prah, slabo topljiv u vodi (0,64 g/100 mL vode na 20 °C) tali se na 850 °C. Nastaje kao talog u reakciji fluoridne kiseline s oovo-karbonatom ili hidroksidom. Priređuje se i reakcijom ekvimolarne smjese dinatrij-heksafluorosilikata i oovo-sulfata na temperaturi 500–700 °C. U atmosferi dušika uz niski tlak nastaju veliki, prozirni kristali kubične strukture.

**Oovo(II)-klorid.** PbCl<sub>2</sub>, u prirodi se pojavljuje kao mineral kotunit. Kristalizira u bijelim svilenasto sjajnim rompskim iglicama ili prizmama. Tali se na temperaturi 501 °C, a ključa na 950 °C. Topljivost oovo(II)-klorida u 100 mL vode iznosi 0,99 g na 20 °C i 3,34 g na 100 °C. Na povišenoj temperaturi na zraku i uz prisutnost vlage oovo(II)-klorid razlaže se uz stvaranje bazičnih klorida i klorovodika. Oovo(II)-klorid najjednostavnije se može prirediti taloženjem iz otopina oovo(II)-nitrata kloridnom kiselinom. Tehnički se dobiva djelovanjem koncentrirane otopine željezo(III)-klorida (koja sadrži oko 10% HCl) na granulirano oovo. U reakciji stvoreni željezo(II)-klorid regenerira se u triklorid pomoću klorra. Oovo(II)-klorid nalazi tehničku primjenu zbog vrlo dobre električne vodljivosti svoje taline. Osim toga služi i kao polazni materijal u proizvodnji olovnih pigmenta (ollovo-kromata), zatim za sušenje alkohola itd.

**Oovo(II)-bromid.** PbBr<sub>2</sub>, kristalizira u bijelim, sjajnim rompskim iglicama. Taljenjem na temperaturi 373 °C prelazi u crvenu tekućinu koja ključa na 916 °C. U vodi je slabo topljiv. Na 0 °C otapa se u 100 mL vode 0,46 g, a na 100 °C 4,7 g oovo-bromida. Njegove vruće otopine nagrizaju staklo. Oovo-bromid dobiva se taloženjem iz otopina oovo-nitrata pomoću bromovodika ili alkalijskih bromida.

**Oovo(II)-jodid.** PbI<sub>2</sub>, kristalizira u heksagonskim listićima žute boje poput zlata. Tali se na temperaturi 402 °C, a ključa na ~950 °C. U vodi i alkoholu praktički je netopljiv (na 100 °C otapa se u 100 mL vode 0,4 g oovo-jodida). Dobiva se taloženjem iz otopina soli oovo(II) pomoću jodidne kiseline ili topljivih jodida. Oovo-jodid upotrebljava se u tiskarstvu, fotografiji, pri prevlačenju broncom itd.

**Oovo(II)-acetat.** Pb(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, bijela monokliniska kristalna tvar slatkastog okusa; zbog toga se ta sol često naziva olovnim šećerom. Tali se na 75 °C, a raspada se na 200 °C. U vodi je vrlo dobro topljiv; u 100 mL vode otapa se 46,5 g na 25 °C, a 200 g na 100 °C. Proizvodi se otapanjem oovo(II)-oksida u vrućoj razrijeđenoj otopini octene kiseline: hlađenjem se izlučuju veliki, bijeli kristali. Oovo-acetat upotrebljava se za pripremu drugih olovnih soli, kao sredstvo za nagrizanje, zatim prilikom bojenja pamuka, prevlačenja metala olovom, u proizvodnji firnisa i sl. Otopina olov-

-acetata poznati je analitički reagens za sumporovodik s kojim daje crni talog ili se tamno oboji od stvorenog olovo-sulfida.

**Olovo(II)-nitrat**,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , kristalizira u bijelim kubičnim ili monoklinskim kristalima. U vodi je vrlo dobro toplijiv, a dodatkom natrij-hidroksida talože se slabo topljivi bazični nitrati olova. Lako se priprema otapanjem metalnog olova, olovo(II)-oksida ili olovo-karbonata u razrijeđenoj nitratnoj kiselini. Olovo-nitrat pospješuje gorenje u dodiru s organskim tvarima, pa se upotrebljava u pirotehnici kao dodatak zapaljivim i eksplozivnim smjesama, npr. u proizvodnji šibica. Osim toga, služi kao oksidans i sredstvo za nagrizanje u tekstilnoj industriji.

**Olovo(II)-oksid**, olovo-monoksid, olovna gleđa,  $\text{PbO}$ , najvažniji je spoj olova. Pojavljuje se u dvije enantiotropne modifikacije: tetragonski crvenkasti kristali ( $\alpha\text{-PbO}$ , litargit) stabilni na sobnoj temperaturi i žuti kristali ( $\beta\text{-PbO}$ , masikot) stabilni na povisjenim temperaturama. Olovo(II)-oksid vrlo se slabo otapa u vodi, ali lako u kiselinama uz nastajanje pripadnih olovnih soli. U razrijeđenim lužinama otapa se vrlo teško, dok se u koncentriranoj otopini natrij-hidroksida otapa uz nastajanje plumbat(II)-iona,  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  i  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ . Olovo(II)-oksid dobiva se oksidacijom metalnog olova zrakom. Pri tom se u praksi primjenjuje nekoliko metoda, koje se razlikuju po formi i stanju metalnog olova koje se uvodi u proces i po radnim uvjetima, pa se tako i dobije produkt različitih karakteristika. Većinom se olovo oksidira u pećima na temperaturama  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ , a fino raspršeni olovo(II)-oksid pripravlja se oksidacijom praškastog olova izravno u plamenu. Dobiveni olovo(II)-oksid treba brzo hladiti na temperaturu nižu od  $300^\circ\text{C}$  da se izbjegne stvaranje minija. Olovo(II)-oksid najviše se upotrebljava kao aktivni materijal u olovnim akumulatorima. Velike količine troše se i za pripremu otopine natrij-plumbata koja se upotrebljava za uklanjanje sumpora iz benzina. Olovo(II)-oksid služi nadalje u proizvodnji stakla, glazura i emajla te drugih olovnih spojeva.

**Olovo(IV)-oksid**, olovo-dioksid, tamnosmeđi ili crni kristalni prah. Karakteristično je da sadrži manje kisika no što odgovara stehiometrijskom odnosu na temelju formule  $\text{PbO}_2$ . U vodi je praktički netopljiv, vrlo se slabo topi u koncentriranoj nitratnoj i sulfatnoj kiselini, a dobro u koncentriranim alkalijskim lužinama. Olovo(IV)-oksid već na temperaturi  $200^\circ\text{C}$  otpušta kisik i prelazi u  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , a daljim zagrijavanjem konično u  $\text{PbO}$ . Zbog toga djeluje kao snažan oksidans i mnoge se tvari u kontaktu s njim lako zapale. U kiselim otopinama olovo(IV)-oksid takođe je snažno oksidacijsko sredstvo (standardni elektrodni potencijal  $1,46\text{ V}$ ). Kloridnu kiselinsku oksidira u klor, soli mangana u permanganat, a klorate u perklorate. Olovo(IV)-oksid može se dobiti na više načina: oksidacijom alkalinskih otopina olovnih soli hipokloritom, elektrolitičkom oksidacijom slabo kiselih otopina soli olova(II) i oksidacijom minija nitratnom kiselinom. Olovo(IV)-oksid upotrebljava se kao oksidans u kemijskoj industriji, napose u proizvodnji boja, zatim kao sredstvo za nagrizanje u tekstilnoj industriji, kao analitički reagens, u industriji šibica i eksploziva, u proizvodnji elektroda, kao dodatak u proizvodnji nekih polimera itd. Olovo(IV)-oksid nastaje na pozitivnom polu prilikom punjenja olovnog akumulatora i kao aktivna masa sudjeluje u elektrodnim reakcijama.

**Olovo(II)-ortoplumbat(IV)**,  $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$ . Trgovački mu je naziv minij, a njegova se formula često piše u obliku oksida  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Obično je to narančastocrveni amorfni prah, a može kristalizirati i u obliku tetragonskih listića. Netopljiv je u vodi, a lako se otapa u razrijeđenim mineralnim kiselinama uz nastajanje olovo(IV)-oksida. Zagrijavanjem na temperaturu višu od  $550^\circ\text{C}$  otpušta kisik i prelazi u olovo(II)-oksid. Minij se tehnički dobiva pažljivim zagrijavanjem olovo(II)-oksida u struji zraka na temperaturi  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ . Trgovinski minij uvek sadrži manje količine olovo(II)-oksida. Minij se najviše upotrebljava kao obojeni pigment. O stupnju oksidacije i o veličini njegovih čestica ovisi boja koja se mijenja od narančastocrvene do crvene boje poput cigle. Kao boja u suspenziji s lanenim uljem, minij se odlikuje izrazitim antikorozivnim svoj-

stvom i dobrom moći pokrivanja, pa se mnogo upotrebljava za bojenje i zaštitu od korozije mnogih željeznih i čeličnih predmeta i konstrukcija. Njegovo antikorozivno djelovanje temelji se vjerojatno na sposobnosti oksidacije i stvaranju zaštitnog sloja. Minij se također upotrebljava u pripravi kitova i emajla, u industriji stakla i keramike, kao pigment za gumu, u proizvodnji akumulatora itd.

**Olovo(II)-sulfid**,  $\text{PbS}$ , pojavljuje se u prirodi u rudama kao mineral galenit (olovni sjajnik), što je glavni izvor za dobivanje olova. Često se nalazi zajedno s drugim sulfidnim mineralima kao što su pirit  $\text{FeS}_2$ , sfalerit  $\text{ZnS}$  i halkopirit  $\text{CuFeS}_2$ . Olovo-sulfid je crni prah gustoće  $7,5\text{ g/cm}^3$ , u vodi praktički netopljiv. U vodenim otopinama nastaje kao crni talog dodatkom sulfid-iona topljivim olovnim solima. Kako je od svih olovnih soli najmanje topljiv, to u prisutnosti sulfid-iona sve druge olovne soli prelaze u olovo-sulfid. Razrijeđene neoksidirajuće mineralne kiseline takođe ne otapaju olovo-sulfid, ali se on dobro otapa u nitratnoj kiselini uz raspadanje na sumpor i olovo-nitrat. Zagrijavanjem na zraku olovo-sulfid oksidira se u olovo-sulfat i olovo-oksid uz razvijanje sumpor-dioksida. Olovo-sulfid može se pripraviti zagrijavanjem olova u prostoru ispunjenom sumpornim parama ili taloženjem iz otopina olovnih soli pomoću sumporovodika. Osim što se iz olovnih ruda bogatih olovo-sulfidom industrijski proizvodi olovo, čisti olovo-sulfid upotrebljava se u proizvodnji poluvodiča i fotoelektričnih celija te u keramičkoj industriji.

**Olovo(II)-sulfat**,  $\text{PbSO}_4$ , pojavljuje se u prirodi kao mineral anglezit. To je bijeli romboedarski kristalni prah s gustoćom  $6,1\text{--}6,4\text{ g/cm}^3$ . Tali se na temperaturi višoj od  $1100^\circ\text{C}$  uz razvijanje sumpor(VI)-oksida. U vodi je skoro netopljiv; u jednoj litri vode otapa se na  $18^\circ\text{C}$  svega  $38\text{ mg PbSO}_4$ . Lakše se otapa u koncentriranoj sulfatnoj kiselini i u otopinama amonij-acetata i amonij-tartarata. Olovo-sulfat može se pripraviti kao bijeli talog dodavanjem razrijeđene sulfatne kiseline ili otopina sulfata u vodene otopine topljivih olovnih soli (olovo-nitrita ili olovo-acetata). Olovo-sulfat upotrebljava se kao punilo i kao bijeli pigment u pripravi uljenih boja i lakova postojanih prema zraku i svjetlu, ali sa slabijom pokrivnom moći od olovnog bjelila.

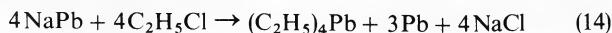
Tehničku važnost imaju i *bazični olovo-sulfati*. Bazični olovo-sulfat s formulom  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  potpuno je stabilan do  $150^\circ\text{C}$ , a raspada se na  $400^\circ\text{C}$ . Pripravlja se djelovanjem sulfatne kiseline na razmulfreni olovo-oksid. Poznat je i bazični olovo-sulfat  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ , koji nastaje zagrijavanjem olovo-oksida i olovo-sulfata na temperaturi  $600^\circ\text{C}$ . Bazični olovo-sulfati upotrebljavaju se u velikim količinama za poboljšanje toplinske postojanosti vinilnih smola.

**Bazični olovo(II)-karbonat**, olovno bjelilo,  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ , nastaje taloženjem iz vrućih otopina olovnih soli alkalijskim karbonatom kao bijeli kristalni prah gustoće oko  $6,5\text{ g/cm}^3$ . Za tehničku proizvodnju olovnog bjelila u upotrebi su različiti postupci. Prema starom, tzv. holandskom postupku tanke spirale olovnog lima stave se u zemljane lonce s razrijeđenom acetatnom kiselinom. Na lonce se najčešće nanosi sloj trule hrastove kore ili drugih otpadnih tvari koje trunu. Fermentacijom se razvija ugljik(IV)-oksid i toplina što uzrokuje isparivanje acetatne kiseline. Reakcijom olova s kiselinom nastaje olovo-acetat, a ugljik(IV)-oksid prodire kroz rupičaste otvore na poklopca lonaca i reagira s olovo-acetatom stvarajući bazični olovo-karbonat. Nakon tri do četiri mjeseca olovne spirale najvećim su dijelom pretvorene u rahli bazični karbonat koji se skida i mrvi pod vodom u fini prah, a zatim filtracijom odjeljuje od krupnih čestica i neporeagiralog olova. Mnogo je brži suvremeni industrijski postupak prema kojem se fino razdijeljeno olovo, olovo(II)-oksid ili njihova smjesa suspendira u vodi uz dodatak acetatne kiseline, a kroz suspenziju se provodi ugljik(IV)-oksid. Može se raditi i tako da se u zatvorenim prostorijama olovne ploče izlože djelovanju ugljik(IV)-oksida, vlažnog zraka i para acetatne kiseline. Olovno bjelilo upotrebljava se kao pigment za pripravu bijele uljene boje, koja obično sadrži 92% bazičnog olovo-karbonata i 8% lanenog ulja. Ta je boja vrlo cijenjena jer od svih bijelih

boja ima najljepši sjaj i vrlo dobru sposobnost prijanjanja i pokrivanja. Međutim, nedostatak joj je što je otrovna i što djelovanjem sumporovodika s vremenom potamni stvarajući olovo-sulfid.

**Olovo(II)-kromat**,  $PbCrO_4$ , svijetložuti kristalni prah, netopljiv je u vodi, a otapa se u kiselinama i lužinama. Olovo-kromat se upotrebljava kao pigment za pripravu boja. Ima vrlo dobru moć pokrivanja i jedna je od najkvalitetnijih žutih boja. Proizvodi se u velikim količinama kontinuiranim taloženjem iz otopina olovnih soli (acetata ili nitrata) i natrij-kromata uz kontroliranu temperaturu i koncentraciju reaktanata. Produkt svjetlike boje može se dobiti dodatkom natrij-sulfata reakcijskoj smjesi. Tada koprecipitira bijeli olovo-sulfat koji, osim što razrjeđuje boju, veoma povećava otpornost prema tamnjjenju.

**Tetraetilolovo**,  $(C_2H_5)_4Pb$ , bezbojna uljasta tekućina gustoće  $1,65 \text{ g/cm}^3$ , gotovo netopljiva u vodi, lako se miješa s organskim otapalima. Na povišenoj temperaturi brzo se raspada i sa zrakom stvara eksplozivnu smjesu. Razrijeđene mineralne kiseline reagiraju s tetraetilolovom dajući etilolne soli, npr.  $Pb(C_2H_5)_3NO_3$ . Halogeni elementi također reagiraju s tetraetilolovom uz stvaranje olovnih halogenida. Tetraetilolovo proizvodi se tehnički iz etilklorida i slitine olova s natrijem prema reakciji



U procesu proizvodnje najprije se pripeđuje slitina olova s natrijem u masenom omjeru  $\text{Pb:Na} = 90:10$ . Slitina se prenese u autoklav i dodaje etilklorid u obrocima nekoliko sati uz održavanje temperature  $60\text{--}80^\circ\text{C}$ . Nakon posljednjeg dodanog obroka etilklorida reakcija se odvija još  $30\text{--}60$  minuta, a zatim se tetraetilolovo odijeli od reakcijske smjese destilacijom pomoću vodene pare. Tragovi metala, koje je olovo sadržavalo na početku procesa, pojavljuju se u konačnom produktu kao organometalni spojevi. Ta onečišćenja treba ukloniti, jer se u protivnom izlučuju kao ljepljivi talozi, lako zapaljivi i vrlo reaktivni u dodiru sa zrakom. Uklanjuju se ispiranjem destiliranog tetraetilolova vodenim otopinama oksidansu manje koncentracije (npr. natrij-dikromat, natrij-klorit, vodik-peroksid). Pročišćeno tetraetilovo konačno se ispire vodom i po potrebi odijeli od taloga. Kao sporedni proizvodi u tom postupku nastaju etan, etilen i butan. Tetraetilolovo vrlo je važan spoj olova, koji se upotrebljava kao antidentalator u radu motora s unutrašnjim izgaranjem. Dodano benzingu već i u malim količinama ono povećava oktanski broj, smanjuje detonacije prilikom izgaranja goriva u cilindru (tzv. lupanje motora) i općenito poboljšava rad motora. Od 1922. godine, kad su takva njegova povoljna svojstva otkrivena, upotrebljava se tetraetilolovo u te svrhe u goleminim količinama. Do 1958. godine bio je to jedini poznati antidentalator, no danas se, već prema vrsti motora i benzina, upotrebljava i tetrametilovo ili smjesa tetraetilolova i tetrametilolova. Kao i ostali olovni spojevi, i tetraetilolovo je otrovno. Kako se ono s ispušnim plinovima motora s unutrašnjim izgaranjem ispušta u atmosferu, to je tetraetilolovo veliki onečišćivač okoliša i u posljednje se vrijeme njegova upotreba nastoji sve više ograničiti.

### PROIZVODNJA I POTROŠNJA OLOVA U SVIJETU I U JUGOSLAVIJI

Proizvodnja olova u svijetu razvijala se vrlo brzo. Godine 1860. svjetska proizvodnja olova iznosila je 200000 t, a Njemačka je sa 30000 t bila najveći proizvođač. Već godine 1887. proizvedeno je 500000 t olova, a najveći proizvođač postale su SAD sa 125000 t. U početku našeg stoljeća proizvodnja je iznosila skoro 900000 t, da bi početkom 1914. godine bila 1140000 t, a pred svjetsku krizu 1929. godine 1760000 t. Najveći proizvođači bili su tada SAD sa 660000 t, Meksiko sa 240000 t, Australija sa 180000 t, Kanada sa 140000 t i Njemačka sa 110000 t. Do godine 1931. opala je proizvodnja na razinu prije prvog svjetskog rata, a u godini 1942. postignut je drugi proizvodni maksimum sa 1880000 t, da bi se

1945. godine proizvodnja opet smanjila na 1180000 t. Poslijе rata proizvodnja brzo raste. Godine 1980. proizvedeno je u svijetu 3343000 t sirovog olova iz ruda. Veći dio tog olova se rafinira, pa je ukupna količina rafiniranog olova, uključujući i olovo iz sekundarnih sirovina, iznosila te godine 5430000 t.

U prvoj četvrtini našeg stoljeća proizvodnja olova bila je na prvom mjestu među neželjevinama metalima. Tek 1929. godine proizvedeno je u svijetu više bakra nego olova, da bi kasnije i proizvodnja cinka (1937. godine) i aluminija (1951. godine) nadmašile proizvodnju olova. Tako je danas olovo među proizvedenim neželjevinama metalima tek na četvrtom mjestu. Jedan od razloga takvu zaostajanju u proizvodnji olova jest njegova otrovnost. Već u prvim desetljećima našeg stoljeća bila je u razvijenim zemljama zabranjena upotreba olovnih spojeva kao pigmenata za pripravu naliča za ličenje unutrašnjosti prostorija. Upotrebom drugih, neotrovnih bijelih pigmenata, u prvom redu na osnovi spojeva cinka, a kasnije i titana, drastično se smanjila upotreba olovnog bjelila u pripravi naliča i za vanjsku upotrebu.

Razvoj tehnike i primjene novih, pogodnijih materijala potisnuo je primjenu olova u mnogim područjima. Tako se, npr., kabeli danas zaštićuju pretežno oblogom od plastičnih masa ili aluminija, a iz tih se materijala izrađuju i mnoge cijevi i vodovi koji su se ranije izradivali od olova. U tiskarstvu se slaganje teksta olovnim slovima sve više zamjenjuje suvremenim fotoslogom. Očekuje se da će potrošnja olova za proizvodnju tetraetilolova kao antidentalatora za motore s unutrašnjim izgaranjem uskoro stagnirati, ako ne i opasti u skladu s nastojanjem da se smanji onečišćenje okoliša i da se upotreba takvih otrovnih onečišćivača svede na minimum. Međutim, svjetska proizvodnja olovnih ruda i rafiniranog olova i dalje uglavnom stalno raste (tabl. 2). Najviše se olova svakako troši u proizvodnji tetraetilova i akumulatora, a olovne slitine ostaju i dalje vrlo važan tehnički materijal. U svijetu je 1970. godine proizvedeno 165900 t, 1975. godine 145000 t, a 1978. godine 136000 t olovnih slitina.

Tablica 2  
SVJETSKA PROIZVODNJA SIROVOG OLOVA  
(u tisućama tona)

Područje	Godina		
	1970.	1975.	1980.
Belgija i Luksemburg	68	52	76
Bugarska	93	102	105
Francuska	120	102	127
Jugoslavija	112	140	125
SR Njemačka	212	201	191
Poljska	42	56	60
SSSR	500	570	640
Španjolska	71	74	83
Velika Britanija	140	118	113
Japan	179	152	175
Kina	100	115	145
NR Koreja	52	76	60
Kanada	186	171	163
Meksiko	175	154	140
SAD	615	579	549
Brazil	20	38	45
Peru	72	71	82
Australija	180	160	200
<i>svijet, ukupno</i>	3267	3182	3343

Statistički podaci o preradbi sekundarnih sirovina postoje samo za razvijene zapadne zemlje. U njima je 1978. godine skoro 42% proizvedenog olova dobiveno od sekundarnih sirovina.

Cijena jedne tone olova u 1980. godini bila je na londonskoj burzi oko 400 funti.

U svjetskoj proizvodnji olova Jugoslavija zauzima istaknuto mjesto i njeni je proizvodnja uglavnom također u stalnom porastu (tabl. 3). Pregled proizvodnje olovne rude, rudnog koncentrata, sirovog i rafiniranog olova i njegovih slitina prema pojedinim republikama i pokrajinama pokazuje tabl. 4. U 1978. godini prerađeno je 3135 t olova u valjani lim (deb-

Tablica 3  
PROIZVODNJA OLOVNO-CINKOVE RUDE, RUDNOG KONCENTRATA, SIROVOG I RAFINIRANOG OLOVA U JUGOSLAVIJI  
(u tisućama tona)

Proizvod	Godina									
	1950.	1960.	1970.	1974.	1975.	1976.	1977.	1978.	1979.	1980.
Olovno-cinkova ruda	1187	1920	3113	3379	3606	3806	4161	4078	4155	4284
Koncentrat	117	156				169	163	169		
Sirovo olovo	64	100	112	118	140	140	145	140	134	125
Rafinirano olovo	57	89	97	114	126	111	130	117	111	102

Tablica 4  
PREGLED PROIZVODNJE OLOVA PREMA REPUBLIKAMA  
(u tisućama tona)\*

Republika ili pokrajina	Godina	Olovno-cinkova ruda	Rudni koncentrat	Sirovo olovo	Rafinirano olovo	Olovne slitine
SR Bosna i Hercegovina	1960. 1970. 1979.	233 (1) 271 (1)	10,3 (1) 8,8 (1)			6,9 (2)
SR Crna Gora	1960. 1970. 1979.	123 (1) 170 (1) 330 (2)	5,4 (1) 2,4 (1) 3,8 (2)			
SR Makedonija	1960. 1970. 1979.	231 (1) 576 (1) 948 (2)	20,3 (1) 38,5 (1) 57,4 (2)	23,0 (1)	18,0 (1)	3,3 (1)
SR Slovenija	1960. 1970. 1979.	470 (1) 386 (1) 238 (1)	20,9 (1) 12,7 (1) 4,3 (1)	18,1 (1) 24,8 (1) 27,2 (1)	14,9 (1) 20,7 (1) 23,5 (1)	15,1 (1)
SR Srbija (ukupno)	1960. 1970. 1979.	1096 (8) 1748 (6) 2368 (9)	70,6 (5) 92,1 (5) 94,6 (7)			
SAP Kosovo	1960. 1970. 1979.	839 (5) 1440 (3) 1824 (5)	62,2 (2) 80,4 (2) 77,1 (3)	81,6 (1) 87,4 (1) 83,4 (1)	74,3 (1) 76,7 (1) 69,5 (1)	16,8 (1)

\* U zagradama je broj proizvođača

ljine 4 mm), 364 t u vučene proizvode i slitine, 7559 t u prešane cijevi, 926 t u sačmu i 5851 t u ostale prešane olovne proizvode. Prema statističkim podacima iste je godine proizvedeno 2980 t olovo-kromata, 2502 t minija i 55 t olovo-acetata. Iz Jugoslavije je 1980. godine izvezeno ukupno 29041 t olova i olovnih proizvoda, od toga 13998 t u SSSR, 9929 t u Čehoslovačku, 2216 t u Austriju, 916 t u Italiju i 1982 t u ostale zemlje.

Proizvođači olova u Jugoslaviji jesu rudničko-talionički kompleksi u Mežici, u Zvečanu (Trepča) i talionica u Titovom Velesu. U sklopu rudnika Mežica u Sloveniji nalazi se talionica olova u Žerjavu, koja se sastoji od četvrtaste visoke peći, koja je 1982. godine zamjenila okruglu, zatim od dviju bubenjastih plamenih peći, Dwight-Lloydove trake za sinteriranje s površinom  $12 \text{ m}^2$  te od postrojenja za rafinaciju. Maksimalan godišnji kapacitet talionice iznosi oko 25 000 t olova.

U Zvečanu, unutar proizvodnog pogona Trepča na Kosovu, koncentrati se aglomeracijski prže na velikim Dwight-Lloydovim trakama površine  $80 \text{ m}^2$  i sinter se prerađuje u 3 visoke peći, od kojih su dvije novijeg tipa. Provode se i svi posupci rafinacije olova.

Sredinom sedamdesetih godina našeg stoljeća izgrađena je u Titovom Velesu talionica cinka i olova po postupku Imperial Smelting.

LIT.: W. Hofmann, Blei und Bleilegerungen. Springer-Verlag, Berlin 1962. — E. Wiberg, Anorganska kemijska. Školska knjiga, Zagreb 1967. — K. Winnacker, L. Küchler, Chemische Technologie, Band 6, Metallurgie. Carl Hauser Verlag, München 1973. — Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 8. Verlag Chemie, Weinheim 1974. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemijska. Školska knjiga, Zagreb 1978. — A. Paulin, Kovinarstvo. Fakulteta za naravoslovje in tehniku, Ljubljana 1980.

I. Murati, A. Paulin

**OPEKA**, umjetni građevni element koji služi za zidanje zidova i stupova (u prošlosti i svodova) te za popločivanje. Proizvodi se formiranjem sušenjem i pečenjem (katkad samo sušenjem, to je tzv. čerpič) smjese glinenog materijala, pjeska i vode. Najčešće je paralelepipednog oblika, a razlikuje se prema vrsti materijala, obliku i namjeni (v. *Keramika*, TE 7, str. 68).

Opeka je uz drvo i kamen jedan od najstarijih i najčešćih građevnih materijala, a njena je upotreba i danas velika. Proizvodnja i upotreba opeke poznata je još u →IV tisućljeću u Mezopotamiji, gdje su najstarije sumerske i asirske građevine građene opekom ( $33 \times 33 \times 7,6 \text{ cm}$  s ispuštenom površinom vanjske plohe) vezanima blatom ili bitumenom. U Egiptu su prve građevine od opeke; sačuvano je više palača i grobnica građenih opekom iz vremena starih dinastija u ← III tisućljeću. Opeke su bile šire, često nepečene, a imale su označku vladajućeg faraona. Kasnije je kamen istisnuo opeku. Grči su opeku sušenom na suncu gradili utvrđenja. I Rimljani grade utvrđenja od opeke, a Vitruvije (← I st.) opisuje gradnju opekom i daje opširne upute za njihovo proizvodnju. U I st. Rimljani su već proizvodili opeku u posebnim pećima, a dimenzije opeka i njihova priprema bili su propisani. Rimska se opeka upotrebljavača sama ili armirana komadima sadre i slojevima, a često su se ugradivali naizmjenično slojevi opeke i kamena. Takvo se zidanje i upotreba opeke produžuje duboko u srednji vijek. Na površini zida opeka je imala često dekorativnu funkciju (za izvedbu ornamenta, bojenje površina, dodavanje terakoti), osobito u bizantskom graditeljstvu (Ravenna, Solun i dr.). U Bizantu, Italiji i Španjolskoj nastavlja se tradicija gradnje opekom u ranom srednjem vijeku, dok se u Evropi nakon pada Rimskog Carstva opeka gotovo zaboravlja. Tek se u XII st. obnavlja proizvodnja opeke pod utjecajem lombardijskih graditelja. U doba gotike, osobito u sjevernoj Njemačkoj i Poljskoj, opeka potpuno zamjenjuje kamen, pa se opekom izvode mnogi konstrukcijski elementi (stupovi, svodovi, rebra, lukovi, konfrahori itd.). U sjevernoj Evropi češće se upotrebljava grimizna crvenosmeđa i zelenosmeđa dva puta pečena opeka (prepeka). Takva izrada i upotreba opeke došla je preko flamanskih graditelja u Englesku u XIV st. U našim krajevima opeka se upotrebljava kroz cijeli srednji vijek, a veći razvoj opekarstva počinje od XVI stoljeća.

Upotreba opeke dominira u evropskom graditeljstvu sve do XX stoljeća, a u XIX st. (romantizam, historicizam) često opeka ima i dekorativnu funkciju. U Njemačkoj i Nizozemskoj opeka je čest element i u arhitekturi najnovijeg vremena. U suvremenom graditeljstvu ona je još uvijek važan građevni materijal.

Dugo se vremena opeka izradivala ručno. Prvi stroj za proizvodnju opeka izrađen je u Engleskoj (J. Etherington, 1619). U posljednjih je pedesetak godina proizvodnja opeke u svijetu u stalnom porastu.

**Sirovina za izradbu opeke.** Glina je sirovina za izradbu opeke. Gline su sedimenti nastali raspadanjem magmatskih stijena djelovanjem atmosferskih utjecaja (površinsko trošenje litosfere, alumosilikata). Njihov je kemijski sastav komplikiran; sastoje se od sitnih čestica alumosilikata (kaolina) i različitih primjesa (kremera, spojeva željeza, kalcija i drugih elemenata, humusa i organske tvari). Tvrdota je gline oko 1 (po Mohsu), a gustoća 1,9. Čiste su gline bijele ili sivkaste, a nečiste žute (od limonita), crvene (od hematita), zelene (od glaukonita), tamnosive ili crne (od organskih tvari). Vlažna je gлина plastična i gotovo nepropusna za vodu. Vlažne gline su plastične zbog koloidnog stanja mineralnih sastojaka. Čiste gline bez primjesa nazivaju se masnim glinama i vrlo su plastične, a vlažne gline s mnogo primjesa nazivaju se posnim glinama. Prema postanku gline su sedimentne (nastale na mjestu raspadanja minerala, tada obično nisu uslojene) i transportirane (nastale transportom, tada su slojevite). Gline su to kompaktne što sadrže manje vlage. Suhe gline su škriljaste (škriljaste gline ili glineni škriljavci), a transportirane gline mogu biti morskog, jezerskog, riječnog, potocnog, pećinskog, eolnog i glacijalnog porijekla. Gline se sastoje od vrlo sitnih kristalastih čestica veličine ~0,001 mm. Od svih sedimentnih stijena na Zemlji 70% su glinena tla i glinene stijene. Mineralni sastav gline određuje se optičkim, termičkim, rendgenskim, elektromikroskopskim i fizikalno-kemijским ispitivanjima.

Gline se mogu svrstati u četiri grupe prema karakterističnim mineralima: kaolinitu, montmorilonitu, sepiolitu i ilitu.

**Kaolinitne gline** sadrže mineral kaolinit,  $(\text{OH})_4\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)$ , koji je nastao trošenjem glinenca. Takve gline uglavnom se upotrebljavaju za proizvodnju vatrostalnih materijala.

**Montmorilonitne gline** sadrže mineral montmorilonit koji je nastao atmosferskim djelovanjem u alkalnim tlima. Takve gline bubre u vlažnim uvjetima. Vrlo su osjetljive prilikom sušenja, što stvara teškoće u proizvodnji.

**Vlaknaste gline** sadrže mineral sepiolit, a nastale su od bažičnih eruptiva. Takve su gline rijetke.

**Ilitne gline** vrlo su raširene, a sadrže mineral ilit koji nastaje od muskovita, trošenjem glinenca zbog atmosferskih