

# Suvremeni postupci dobivanja olova

---

**Džomba, Vlado**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:077374>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-04**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Vlado Džomba

**ZAVRŠNI RAD**

Sisak, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Vlado Džomba

## **SUVREMENI POSTUPCI DOBIVANJA OLOVA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj:

doc. dr. sc. Natalija Dolić

Članovi ispitnog povjerenstva:

red. prof. dr. sc. Ankica Rađenović – predsjednik

doc. dr. sc. Natalija Dolić - član

doc. dr. sc. Ljerka Slokar - član

doc. dr. sc. Zdenka Zovko Brodarac - zamjenski član

Sisak, rujan 2015.

## SAŽETAK

Zbog činjenice da olovo i njegovi spojevi te brojni prateći metali koji dolaze s njim, predstavljaju velik problem vezan za zaštitu okoliša, provode se brojna istraživanja kako bi se postigla modernizacija postojećih konvencionalnih tehnologija (visoka peć/sinter uređaj) za proizvodnju olova i na taj način smanjio štetan utjecaj na okolinu.

Stoga ovaj rad opisuje postupke dobivanja olova iz primarnih i sekundarnih sirovina (baterijski otpad i drugi olovnonosni materijali) uz nisku emisiju štetnih plinova - procesi direktnog taljenja. Među njima najrazvijenije postupke predstavljaju Kivcet i QSL koji su dobro afirmirani i razvijeni postupci, ekonomski i osobito ekološki su održive tehnologije. Ausmelt/ISA tehnologija kao i Boliden TBRC nude mnoge dodatne alternative za proizvodnju olova u ekonomskom pogledu te su također u skladu s ekološkim zahtjevima.

***Cljučne riječi:*** dobivanje olova, postupci direktnog taljenja olova, Kivcet, QSL, Ausmelt/ISA, Boliden TBRC

## CONTEMPORARY PROCESSES FOR LEAD OBTAINING

### SUMMARY

By the fact that lead and its compounds and numerous accompanying metals that come with it, represent a major problem related to environmental protection, numerous studies are carried out to achieve the modernization of existing conventional technologies (blast furnace/sinter machine) for lead production and in that way to reduce harmful impact on the environment.

Therefore, this work describes lead obtaining processes from primary and secondary raw materials (scrap batteries and other lead-bearing materials) with low emission of harmful gases - direct smelting processes. Among them, the most developed ones are Kivcet and QSL processes, which are well affirmed and advanced processes, economically and especially environmentally sustainable technologies. Ausmelt/ISA technology and Boliden TBRC offer many more alternatives for the production of lead in economic terms and also comply with environmental requirements.

***Key words:*** lead obtaining, processes of direct smelting of lead, Kivcet, QSL, Ausmelt/ISA, Boliden TBRC

### ***Zahvala***

*Zahvaljujem se voditeljici doc. dr. sc. Nataliji Dolić na velikoj pomoći pri izradi ovog rada kao i na uloženom vremenu u kojem mi je nesebično prenosila znanje.*

## **SADRŽAJ**

<b>1 UVOD</b>	1
<b>2 POVIJEST, RUDE I REZERVE OLOVA</b>	2
<b>3 POSTUPCI I NAČINI PROIZVODNJE OLOVA</b>	4
<b>3. 1 PROIZVODNJA OLOVA IZ SEKUNDARNIH SIROVINA</b>	4
<b>3. 2 PROIZVODNJA OLOVA IZ PRIMARNIH SIROVINA</b>	6
<b>3. 3 POSTUPCI TALJENJA</b>	7
<b>3. 4 POSTUPCI DIREKTOG TALJENJA</b>	9
3. 4. 1 Termodinamička analiza direktnog taljenja olovnih koncentrata	10
3. 4. 2 Mehanizam direktnog taljenja olovnih koncentrata	11
3. 4. 3 Kivcet postupak	13
3. 4. 4 Ausmelt/ISA postupak	17
3. 4. 5 Boliden TBRC postupak ili Boliden - Kaldo postupak	19
3. 4. 6 QSL postupak	20
3. 4. 7 Taljenje olova u elektropeći	22
<b>3. 5 OSTALI POSTUPCI DIREKTOG TALJENJA</b>	22
<b>3. 6 RAFINACIJA</b>	23
3.6.1 Pirometalurška rafinacija	23
3.6.2 Elektrolitička rafinacija	24
<b>3. 7 EMISIJA I UTJECAJ NA PRIRODU</b>	25
<b>4 ZAKLJUČAK</b>	26
<b>5 LITERATURA</b>	27
<b>ŽIVOTOPIS</b>	30

## 1 UVOD

Posljednja istraživanja procesa taljenja olova govore da od 1987. godine dolazi do značajnije promjene u strukturi proizvodnje i primjene olova [1, 2]. Zbog tendencije smanjenja onečišćenja ljudske okoline i ekološke zabrinutosti, u nekim granama industrije došlo je do velikog preokreta u upotrebi olova. Također dolazi do rastuće potrebe za recikliranjem.

Olovo i njegovi spojevi otrovni su ako se unesu u organizam, a posebice olovo zbog svog kumulativnog efekta [3]. Kumulativni efekt se temelji na njegovom selektivnom i praktički ireverzibilnom zadržavanju u živčanim stanicama gdje utječe na bilancu energije, na prijenos živčanog impulsa i na strujanje iona natrija, kalija i kalcija. Znaci trovanja udisanjem para, dima ili prašine su umor, glavobolja, zatvor, bolovi u kostima i mišićima. Pri izlaganju većim koncentracijama olova dolazi do oštećenja gotovo svih organa i živčanog sustava što može dovesti do smrti [4]. Najveća dozvoljena koncentracija olova u industrijskim prostorijama iznosi  $0,15 \text{ mg/m}^3$  [3].

Ekološki zahtjevi za olovo ne prestaju rasti. Mnoge zajednice su još uvijek suočene izlaganju olova koje je nastalo prijašnjim aktivnostima talionica [4]. U razvijenim zemljama, svijest javnosti o utjecaju na zdravlje prilikom izlaganja olovu je u porastu, ali je samo nekolicina zemalja donijela zakonske odredbe koje se suočavaju s ovim problemom. Mnogi prateći metali u koncentratima olova (npr. arsen, antimon, cink, kadmij, sumpor i dr.) sličnih su osobina kao i olovo, što uzrokuje posebne probleme u zaštiti zraka i tla od zagađenja [5]. Kombinacijom novih ekoloških zahtjeva, zakonskih odredbi i povećanjem kapaciteta taljenja, nastoji se smanjiti korištenje primarnih sirovina za proizvodnju olova [2]. Proizvođači su prisiljeni koristiti šaržu u koju bi uključili što više sekundarnih sirovina za recikliranje.

Više od 75 % ukupnog kapaciteta još uvijek proizvodi olovo koristeći visoke peći i Dwight - Loydove sinter uređaje koji su uvedeni još na početku prošlog stoljeća [2]. Međutim, ovakvi postupci susreću se sa sve većim problemima u zadovoljavanju zahtjeva za očuvanjem okoliša i postizanjem zadovoljavajuće učinkovitosti. Stoga se takvi konvencionalni postupci sve više zamjenjuju novim postupcima direktnog i kontinuiranog taljenja. U kombinaciji sa značajnim promjenama u tržišnoj strukturi, kao i strožijim ekološkim zakonskim odredbama, ove nove moderne tehnološke inovacije, kao što su Kivcet, Ausmelt/ISA („Isasmelt“), QSL („Queneau - Schuhmann - Lurgi“) i Boliden TBRC („Top - Blown Rotary Converter“) tehnologija, postaju vodeći postupci u proizvodnji olova. Povećavanjem intenziteta metalurških reakcija i uvođenjem zraka obogaćenog kisikom ili čistog kisika, rezultiralo je većom uštedom energije i manjom cijenom proizvodnje te većom fleksibilnošću u pogledu sirovina i drugih dodataka. Usklađivanjem pojedinih dijelova postrojenja i samog procesa taljenja, praktički je postignuta proizvodnja bez otpada, s niskom emisijom plinova u okoliš te gotovo optimalnim iskorištenjem energije.

Ciljevi svih suvremenih postupaka jesu dobivanje sirovog olova u jednostavnijim, hermetički zatvorenim metalurškim agregatima za taljenje radi povećanja intenziteta procesa, iskorištenja topline egzotermnih reakcija, izdvajanja pratećeg cinka i bakra, boljeg iskorištenja sumpora te dobivanje komercijalnog rafiniranog olova, olovnih legura i drugih proizvoda pratećih metala [5, 6].

## 2 POVIJEST, RUDE I REZERVE OLOVA

Olovo, zajedno sa srebrom i zlatom spada u metale koje je čovjek počeo veoma rano koristiti za svoje potrebe [7, 8]. Njegovo dobivanje započinje 7 000 - 5 000 godina pr. Kr. u Egiptu, premda najstariji predmeti od olova, prema arheološkim nalazima, potječu negdje oko 3 500 godina pr. Kr. Značajna proizvodnja olova u srednjoj Europi vezana je za period srednjeg vijeka (Njemačka, Češka, Ugarska). Eksploatacija ruda olova porasla je nakon otkrića Amerike u 17. stoljeću, a naročito otkrićem ležišta olova bogatih srebrom. S tim u vezi treba istaknuti da je povećanje proizvodnje olova djelomično u vezi i s proizvodnjom nekih plemenitih i rijetkih metala, a prije svega srebra.

Olovo je srebrno - plav do modrikasto - siv sjajan metal, na svježem prerezu je vrlo sjajan, stajanjem na zraku potamni zbog stvaranja zaštitnoga sloja oksida i karbonata [9]. Olovo je mekano i teško (gustoća  $11\,350\text{ kg/m}^3$ ), niskog tališta ( $327,5\text{ }^\circ\text{C}$ ), a mehanički je slabo. U usporedbi s drugim metalima, olovo je slab vodič topline i elektriciteta.

Pronalazak olova u elementarnom stanju velika je rijetkost [10]. Kao većina metala, olovo se skoro uvijek pojavljuje u rudama, u kemijskim spojevima s drugim elementima, kao što su sumpor i kisik. Za proizvodnju olova, kao primarne sirovine uglavnom se koriste sulfidne rude koje sadrže galenit  $\text{PbS}$  s 86,6 % Pb [3, 6]. Iz galenitnih ruda dobiva se 95 % današnje količine proizvedenog olova. Od ostalih ruda s većim sadržajem olova ističu se ceruzit  $\text{PbCO}_3$  s 77,5 % Pb, anglezit  $\text{PbSO}_4$  s 68,3 % Pb i vulfenit  $\text{PbMoO}_4$  s 56,4 % Pb.

U Zemljinoj kori olovo je rjeđe prisutno od nikla ili volframa [3]. Sadržaj olova u Zemljinoj kori je 0,0016 % [11]. Rezerve olovnih ruda u svijetu iznose 89 milijuna tona. Najveće rezerve olovnih ruda nalaze se u Australiji (40 %), Kini (15 %) Rusiji (10 %), Peru (8,4 %), Meksiku (6 %) i SAD - u (5,6 %). Rezerve ovih zemalja predstavljaju 85 % ukupnih rezervi olova u svijetu (tablica 1).

**Tablica 1. Zemlje s najvećim rezervama olova u 2013. godini [11, 12]**

	Zemlja	Rezerve olova [ $10^6$ kg ]
1.	Australija	36 000
2.	Kina	14 000
3.	Rusija	9 200
4.	Peru	7 500
5.	Meksiko	5 600
6.	SAD	5 000
	<b>UKUPNO</b>	<b>89 000</b>

Zemlje s najvećom proizvodnjom olovne rude (tablica 2) ostale su gotovo ne promijenjene od 1970. godine [10]. To su Kina, Australija, SAD, Peru i Meksiko [11]. Proizvodnja olovnih koncentrata porasla je s 3,7 milijuna tona u 2007. godini na 5,3 milijuna tona u 2013. godini s prosječnom godišnjim stopom rasta od 6,6 %. Kina pridonosi s 53,8 % od ukupne proizvodnje olovnih koncentrata, a prati je Australija s 11,8 %.

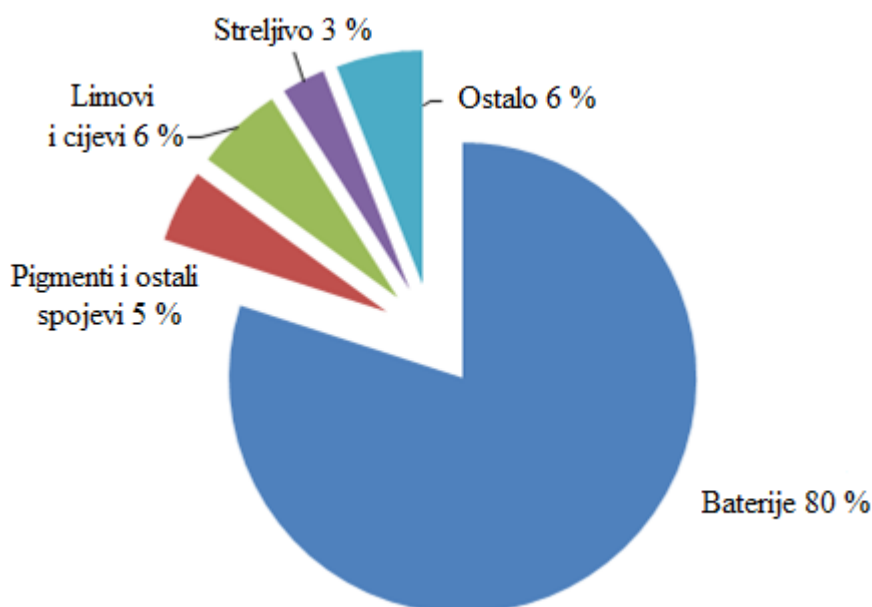


**Tablica 2. Zemlje s najvećom proizvodnjom olovne rude u 2013. godini [11 - 13]**

Zemlja		Proizvodnja olovnih ruda [ 10 <sup>6</sup> kg ]
1.	Kina	3 000
2.	Australija	690
3.	SAD	340
4.	Peru	250
5.	Meksiko	220
<b>UKUPNO</b>		<b>5 400</b>

Potrošnja olova također pokazuje prosječan godišnji rast od oko 3 % godišnje u periodu 2007. - 2013. godine [15]. U 2013. godini Kina je bila najveći potrošač olova s oko 44,5 % ukupne potrošnje u svijetu.

Potrošnja olova u pojedinim industrijskim granama se promijenila tijekom vremena te sada 80 % ukupne potrošnje odlazi na proizvodnju baterija (slika 1) [14, 15]. Iako se potrošnja olova znatno smanjila u naftnoj industriji, izradi vodovodnih cijevi i za postupke lemljenja, olovo se često koristi za izradu tankova u kojima se pohranjuju agresivne tekućine i za izradu zaštitnih obloga protiv X i gama zračenja. Osim toga olovo se koristi i u industriji boja i papira, gume, keramike, stakla, pigmentata, u proizvodnji streljiva, za oblaganje kablova te za proizvodnju cijevi i limova.



**Slika 1. Industrijska primjena olova [15]**

### **3 POSTUPCI I NAČINI PROIZVODNJE OLOVA**

Olovo se proizvodi uglavnom pirometalurškim postupcima koji zahtijevaju korištenje različitih peći za taljenje [16]. Ovisno o vrsti sirovina koje se koriste, načini proizvodnje olova mogu se podijeliti na proizvodnju iz primarnih, odnosno sekundarnih sirovina. Proizvodnja olova iz primarnih sirovina fokusirana je na pretvorbu olovnih ruda i olovnih koncentrata, kompleksnih sekundarnih sirovina i često dijelova iskorištenih olovnih baterija u sirove, ne obrađene olovne poluge koje zahtijevaju daljnju rafinaciju. Proizvodnja olova iz sekundarnih sirovina fokusirana je na recikliranje iskorištenih olovnih baterija, ali se mogu koristiti i neke druge sirovine.

Hidrometalurški procesi za proizvodnju olova (koji uključuju i postupke elektrolitičke rafinacije) su alternativni pristup proizvodnji i rafinaciji metalnog olova [10]. U ovim postupcima, u odnosu na konvencionalne procese taljenja, ne nastaje olovna prašina niti štetni plinovi koji sadrže sumpor (iako u modernim postrojenjima sustavi za kontrolu zagađenja mogu smanjiti štetne emisije do vrlo niskih vrijednosti). Hidrometalurškim postupcima uvijek nastaju otpadne otopine bogate mineralnim solima, koje se mogu smatrati pogodnim resursom za preradu i obogaćivanje tih minerala ili kao problematičan otpad. Hidrometalurški postupci su priznati u industriji kao ekološki mnogo prihvatljivije rješenje od pirometalurških postupaka te mogu postati veoma važni u budućnosti. Za usporedbu, bakar se nastoji što više proizvoditi i rafinirati hidrometalurškim postupcima u odnosu na pirometalurške.

Princip rada svih ovakvih postupaka temelji se na otapanju anoda nečistog olova u elektrolitu i taloženju čistog olova na katodu [10]. Međutim, ovaj alternativni pristup nije ekonomičan za proizvodnju olova iz primarnih sirovina, osim u rijetkim slučajevima kada postoji jeftin izvor električne energije. Elektrolitički postupci se nekada primjenjuju naknadno u rafinaciji olova za uklanjanje relativno malih količina metalnih nečistoća, kao što je opisano kasnije u poglavlju 3. 6. 2.

#### **3. 1 PROIZVODNJA OLOVA IZ SEKUNDARNIH SIROVINA**

Općenito, za proizvodnju olova iz sekundarnih sirovina kao što su to iskorištene baterije, moguća su dva osnovna proizvodna načina [17]. Prvi se bazira na lomljenju i rastavljanju starih baterija te odvajanju metala i organskih tvari. Taljenje i redukcija se odvijaju naknadno u različitim tipovima peći (npr. visoke peći, rotacijske peći, elektropeći) i rafinacijom na kraju. Drugi način je karakteriziran direktnim postupkom prerade cijelih i nerastavljenih baterija, sa ili bez sulfatne kiseline u različitim pećima za taljenje. I za ovaj način je potreban postupak rafinacije. Pirometalurški postupci uključuju postupke lomljenja i obrade baterija (priprema) taljenja i rafinaciju.

Za pripremu iskorištenih baterija postoje različiti postupci ovisno o stupnju razdvajanja komponenata baterija [17]. Na industrijskoj razini najčešći su MA i CX postupci. Općenito, emisije teških metala prilikom pripreme iskorištenih baterija nisu toliko značajne u usporedbi s emisijama za vrijeme postupaka taljenja. Varta i Bergsoe postupci su postupci taljenja koji se odvijaju bez početne pripreme iskorištenih baterija te se one kao takve direktno tale u pećima.

Dobivene poluge sirovg olova pri proizvodnji olova iz sekundarnih sirovina sadrže mnoge nečistoće, kao što su bakar, srebro, bizmut, antimon, arsen, kositar i dr. Međutim, u većini slučajeva prevladava antimon [17]. Stupanj uklanjanja metalnih nečistoća ovisi o sirovinama koje su korištene u procesu [10, 18]. Kao i kod rafinacije olova proizvedenog iz primarnih sirovina, rafinacija olova proizvedenog iz sekundarnih sirovina može se provoditi pirometaluškim ili elektrolitičkim postupcima. Olovo proizvedeno iz sekundarnih sirovina gotovo je nemoguće razlikovati od olova proizvedenog iz primarnih sirovina. Procijenjeno je da proizvodnja olova iz sekundarnih sirovina zahtjeva dvostruko manju potrošnju energije za razliku od proizvodnje iz primarnih sirovina.

Proizvodnja olova iz sekundarnih sirovina - proizvodnja recikliranjem iskorištenih proizvoda olova i olovnog otpada, veća je od primarne proizvodnje [10]. Proizvođači olova uspješno zatvaraju kruženje i reciklaciju olova, što ne samo da štedi rezerve primarnih sirovina već i sprječava otpuštanje olova u prirodu. Mnoga postrojenja za proizvodnju olova su se fokusirala isključivo na proizvodnju iz sekundarnih sirovina dok, postrojenja za proizvodnju olova iz primarnih sirovina također koriste određenu količinu sekundarnih sirovina zbog sličnosti procesa proizvodnje. Ovaj trend je u naglom porastu.

Ciljevi svih postupaka za proizvodnju olova iz sekundarnih sirovina su minimalan sadržaj olova u trosici, minimalna proizvodnja SO<sub>2</sub> i minimalan utrošak reducensa i talitelja [19]. Proizvodnja olova iz sekundarnih sirovina u 2013. godini iznosila je oko 1,10 milijuna tona [12]. Ova količina odgovara količini od 68 % raspoloživog olova predviđenog za potrošnju te je približno sva količina olova proizvedenog iz sekundarnih sirovina ponovno reciklirana u talionicama za proizvodnju olova. [20]. Na slici 2a prikazane su olovne baterije spremne za mehaničko lomljenje i uklanjanje sulfatne kiseline te na slici 2b baterije nakon mehaničkog lomljenja i uklanjanja sulfatne kiseline.



a)



b)

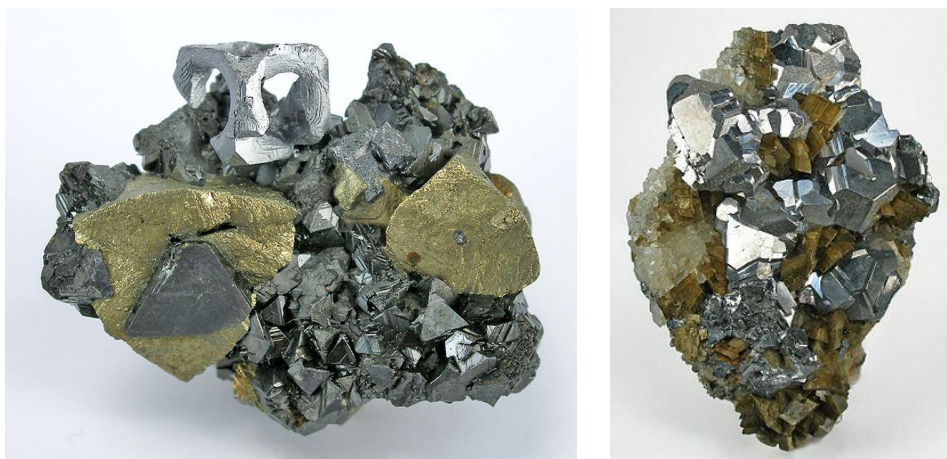
**Slika 2. Olovne baterije a) prije i b) nakon mehaničke pripreme lomljenja i uklanjanja sulfatne kiseline [20, 21]**

### 3. 2 PROIZVODNJA OLOVA IZ PRIMARNIH SIROVINA

Proizvodnja rafiniranog olova iz primarnih sirovina uključuje nekoliko koraka: **pripremu i obogaćivanje olovnih ruda, taljenje i rafinaciju** [10]. Rude koje se smatraju bogate olovom, obično sadrže samo 3 - 8 % Pb. Stoga se olovo i njegovi spojevi moraju prvo odvojiti od jalovine. Princip korištenja tekuće vode (pranje) za odstranjivanje lakših čestica jalovine, ostavljajući iza sebe gušću rudu, koristio se još od drevnog doba. Mnoge sofisticiranije metode počele su se primjenjivati krajem prošlog stoljeća te su se zasnivale na razlici u gustoći. Međutim, moderno obogaćivanje olovnih ruda odvija se postupkom pjenaste flotacije (eng. „Froth Flotation“) koji osigurava mnogo veću učinkovitost u proizvodnji olovnih koncentrata i mogućnost razdvajanja cinka od olova. Rude olova u svom sastavu sadrže najmanje još i druga dva metala (uglavnom su to cink, srebro, zlato ili bakar) stoga je eksploatacija i obogaćivanje olovnih ruda usko povezano s tim metalima.

Zahtjevi metalurgije u obogaćivanju olova usmjereni su najviše ka tome, da se u koncentratima olova smanji sadržaj cinka, a zatim i drugih nekorisnih i štetnih tvari [8]. Pri općim razmatranjima treba imati u vidu da su koncentrat olova i cinka nosioci mnogih rijetkih i vrijednih metala, gdje se posebno ističe upravo srebro. Postupke koncentracije olovno - cinkovih ruda ne treba sagledavati samo i isključivo kroz valorizaciju olova i cinka, već i kroz valorizaciju srebra. To istovremeno znači, da vrijednost sirovine, tj. vrijednost koncentrata olova i cinka upravo povećava sadržaj srebra, ali i drugih plemenitih metala koji se mogu pojaviti.

Galenit (slika 3) se označava kao mineral izrazitih flotacijskih svojstava i u grupi sulfidnih minerala pripada onima koji se izrazito lako flotiraju [7, 8]. Zrna galenita, čije su površine potpuno svježije i bez ikakvih tragova površinske oksidacije, moguće je flotirati pomoću ugljikovodika. Ovakvo flotacijsko svojstvo galenita nastalo je prije svega djelovanjem reagensa na kation olova. Treba imati u vidu da galeniti sadrže i druge elemente i da oni na izvjestan način mijenjaju flotacijska svojstva galenitu. Prisustvo srebra u galenitu povećava njegova flotacijska svojstava, dok prisustvo cinka smanjuje.



Slika 3. Rude galenita [22]

Proces flotiranja zasniva se na fizikalno - kemijskim osobinama minerala [23]. Cilj tehnološkog procesa flotiranja je dvostruk: postizanje što većeg iskorištenja metala i što većeg stupnja koncentracije metala u koncentratima. Proizvodi flotacije su koncentrat metala i jalovina (u kojoj su samo tragovi metala). Koncentrat se prodaju, a jalovina se skladišti na jalovištu.

Olovna ruda i voda se miješaju u nizu povezanih flotacijskih ćelija u koje se dodaju kemijski reagensi (aktivatori, kolektori, pH modifikatori i depresori) i miješaju u ćelijama zajedno sa zrakom [24]. Aktivator ubrzava flotaciju sporije flotirajućeg ferita, dok kolektor mijenja površinsku napetost minerala. Na taj način se dozvoljava piritu i česticama bogatim olovom da se vežu na zračne mjehuriće i flotiraju po površini formirajući pjenu. Modifikatori pH vrijednosti potpomažu proizvodnju koncentrata visoke kvalitete tako da određuju koje će se čestice vezati na zračne mjehuriće, dok depresori smanjuju mogućnost vezanja pojedinih minerala u zračne mjehuriće tako da se samo željeni spojevi izdvajaju na površinu. Pjena koja flotira na površini sadrži većinu olova i sulfida željeza (slika 4).



**Slika 4. Flotacija - flotacijske ćelije [25]**

Iako postoje zajednički reagensi koji se koriste u flotacijskim ćelijama, preporučuje se da svako postrojenje ima svoje vlastite procesne upute, kako bi se identificiralo koji se reagensi trebaju koristiti i koji spojevi mogu nastati prilikom njihovog korištenja [24]. Otpaci od rude, koji sadrže ne iskoristive minerale, transportiraju se u ćeliju za neutralizaciju, koja odvaja sve preostale olovne komplekse te ih vraća ponovno u flotacijsku ćeliju. Sva jalovina pada na dno flotacijske ćelije te se odlaže na jalovišta. Uklanjanje vode podijeljeno je u dvije faze, zgrušnjavanje i filtracija. Skidanje pjene sa vrha flotacijskih ćelija rezultira zgrušnjavanjem obogaćenog PbS-a koji se nakon toga filtrira pomoću larox filtera. Ovaj proces povećava kvalitetu rude te povećava sadržaj olova od 5 % u rudi do više od 50 % Pb u koncentratu. Sadržaj vlage takvog olovnog koncentrata obično iznosi oko 7,2 %.

### 3. 3 POSTUPCI TALJENJA

Postoje dva osnovna pirometalurška načina za proizvodnju olova iz olovnih sulfida ili iz koncentrata olovnih i cinkovih sulfida: sinteriranje/taljenje u visokoj peći (konvencionalni način) ili ISP (eng. „Imperial Smelting Process“) postupak i postupci direktnog taljenja [10, 16]. Pri konvencionalnom načinu proces redukcije prženjem odvija se u Dwight - Lloydovom sinter uređaju, dok je proizvodnja olova u visokoj peći (slika 5) i dalje osnovni postupak za taljenje primarnih sirovina.

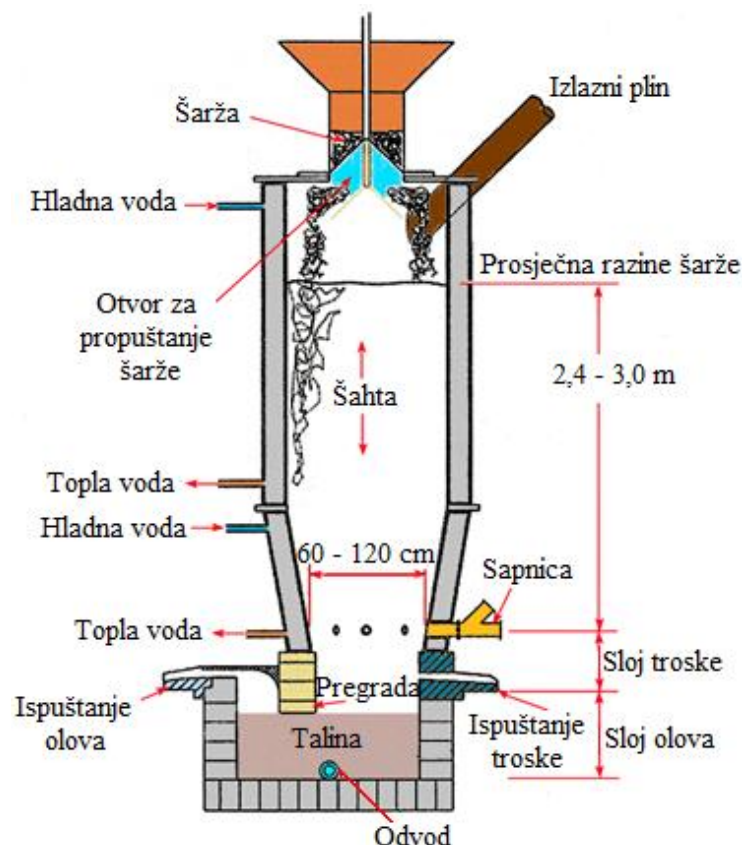
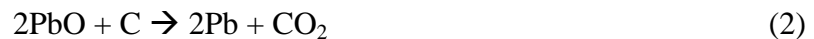
Proces taljenja galenita u visokoj peći (slika 5) odvija se kroz sljedeće kemijske reakcije [27, 28]:

Prvi korak je prženje galenita (s O<sub>2</sub>) u svrhu uklanjanja sumpora iz PbS. Za vrijeme prženja sulfidna ruda (tj. ruda koja sadrži PbS) se oksidira zrakom pri čemu dolazi do pretvorbe olovo (II) sulfida u olovo (II) oksid ili čisto olovo prema reakciji (1):



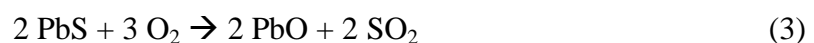


Novonastali olovo (II) oksid naknadno reagira s koksom kako bi se dobilo rafinirano olovo, reakcija (2):



**Slika 5. Taljenje olova u visokoj peći [26]**

Postoji i proces u kojem se galenit može taliti tijekom procesa. Zbog sadržaja sumpora, ugljik iz koksa ne može reducirati olovo te se zbog toga galenit mora pržiti kako bi oksidirao sumpor i iz galenita proizveo olovo (II) oksid, prema reakciji (3) [27, 28]:



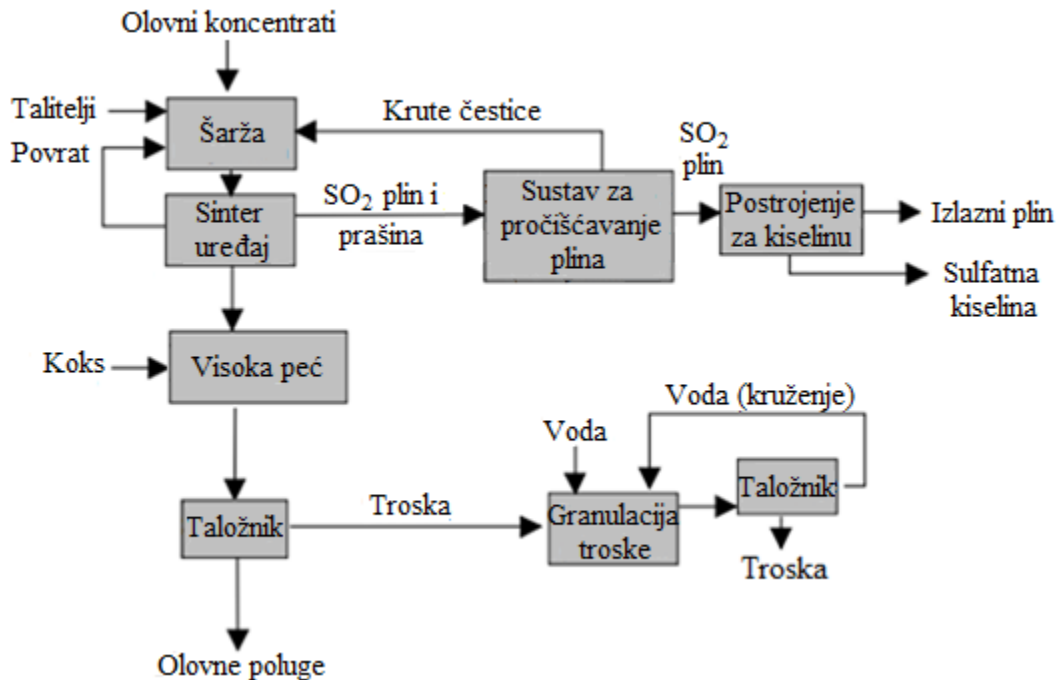
Sirova ruda se zatim dodaje produktima, reakcija (4) te se zagrijavanje nastavlja:



Postrojenje konvencionalnog načina taljenja olova sastoji se od skladišta, prostora za pripremu šarže, postrojenja za sinteriranje/prženje (taljenje), postrojenja za proizvodnju sulfatne kiseline i postrojenja za rafinaciju [29]. Postrojenje za taljenje sastoji se od sustava za punjenje i zasipavanje, peći za taljenje, uređaja za pročišćavanje plina, uređaja za hlađenje plina, uređaja za regeneraciju topline i sustava za ispuštanje rastaljenog olova i troske. Shematski prikaz konvencionalnog postupka taljenja u visokoj peći prikazan je na slici 6.

**ISP (eng. „Imperial Smelting Process“)** postupak je prilagođeno rješenje u odnosu na konvencionalnu tehnologiju visoke peći i posebno je pogodan za obradu olovno - cinkovih koncentrata [1]. Iz razloga što ISP postupak koristi isti princip rada te istu opremu kao i konvencionalni sinter uređaji i visoke peći, također se suočava sa sličnim problemima koji podrazumijevaju štetan utjecaj na okoliš i potrebu za smanjenjem intenzivnog korištenja metalurškog koksa. ISP postupak je pretežno namijenjen za proizvodnju cinka zbog čega prihodi od veće cijene cinka mogu u većoj mjeri nadoknaditi troškove proizvodnje olova. U

ISP postupku sumpor se prerađuje u sulfatnu kiselinu. Procesni plinovi koji nastaju u sinter uređaju imaju relativno nisku koncentraciju SO<sub>2</sub> (5 - 7 %), a učinkovitost pretvorbe SO<sub>2</sub> u sulfatnu kiselinu iznosi 94 - 99,7 %.



Slika 6. Shematski prikaz konvencionalnog taljenja olova pomoću visoke peći [29]

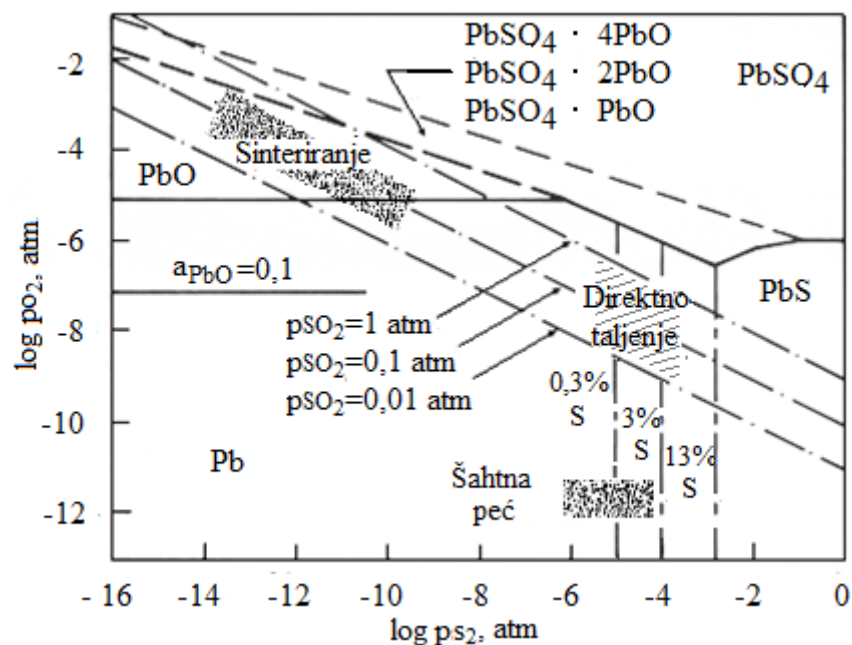
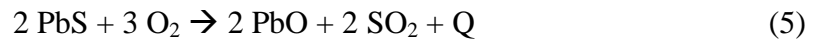
### 3. 4 POSTUPCI DIREKTOG TALJENJA

Neophodno je ponovno naglasiti da su olovo i mnogi njegovi spojevi lako taljivi, visoko - isparljivi i jako otrovni [5, 30]. Sličnih osobina su i mnogi prateći metali u koncentratima olova (arsen, antimon, cink, kadmij, sumpor i dr.), što uzrokuje posebne probleme u zaštiti zraka i tla od zagađenja. Iz navedenih razloga posljednjih nekoliko desetljeća prisutna su intenzivna istraživanja, koja su dovela do definiranja navedenih postupaka za dobivanje olova. Njih karakteriziraju:

- direktno taljenje koncentrata olova uz njihovu istovremenu oksidaciju u cilju prevođenja sumpora u okside,
- provođenje taljenja u elektropečima, koje čine zatvoreni sistem,
- upotreba kisika radi povećanja intenziteta procesa,
- korištenje sumpora iz koncentrata kao goriva i sirovine za proizvodnju H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
- hermetičnost postrojenja i čitavog proizvodnog sistema,
- dobivanje procesnih plinova s visokim sadržajem sumporovog dioksida što olakšava njegovu valorizaciju kroz sulfatnu kiselinu ili tekući sumporov dioksid,
- automatska regulacija procesnih parametara i samim time sigurnije vođenje procesa.

### 3. 4. 1 Termodinamička analiza direktnog taljenja olovnih koncentrata

Usljed oslobađanja topline prilikom oksidacije sumpora, u postupcima direktnog taljenja olovnih koncentrata, eliminira se potreba za koksom [5]. Produkti dobiveni oksidacijom PbS - a u raznim procesima taljenja olovnih koncentrata, mogu se odrediti prema dijagramu ravnoteže za sistem Pb - S - O (slika 7). Kod konvencionalnog sinteriranja gdje se olovni koncentrat oksidacijski prži do potpunog uklanjanja sumpora iz rude, olovo je prisutno u obliku olovo - oksida, a dobiva se prema reakciji (5):



Slika 7. Ravnotežni dijagram za sistem Pb - S - O pri 1200 °C [5]

Ograničenjem količine kisika moguće je dobiti metalno olovo kroz parcijalnu oksidacijsku reakciju na kojoj se baziraju procesi direktnog taljenja olovnih koncentrata, reakcija (6) [5]:



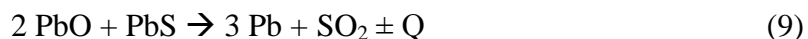
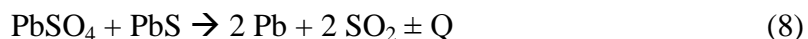
Iz slike 7 vidi se da je pri temperaturi od 1200 °C metalno olovo stabilna faza, čak i u čistoj SO<sub>2</sub> atmosferi, pod uvjetom da je parcijalni tlak kisika dovoljno nizak [5]. S porastom temperature smanjuje se stabilnost metalnog olova. Pri 800 °C metalno olovo će prijeći u olovo - sulfat kod parcijalnog tlaka SO<sub>2</sub> od 1 kPa (0,01 atm). Sirovo olovo, nastalo prema reakciji (6), koje se taloži u koritu peći, sadrži malu količinu sumpora te će biti u ravnoteži s troskom koja sadrži PbO i izvjesnu količinu metalnog olova.

Produkti procesa direktnog taljenja olova biti će u ravnoteži pod uvjetima koji odgovaraju šrafiranoj površini na slici 7 [5]. Troska s niskim sadržajem olova, za koju je potreban niski potencijal kisika, može se proizvesti samo na račun sirovog olova s visokim sadržajem sumpora (2 - 3 % S). U šahtnoj peći dobiva se otpadna troska s niskim sadržajem olova zato što upotreba koksa osigurava jaku redukcijsku atmosferu. Do lokalne pre - oksidacije pri direktnom taljenju može doći prema reakciji (5) ili prema reakciji (7):





Pri 1200 °C PbO i PbSO<sub>4</sub> će se izdvojiti u troski ili će, pod uvjetom da ima dovoljno vremena, reagirati s PbS prema reakcijama (8) i (9):



Postupak reakcijskog taljenja, kao jedan od najstarijih načina dobivanja metalnog olova bazira se na reakcijama (8) i (9) [5].

### 3. 4. 2 Mehanizam direktnog taljenja olovnih koncentrata

U procesima direktnog taljenja do uklanjanja sumpora dolazi djelomično zbog naglog taljenja, a djelomično zbog reakcije prženja [5]. S dijagrama ravnoteže Pb - S - O (slika 7) vidi se da su u industrijskoj peći, gdje je parcijalni tlak kisika 1 kPa, stabilni produkti oksidacije ili PbO ili PbSO<sub>4</sub>. Čestice koncentrata koje oksidiraju do PbO i PbSO<sub>4</sub>, akumuliraju se u troski. Količina olova koja se javlja u obliku viših oksida određuje se i kinetičkim (granulometrija, vrijeme taloženja iznad korita, brzina plina) i termodinamičkim faktorima (odnos kisik/sumpor, temperatura). Stehiometrijski kisik odgovara oksidaciji PbS-a, FeS-a i ZnS-a u Pb, FeO i ZnO. Odstupanja određenih vrijednosti dovode do porasta ili viška olovo - oksida u troski ili viška sumpora u sirovom olovu. U praksi je teško održati točan stehiometrijski odnos zbog normalnih fluktuacija u vrijednostima procesa, tako da će se tijekom vremena PbO i PbS akumulirati u koritu.

Kod većine suvremenih procesa sastav produkata iz peći regulira se odnosom kisik/sumpor [5]. Na ovaj način se može dobiti troska s niskim sadržajem olova, ali samo na račun viška sumpora u sirovom olovu. Kada se odsumporavanje postiže prvenstveno u suspenziji u plinovitoj fazi, direktno taljenje olova može se primijeniti i na nisko kvalitetne koncentrate.

Sadržaj olova u troski proizvedenoj direktnim taljenjem funkcija je parcijalnog tlaka kisika u peći za taljenje. U raznim procesima direktnog taljenja primijećeno je da su veći parcijalni tlakovi kisika praćeni većim sadržajem olova u troski. Praćenje raspodjele pratećih metala između sirovog olova i troske FeO - CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazuje da se otapanje Pb, Cu, As, Sb i Sn u troski povećava s povećanjem potencijala oksidacije sistema, dok na raspodjelu Bi i Ag ne utječe parcijalni tlak kisika.

Troska s visokim sadržajem PbO uglavnom je agresivna za vatrostalni materijal [5]. Trošenje vatrostalnog materijala veće je kod taljenja s imerzionim mlaznicama. Kod direktnog taljenja olovnih koncentrata utrošak energije je manji u odnosu na preradu konvencionalnim postupkom u šahtnoj peći. Do ovog smanjenja dolazi uslijed oslobađanja topline prilikom oksidacije sumpora što eliminira potrebu za koksom.

Filtriranje prašine na jako nisku koncentraciju (< 5 mg Pb/m<sup>2</sup>) danas postaje radna navika svih modernih postrojenja u EU [10]. Prašina se zatim vraća u peć i recirkulira i ona je u većini procesa direktnog taljenja veća nego kod taljenja u visokim pećima [5]. Količina nastale prašine određena je mehaničkim (granulometrijski sastav, brzina plina, konstrukcija peći i dr.) i fizičko - kemijskim faktorima (tlak pare olova i njegovih spojeva).

Sljedeći procesi/peći bazirani su na procesima direktnog taljenja i koriste se diljem svijeta [5, 16, 17, 29, 30]: Kivcet integrirani proces, Ausmelt/ISA (kontinuirano/polukontinuirano taljenje troske u talini) - nekada u kombinaciji s visokim pećima, Boliden TBRC, QSL (kontinuirano taljenje troske u talini) integrirani proces i elektropeći (za preradu primarnih sirovina olova zajedno sa sekundarnim materijalom). Osim njih, razvijeni su i u manjem obimu primijenjeni još Outokumpu, Noranda i St. Jozef postupak. U tablici 3 dani su pojedini tehnički podaci najznačajnijih postupaka direktnog taljenja.

**Tablica 3. Tehnički podaci za pojedine postupke direktnog taljenja [16, 28, 30]**

Postupak	Taljenje/ izdvajanje sirovog olova	Sirovina	Sadržaj olova u trosci [%]	Postrojenja (godina)
<b>KIVCET</b>	Kontinuirano taljenje u lebdećem stanju	Cu/Pb koncentrati, sekundarne sirovine (suha šarža)	3 - 5	- Trail, British Columbia (Kanada) - od 1998. - Nuova Samim (Italija) - od 1987. - UK LZC (Kazahstan) - od 1986.
<b>AUSMELT/ISA</b>	Kontinuirano/ polukontinuirano taljenje troske u talini	Pb koncentrati, sekundarne sirovine (vlažna šarža, peleti)	/	- Metaleurop WaserBlei - (Njemačka) - od 1996. - Mount Isa (Australija) - od 1991. - Northfleet (Velika Britanija) - od 1991.
<b>BOLIDEN TBRC</b>	Elektrotermijsko direktno taljenje u rotacijskom kaldo konvertoru	Pb koncentrati, sekundarne sirovine (sušena šarža, varijabilan SO <sub>2</sub> )	2 - 4	- Rönnskär (Švedska) - od 1976.
<b>QSL</b>	Kontinuirano taljenje troske u talini	Pb koncentrati, sekundarne sirovine (vlažna šarža)	< 3	- Berzelius Metall GmbH (Njemačka) - od 1990. - Korea Zinc (Južna Koreja) - od 1992. - CNIEC (Kina) - od 1995.
<b>ELEKTROPEĆ</b>	/	Cu/Pb koncentrati, sekundarne Cu/Pb sirovine	/	/

Najveća inovacija u ovim tehnologijama je kombinacija oksidacijske i redukcijske faze u jednom koraku [29]. U odnosu na postrojenja konvencionalnog taljenja ovi postupci su drastično smanjili potrošnju energije, količinu izlaznog plina koji je potrebno pročistiti i emisiju SO<sub>2</sub> u atmosferu. Nastali izlazni plin visoke koncentracije SO<sub>2</sub> koristi se za dobivanje sulfatne kiseline. Ovi postupci također su prikladni za proizvodnju olova iz sekundarnih sirovina stoga se u njima mogu primjenjivati šarže s više od 50 % sekundarnih sirovina.

### 3. 4. 3 Kivcet postupak

Kivcet postupak razrađen je u Rusiji za preradu olovnih koncentrata, a zavisno od konkretnih uvjeta, postoji više varijanti ovog postupka: Kivcet - CS postupak za preradu koncentrata olova s povećanim sadržajem cinka te Kivcet - LZ postupak za preradu koncentrata olova s povećanim sadržajem bakra i dr. [5, 30]. Tehnologija Kivcet postupka zasniva se na principima kontinuiranog taljenja u lebdećem stanju (eng. „Flash“) upotrebom tehničkog kisika i na elektrotermijskoj doradi dobivene taline [2, 30].

Prvo postrojenje proizvodnje olova u komercijalnim razmjerima izgrađeno je u Enirisorse u Portovesme, Italija (slika 8a) [2, 31]. S početkom rada počelo je 1987. godine te je pretežno koristilo primarne sirovine. Drugo postrojenje je izgradila tvrtka TeckCominco Metals u Trailu, Kanada (slika 8b) i počelo je s radom 1997. godine [32]. Proizvodnja metala i iskorištenje međuprodukata su maksimalizirani u cilju smanjenja potrošnje energije, cijene obrade i štetnog utjecaja na okoliš. TeckCominco reaktor predstavlja moderniju konstrukciju s mnogim poboljšanjima u dizajnu, u odnosu na reaktor u Portovesme. Upravo zbog toga tehnologijski opisi Kivcet tehnologije i njegovih procesa uglavnom su fokusirani na talionicu TeckCominco.



a)



b)

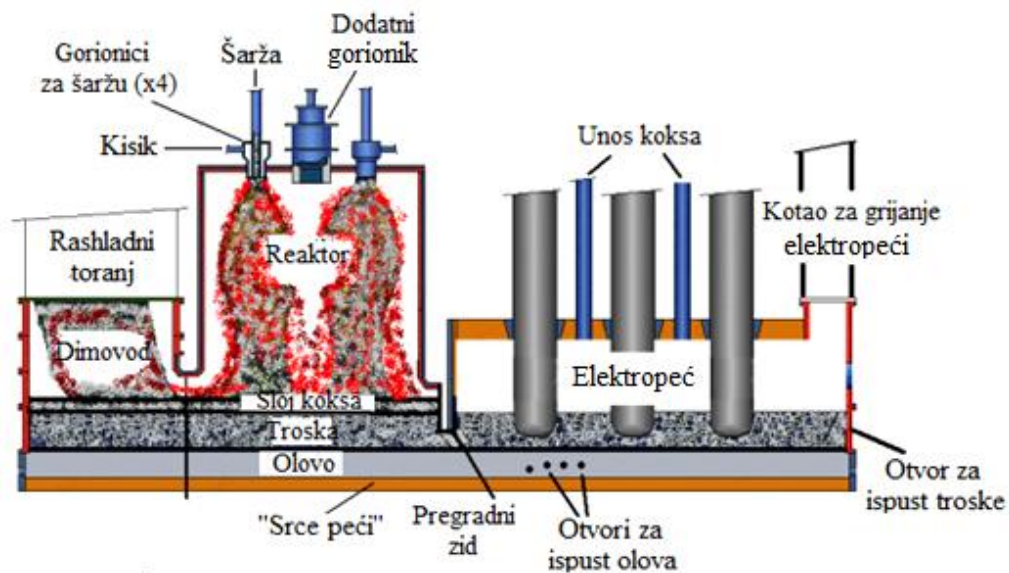
#### Slika 8. Kivcet postrojenja

a) postrojenje Portovesme, Italija [31]

b) postrojenje TeckCominco, Kanada [32]

Kivcet postupak u mogućnosti je koristiti širok raspon olovnih primarnih i sekundarnih sirovina [2]. U postrojenju Portovesme odnos primarnih sirovina prema sekundarnim sirovinama je otprilike 3,5:1, dok je u postrojenju TeckCominco odnos 1:2. Većina sirovina koje koristi postrojenje TeckCominco sastoji se od željeznih ostataka nastalih u postrojenjima za dobivanje cinka, olovnih koncentrata, koncentrata plemenitih metala kao i baterijskog otpada. Taljenje u lebdećem stanju zahtjeva sušenje šarže na < 1 % vlage. Šarža se zatim prenosi u mlinove gdje se melje na granulaciju od 1 mm. Vibrirajući uređaji uklanjaju grube komponente koje dolaze sa sekundarnim sirovinama.

Kivcet peć se sastoji od tri osnovna dijela: reaktora, elektropeći (odvojena vodom hlađenim pregradnim zidom) i sustava za hlađenje izlaznog plina (slika 9) [2].



**Slika 9. Kivcet peć [2, 33]**

Sagorijevanje koncentrata provodi se pomoću gorionika (4 u Cominco, 2 u Portovesme) na vrhu reaktora za taljenje kako bi se prethodno osušena šarža pomiješala s kisikom te se na taj način pokrenulo spontano prženje i odvijanje reakcija taljenja za vrijeme prolaska šarže kroz reaktor [2]. Cijeli reaktor izgrađen je od vodom hlađenih bakrenih cijevi u bakrenim elementima koji se prostiru od središta peći. Reaktor je također opremljen dodatnim gorionikom na prirodni plin koji zagrijava reaktor za vrijeme prekida punjenja šaržom. Odnos šarže i kisika presudan je za kontrolu željenih redukcijskih uvjeta. Previše kisika uzrokuje povećanje sadržaja olova u troski te formiranje naslaga magnetita na dnu reaktora za taljenje, dok nedostatak kisika uzrokuje nedovoljno sagorjelu šaržu. Osim toga, dolazi do nastanka faze rastaljenih metalnih sulfida (eng. „Matte“) i taloga sulfida te njihovog nakupljanja u dijelu za odvođenje izlaznih plinova iz reaktora - dimovodu. Složen i raznolik sastav šarže također je štetan za postupak iz razloga što je tada teško postići potrebne uvjete rada.

Temperatura plamena se prati na određenoj udaljenosti od svakog gorionika kako bi se podesila željena ogrjevna vrijednost šarže [2]. Temperatura plamena  $< 1380\text{ }^{\circ}\text{C}$  ukazuje da je potrebno dodati više ugljena, dok temperatura plamena  $> 1420\text{ }^{\circ}\text{C}$  ukazuje na višak ugljena u šarži. Dodatne analize u kojima se prati sadržaj ugljika u šarži izvode se redovito. Osim toga, također se provodi i uzorkovanje ispod svakog gorionika te se analizira sadržaj sumpora.

Grubi koks (veličine 5 - 15 mm) unosi se u peć zajedno sa šaržom i kao takav tvori sloj koksa koji pliva na troski u reaktoru za taljenje [2]. Sloj koksa na površini troske održava se na način da debljina sloja bude približno 100 - 150 mm, kako bi se reducirao nastali olovni oksid koji nastaje i prolazi kroz koks. Jedan od parametara koji regulira debljinu koksa je održavanje temperature sloja koksa između  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Temperatura sloja koksa  $> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ukazuje na previše tanak sloj koksa u peći, dok temperatura  $< 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ukazuje na prevelik sloj koksa te se prema tome količina koksa povećava ili smanjuje. Uvjeti u sloju koksa prate se svakih sat vremena. Najvažniji faktor predstavlja kontrola sadržaja olova u troski. Kada sloj koksa ne obavlja dovoljnu redukciju, u peći se smanjuje intenzitet plamena kako bi se smanjio sadržaj olova u troski. Međutim, ovakvo stanje ne smije trajati duži vremenski period zbog nastanka naslaga koje nastaju uz bočne zidove peći u dijelu koji je namijenjen za odvođenje nastalog plina tijekom taljenja. Takve naslage se uglavnom sastoje od sulfida olova te se mogu toliko nagomilati da blokiraju slobodan prolaz plina iz reaktora za taljenje u dimovod. Provodi se kontinuirano mjerenje ovih naslaga koje nastaju između ova dva dijela peći te kako bi se naslage smanjile, sadržaj kisika u gorionicima se povećava. Kada

se proces odvija pri ovakvim uvjetima reduciranog plamena, operator mora balansirati sadržaj olova u troski stvaranjem neželjenih naslaga, a u međuvremenu pokušati postići poboljšanu redukciju koksom. Ovo je najkritičniji dio koji ima izravan utjecaj na učinkovitost samog postupka. U tablici 4 dan je slijed odvijanja reakcija u Kivcet postupku.

**Tablica 4. Slijed odvijanja reakcija u Kivcet postupku [34, 35]**

Taljenje	Oksidacija sulfida	Nastanak olova	Redukcija
$C(s)+O_2(g)\rightarrow CO_2(g)$	$PbS+3/2O_2(g)\rightarrow PbO+SO_2(g)$	$PbS+2PbO\rightarrow 3Pb+SO_2(g)$	$PbO+C\rightarrow Pb+CO(g)$
$C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow CO(g)$	$ZnS+3/2O_2(g)\rightarrow ZnO+SO_2(g)$		$PbO+CO(g)\rightarrow Pb+CO_2(g)$
$S + O_2(g)\rightarrow SO_2(g)$			$ZnO+C\rightarrow Zn+CO(g)$
			$ZnO+CO(g)\rightarrow Zn+CO_2(g)$
			$C+CO_2(g)\rightarrow 2CO(g)$

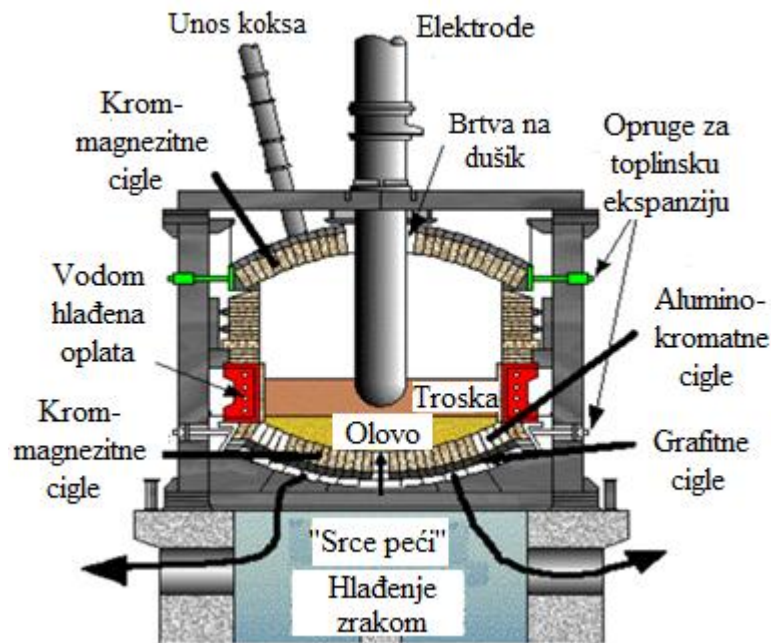
Rastaljena i reducirana troska prolazi ispod vodom hlađenog bakrenog pregradnog zida, koji odvaja elektropeć površine 55 m<sup>2</sup> (TeckCominco) od reaktora za taljenje [2]. U elektropeći se nalaze tri elektrode kojima se dovodi potrebna snaga od 5 - 7 MW (TeckCominco) za potpunu redukciju troske i koja održava željenu temperaturu troske između 1320 °C i 1360 °C. Većina cinka sadržanog u sirovinama prelazi u trosku u reaktoru za taljenje, a nakon ulaska u elektropeć, ovisno o redukcijskoj atmosferi, cink hlapi i izdvaja se u dimu. Troska se ispušta iz Kivcet peći u jednakim vremenskim intervalima te se može granulirati ili transportirati u peć za trosku. Ispuštanje troske obično traje oko 60 - 90 minuta te se u tom vremenu ispusti približno 80 - 90 t troske. Zbog toga, visina troske u peći za vrijeme perioda ispuštanja varira od 600 - 1000 mm. Razina rastaljenog olova u peći se održava ispod 900 mm. Rastaljeno olovo ispušta se na temperaturi 850 - 950 °C kroz tri specijalno dizajnirana otvora za ispuštanje od kojih svaki ima promjer 50 mm. Bilo kakve naslage metalnih sulfida koje nastaju u peći predstavljaju velik problem za ispuštanje rastaljenog olova te ih je potrebno svesti na minimum ili kontrolom odsumporovanja u reaktoru ili ispuštanjem rastaljenog olova pri većim temperaturama kako bi se sulfidi održali u tekućem stanju. Izlivene poluge sirovog olova transportiraju se na postupak rafinacije.

„Srce Kivcet peći“ konstruirano je u obliku obrnutog luka koji je izrađen iz tri različita tipa vatrostalne obloge [2]. Područja koja su najviše izložena kontaktu s rastaljenim olovom čini sloj krom - magnezitnih opeka debljine 450 mm. Kako bi se potencijalni rizik od hidratacije krom - magnezitnih opeka držao na minimumu, zadnjih četiri sloja opeke čine alumino - kromatne opeke, kao što je prikazano na slici 10.

Krom - magnezitne opeke nalaze se na 1 mm tankoj ploči od nehrđajućeg čelika, a ispod nje su grafitne opeke [2]. Debljina sloja grafitnih opeka iznosi 150 mm kako bi se toplina ravnomjerno distribuirala od „srca peći“. „Srce peći“ hladi se strujom zraka kroz 14 kanala ispod sloja grafitnih opeka, pri čemu strujanje zraka nastaje upotrebom ventilatora koji rade različitim brzinama s ukupnim kapacitetom od 60 000 Nm<sup>3</sup>/h. U krom - magnezitnim opekama nalazi se 8 termoparova koji mjere temperaturu „srca peći“. Ventilatori koji hlade „srce peći“ rade kako bi održavali temperaturu krom - magnezitnih opeka između 300 - 350 °C te tako penetraciju taline sveli na minimum. Natkrovlje elektropeći konstruirano je u obliku luka i potpuno je napravljeno od krom - magnezitnih opeka. Toplinska ekspanzija unutar „srca peći“ kompenzirana je ugrađivanjem 52 opruge u „srcu peći“ i 16 opruga u



natkrovlju elektropeći. Zbog različitih potrebnih pomaka u peći koriste se četiri različita tipa opruga koji se razlikuju po veličini i napetosti te svaki pomak mora biti unutar dozvoljenih granica (20 - 25 mm).



**Slika 10. Poprečni presjek Kivcet peći [2]**

Bočni zidovi Kivcet peći opremljeni su vodom hlađenim bakrenim oplatama [2]. TeckCominco peć sadrži ukupno 207 nezavisno hlađenih elemenata. Temperatura ulazne vode koja hladi bakrene oplata održava se na 40 °C, dok temperatura izlazne vode iznosi 43 - 50 °C ovisno o položaju oplata. Otvor za ispušt olova napravljen je iz dva bakrena dijela: bakrene oplata i bakrenog umetka [36]. Oplata je dio zidne konstrukcije peći i može biti zamijenjena tek kada peć prestane s radom, dok se umetak može zamijeniti za vrijeme rada. Oba dijela imaju kanale kojim prolazi voda za hlađenje i opremljena su temperaturnim senzorima. Obično svaki bakreni umetak za ispuštanje olova ima radni vijek do približno 200 ispuštanja te se zamjenjuje nakon prvog znaka mogućeg oštećenja.

Količina izlaznih plinova postrojenja TeckCominco iznosi 21 000 Nm<sup>3</sup>/h, a postrojenja Portovesme 12 000 Nm<sup>3</sup>/h [2]. Koncentracija SO<sub>2</sub> u izlaznim plinovima iznosi 12 - 15 % što proizlazi iz činjenice da ova postrojenja koriste gotovo čisti kisik. Izlazni plinovi ulaze u vertikalni toranj za hlađenje gdje se hlade sa 1375 °C na 300 °C. Količina proizvedene pare u postrojenju TeckCominco iznosi 23 - 25 t/h, dok u postrojenju Portovesme 12 - 15 t/h. U slučaju postrojenja Portovesme, dobivena toplinska energija transformira se u električnu energiju pomoću turbina. Proizvedena električna energija koristi se ponovno u postupku te na taj način smanjuje potrebu za vanjskom energijom.

U odnosu na klasični postupak redukcijskog taljenja u šahtnoj peći, ovaj postupak smanjuje troškove zaštite životne sredine za 3 - 4 puta na račun manje količine nastalih otpadnih plinova [30]. Osim toga, smanjeni su i troškovi goriva 1,5 - 2 puta te ostalih troškova za 15 - 20 %. Produktivnost rada povećana je 1,5 - 2 puta. Kivcet postupak ima i određenih nedostataka, kao što je osjetna količina prašine koja se mora recirkulirati i korištenje specijalnih materijala za procesne agregate. Međutim, dosadašnja industrijska praksa je ipak pokazala opravdanost primjene Kivcet postupka.

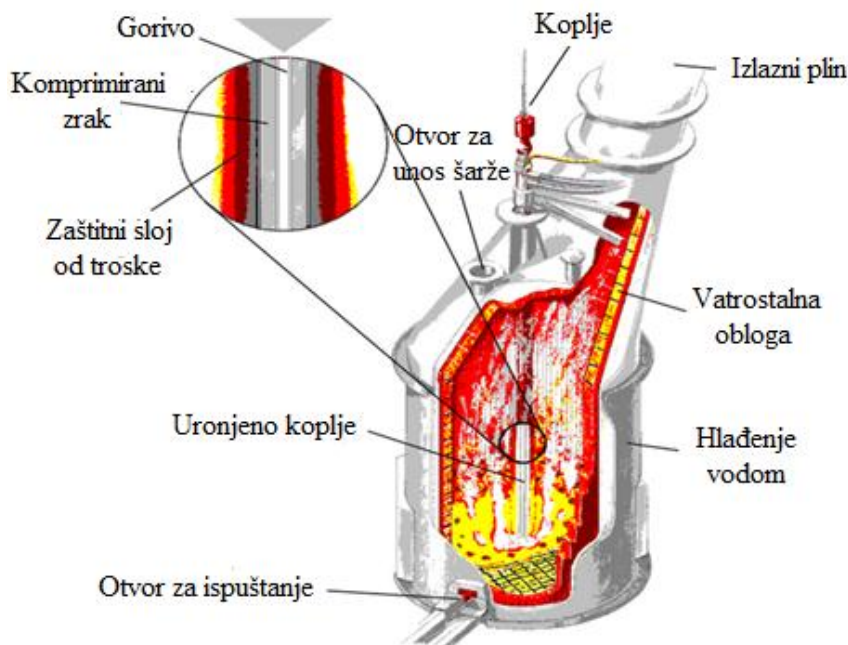
### 3. 4. 4 Ausmelt/ISA postupak

Australijska Siros melt tehnologija usavršena je u Ausmelt/ISA postupak koji je komercijalno dokazan za kapacitet šarže do 15 t/h. U zavodu Mont - Isa projektirano je 1991. godine postrojenje Siros melt godišnjeg kapaciteta 65 000 t olova [30]. Ausmelt/ISA postupak je posljednjih 20 godina iznimno usavršavan i primjenjuje se za recikliranje gotovo svih obojenih, neobojenih i plemenitih metala te se danas, osim za industriju olova, pokazao uspješan i u industriji bakra, nikla, srebra i cinka [2].

Ausmelt/ISA tehnologija komercijalno je dokazana kao visoko isplativa te se primjenjuje diljem svijeta [37]. Prvobitno se taljenje odvijalo u dvije peći. Metaleurop Weser Blei u Nordenhamu, Njemačka, komercijalizirala je taljenje 1996. godine s ciljem postizanja postupka za dobivanje olova u dvije faze koje se odvijaju u samo jednoj peći [2]. Na ovaj način postigla se proizvodnja olova od 90 000 t godišnje koja koristi određeni omjer primarnih i sekundarnih sirovina.

Ausmelt/ISA tehnologija omogućava upotrebu sirovina različitog sastava kako olovnih koncentrata tako i sekundarnih sirovina u cilju proizvodnje olovnih poluga [37]. Osobito je to omogućeno zbog precizne kontrole parcijalnog tlaka ( $pO_2$ ) s kojom se postižu željeni radni uvjeti. Cjelokupni Ausmelt/ISA proces za dobivanje olova sastoji se od 3 faze: (1) taljenje, (2) redukcija i (3) otprašivanje.

Sirovine namijenjene taljenju i dodaci pohranjuju se u kontejnere iz kojih odlaze u sustav za kontrolu težine gdje se priprema šarža željenog sastava [2]. Prije nego što se unese u peć šarža se transportira do uređaja za miješanje i homogeniziranje. Gruba, vlažna i aglomerirana šarža unosi se kroz otvor za unos šarže koji se nalazi na vrhu peći i unosi se u talinu (slika 11).



Slika 11. Shematski prikaz „Ausmelt/ISA“ peći [2]

Potrebni zrak, procesno gorivo i sitnozrnati materijali unose se ispod površine rastaljene troske kroz sustav koplja koje se s vrha peći uranja u rastaljeno olovo (eng. „Top Submerged Lancing“ TSL). Zrak sa sadržajem kisika do 50 % može se upuhivati pomoću specijalno dizajniranog koplja u kojem se plin unosi kroz vanjski prstenasti prostor, dok se

procesno gorivo i sitnozrnati materijali unose kroz unutrašnji prostor koplja. Koplje napravljeno od nehrđajućeg čelika obloženo je zaštitnim slojem skrutnute troske kako bi se trošenje koplja svelo na minimum. Zaštitni sloj troske nastaje pažljivim spuštanjem koplja kroz peć s isprekidanim zaustavljanjima iznad taline, tako dozvoljavajući troski da zapljusne i skrutne na koplju prije uranjanja. Za to vrijeme se u trosku unose zrak, gorivo i sitnozrnati materijali pri čemu se stvaraju turbulentni uvjeti u peći koji ubrzavaju odvijanje reakcija, što rezultira velikim kapacitetima taljenja u malim područjima.

Ausmelt/ISA peć je cilindričnog oblika, unutrašnje stijenke su obložene visoko kvalitetnom krom - magnezitnom vatrostalnom oblogom [2]. Zbog vrlo visokih temperatura u peći, prisustva vrlo agresivne troske i smjese rastaljenih metalnih sulfida, potrebno je provoditi i hlađenje vodom s vanjske strane peći koje pospješuje izdržljivost i dugotrajnost vatrostalne obloge. Ipak, u praksi je dokazano kako turbulentni uvjeti stvaraju ekstremnu atmosferu za vatrostalnu oblogu što rezultira njenim brzim trošenjem.

Nakon faze oksidacijskog taljenja slijedi faza redukcije troske u kojoj se dobiva olovo i uklanja troska [2]. Precizna kontrola parcijalnog tlaka kisika ključna je odlika Ausmelt/ISA tehnologije. Ovo, zajedno s dodatkom reducensa kao što je to ugljen, osigurava da redukcija zadovolji sve specifične zahtjeve. Održavanjem niskog oksidacijskog potencijala između  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  atm dolazi do povećanja temperature taljenja PbO u troski s 1000 °C na 1150 °C, pa sve do 1250 °C te na taj način vodi smanjenju sadržaja olova u troski s više od 40 % na samo 10 % Pb. Nekada je potreban dodatak vapnenca kao talitelja kako bi se PbO zamijenio s CaO te tako spriječio nastanak cink - ferita ili magnetita iz troske bogate cinkom i željezom sa sadržajem olova 15 - 40 % Pb u temperaturnom području od 1200 C. Redukcija troske je manje ekonomski zahtjevna od oksidacije odnosno, taljenja. Povećanjem temperature povećava se količina nastalog PbO u prašini koji se skuplja u vrećastim filtrima i reciklira u pećima za taljenje.

U obje faze, taljenju i redukciji, zrak se unosi kroz prostor na vrhu peći pomoću koplja kako bi naknadno sagorjele sve zaostale hlapive tvari. Do 40 % unesene energije iskoristi se u talini.

#### *Outotec rješenje za proizvodnju olova:*

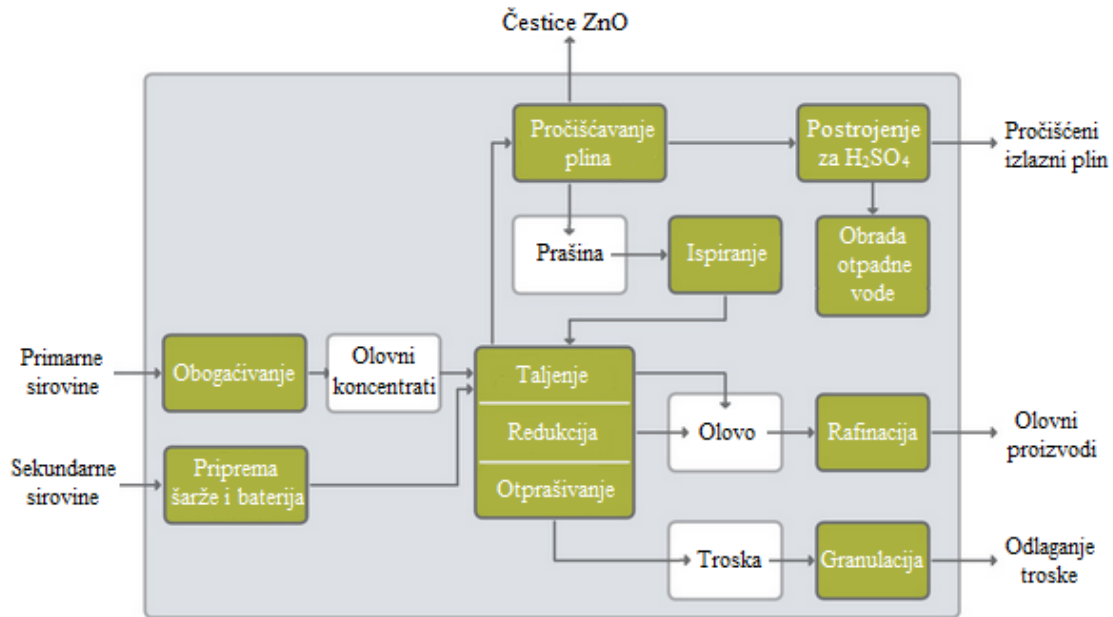
Outotec (prije 24. 04. 2007. godine Outokumpu Technology) je finska tvrtka, sa sjedištem u gradu Espoo, koja je usmjerena na pružanje tehnologije i usluga za metalne i mineralne prerađivačke industrije [38 - 40]. Nekoliko Outotec tehnologija za proizvodnju neobojenih metala od strane Europske Unije uvršteno je u najbolje dostupne tehnologije (eng. „Best Available Techniques“ BAT). Integrirano rješenje za proizvodnju olova s niskom cijenom proizvodnje i niskim utjecajem na okoliš, Outotec je pronašla u Outotec® Ausmelt postupku. Ovaj postupak se trenutno smatra najboljom dostupnom tehnologijom za proizvodnju olova zbog velike uštede energije i doprinosa u očuvanju okoliša. Tijekom 30 godina iskustva Ausmelt/ISA postupak se konstantno razvijao te je pokazao iznimno veliku fleksibilnost pošto se mogao relativno lako primijeniti i kroz modernizaciju starih postrojenja. Na slici 12 nalazi se shematski prikaz Outotec® Ausmelt postupka.

U usporedbi s konvencionalnim postupcima, Outotec® Ausmelt postupak ima sljedeće prednosti [39]:

- mogućnost korištenja šarže koja može sadržavati i do 100 % sekundarnih sirovina (npr. baterije, akumulatori, olovni otpaci itd.),
- visoki stupanj iskorištenje olova,



- niske investicije i troškovi rada u postrojenju za taljenje i proizvodnju sulfatne kiseline,
- visoka učinkovitost iskorištenja sumpora, s jako snažnim protokom plina SO<sub>2</sub> u postrojenje za proizvodnju kiseline,
- poboljšanje stupnja higijene.



Slika 12. Shematski prikaz Outotec® Ausmelt postupka [39]

### 3. 4. 5 Boliden TBRC postupak ili Boliden - Kaldo postupak

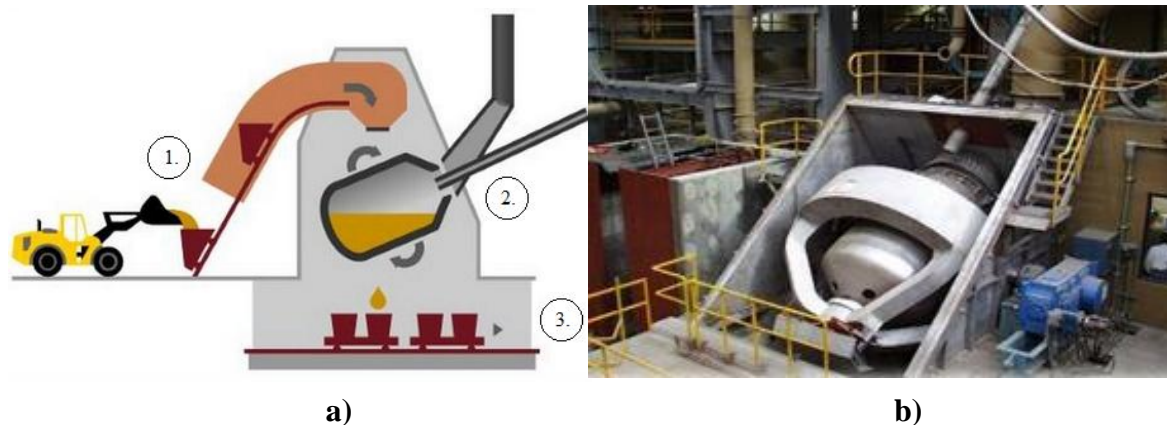
Tehnologiju elektrotermičkog direktnog taljenja suhog olovnog koncentrata vlažnosti < 0,5 %, švedska firma „Boliden“ primijenila je 1965. g. u talionici Rönnskär, Švedska, a suvremenije postrojenje pustila je u rad u mjestu Lulea 1980. godine [30]. Ovaj postupak primijenjen je u novom metalurškom kompleksu NILZ (National Iranian Lead & Zinc Co) čija je izgradnja počela 1985. godine, s godišnjom proizvodnjom oko 40 000 t rafiniranog olova, pa se može opravdano konstatirati da je novi postupak korištenja rotacijskog kaldo konvertora našao industrijsku primjenu, posebno za koncentrate s različitim sadržajem olova. Uz koncentrate olova kaldo konvertor koristi se i za preradu sekundarnih materijala koji sadrže bakar, plemenite metale i plastiku, uključujući iskorištene baterije i akumulatore te olovni otpad. Proces se zasniva na principu taljenja u lebdećem stanju u rotacijskom kaldo konvertoru (diskontinuirano/serijski).

U prvoj fazi koncentrat i talitelji se tale na oko 1100 °C, uz upuhivanje tehničkog kisika i zraka, pri čemu sulfidi prelaze u okside, a dobivaju se oksidna talina i SO<sub>2</sub> plin [30]. U drugoj fazi, dolazi do redukcije koksnom prašinom pri čemu nastaje sirovo olovo s 99,5 % Pb i troska [5, 30].

Šarža se, prije nego se unese u konvertor kroz koplje suši na sadržaj vlage < 1 % [2]. Nakon toga slijedi reakcija šarže sa zrakom koji je obogaćen kisikom. Kao talitelji dodaju se željezo i vapno kako bi se vezali sa silicijem i proizveli koncentriranu trosku. Nastala troska ima visok sadržaj PbO koja se zatim reducira pomoću koksa na prosječni sadržaj olova u troski od 4 % Pb. Rastaljeno olovo i troska ispuštaju se odvojeno. Izlivene olovne poluge

odlaze na naknadni postupak rafinacije. Kaldo konvertor cijeli je smješten u ventilacijskom prostoru u kojem se generiraju izlazni plinovi u količini od 25 000 Nm<sup>3</sup>/h sa sadržajem SO<sub>2</sub> od 4 - 5 %. Izlazni plinovi se tada miješaju s procesnim plinovima od susjednih konvertora te se odvođe u postrojenje za dobivanje sulfatne kiseline.

Taljenje u kaldo konvertoru odvija se u blago nagnutom položaju u kojem konvertor rotira oko svoje osi (slika 13) [41]. Kaldo konvertor ne zahtjeva dodatan unos energije, a velika količina oslobođene energije iskorištava se i prevodi u električnu energiju.



**Slika 13. Kaldo konvertor**

**a) Pozicije rada kaldo konvertora [41]:**

- 1 - Pozicija za punjenje, 2 - Pozicija za unošenje kisika i taljenje,  
3 - Pozicija za ispuštanje rastaljenog olova*

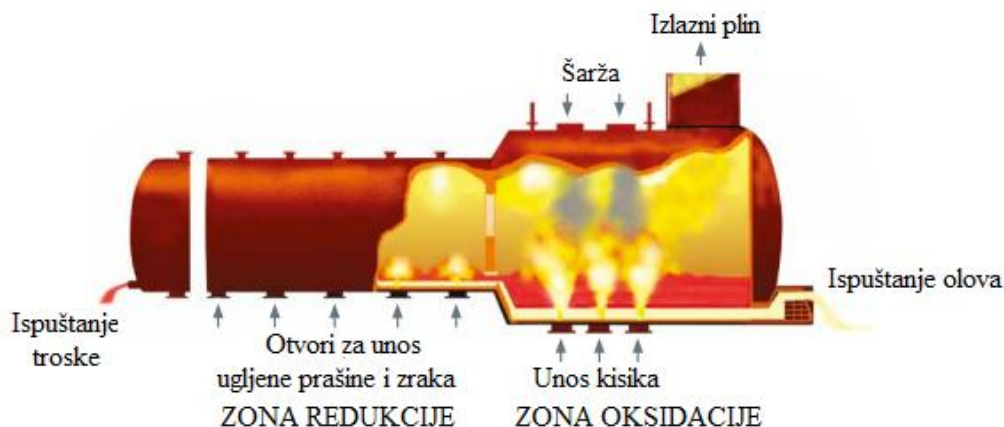
**b) Kaldo konvertor - Boliden, Rönnskär, Švedska [42]**

Na mjestu punjenja šarže kaldo konvertor je nagnut i nalazi se u poziciji 1 (slika 13a) [43]. Zatim se stavlja u poziciju 2 u kojoj se unosi kisik i odvija proces taljenja. Položaj konvertora mora biti horizontalan, pod kutom od 20° kako bi se omogućila veća kontaktna površina između tekućeg metala, troske i kisika koji se upuhuje. Osim toga, postiže se konstantno miješanje troske, učinkovito oksidiranje nečistoća te sprječavanje da vatrootalna obloga bude lokalno pregrijana od CO plamena. U poziciji 3 slijedi ispuštanje olova.

Primjenom TBRC postupka, potrebna energija za izvođenje postupka smanjila se za 3 - 5 puta u odnosu na prvobitne postupke u Rönnskäru, a pet puta u odnosu na konvencionalni postupak [30]. Prednost postupka je i velika brzina prerade koncentrata, koji ne smiju imati sadržaj vlage > 7 %, a mogu imati i promjenjiv sadržaj olova.

### 3. 4. 6 QSL postupak

QSL postupak (eng. „Queneau - Schuhmann – Lurgi“) su osmislila i patentirala dva Amerikanca P. E. Queneau i R. Schuhmann, Jr. na osnovu kojeg su njemačke tvrtke Lurgi AG i Berzelius Metall GmbH razvile QSL proces. Prvi put je primijenjen 1981. godine u mjestu Duisburg, Zapadna Njemačka [2, 44]. QSL postupak primjenjuje se za kontinuirano taljenje olovnih koncentrata koji se zasniva na autogenoj oksidaciji koncentrata praćenoj ubrizgavanjem kisika u korito [30]. Proces taljenja se odvija u 33 metra vodoravnom QSL reaktoru s kružnim presjekom, podijeljenim u dvije zone: zonu oksidacije, promjera 3,5 m i zonu redukcije, promjera 3 m (slika 14) [44].



**Slika 14. Shematski prikaz reaktora u QSL postupku [43]**

Cijeli postupak se odvija u blago nagnutom (0,5 %), zatvorenom reaktoru za taljenje [2]. Reaktor je podijeljen s pregradnim zidom na zonu oksidacije (taljenja) i zonu redukcije. Kada je proces zaustavljen reaktor se može nagnuti pod kutem od 90° po svojoj longitudinalnoj osi. QSL postupak je namijenjen za taljenje svih tipova olovnih koncentrata, kao i sekundarnih sirovina pri čemu se kisik zajedno s fosilnim gorivom ubrizgava pod visokim tlakom ispod površine taline. Reaktor je obložen visoko kvalitetnom krom - magnezitnom vatrostalnom oblogom na područjima koja su izložena ekstremnijim uvjetima rada, kao što je područje pregradnog zida i područje oko uronjenih sapnica za unos kisika i ugljena. Radni vijek ovakve vatrostalne obloge iznosi 1 - 2 godine bez korištenja sustava za hlađenje vodom.

Priprema šarže je relativno jednostavna i sastavljena je od sustava za kontrolu težine i sustava za miješanje [2]. Sekundarne sirovine olova mogu se direktno unijeti u reaktor, dok se izvagana, vlažna i aglomerirana ulazna mješavina zatim kontinuirano uvodi kroz ulaze koji se nalaze na vrhu reaktora. Šarža zatim pada u dispergiranu rastaljenu smjesu „primarne“ troske i sirovog olova dok se kisik unosi kroz sapnice na dnu reaktora. U talini autogena reakcija taljenja pokreće konvertiranje nekih spojeva olova direktno u olovo niskog sadržaja sumpora pri čemu dolazi do nastajanja „primarne“ troske sa sadržajem olovnog oksida 35 - 45 %. Za bolju kontrolu procesa, sadržaj olova u troski mjeri se svakih 1 - 2 sata. Uzorak se uzima iz reaktora kroz otvor za uzorkovanje, zatim analizira te ako postoji potreba, dolazi do korekcije količine kisika i brzine dodavanja šarže. Egzotermne reakcije odvijaju se između 1050 - 1100 °C te se prate pomoću trajno ugrađenih termoparova ili pomoću ručnog mjerenja temperature termoparovima za jednokratnu upotrebu. Oksidacijska atmosfera može biti kontrolirana povećanjem ili smanjenjem odnosa kisika i goriva u šarži. Kao gorivo mogu se koristiti dostupne sirovine niske cijene kao što je to bitumenski ugljen ili petrolejski koks. Za vrijeme unosa šarže u peć, toplina se osigurava upuhivanjem prirodnog plina kroz sapnice i izgaranjem koje se odvija u reaktoru sa smjesom zrak/kisik.

Troska teče ispod uronjenog pregradnog zida u zonu redukcije troske gdje se olovni oksid postepeno reducira na metalno olovo pomoću ugljene prašine kao redukcijskog sredstva [2]. Ugljen se unosi u talinu kroz niz sapnica koje se nalaze na dnu zone redukcije zajedno s određenom količinom kisika koji je potreban kako bi se podesio željeni redukcijski potencijal u talini. Aktivitet kisika progresivno opada preko cijele duljine redukcijske zone, a temperatura troske se kontinuirano povećava sve dok se ne ispusti. Sapnice su razmaknute dovoljno jedna od druge kako bi se prskanje taline svelo na minimum i kako bi se pospješilo nastajanje serije reakcija između plina i troske u obliku mjehurića koji postepeno smanjuju aktivitet kisika i povećavaju temperaturu troske. Ova kemijski aktivna miješajuća područja su

odvojena s područjima pasivnog taloženja olova. Na kraju redukcijske zone troske nalazi se veće područje taloženja kako bi se pospješilo odvajanje troske s niskim sadržajem olova i tekućeg olova. Područje se može i zagrijavati s pomoćnim gorionicima koji se nalaze na vrhu reaktora. Istaloženo metalno olovo polako se kreće i vraća u zonu oksidacije te se miješa s ostatkom primarno nastalog olova prije nego se ispusti u sifon te pošalje na rafinaciju. Završna troska se ispušta na kraju zone redukcije te se granulira. Toplinske reakcije ugljika su endotermne i odvijaju se pri temperaturama 1150 - 1250 °C.

QSL postupak koristi gotovo čisti kisik, što, baš kao u Kivcet postupku, daje relativno male volumene izlaznog plina s visokim sadržajem SO<sub>2</sub> [2]. Stvarni volumen izlaznog plina iz QSL reaktora u Stolbergu iznosi 23 500 Nm<sup>3</sup>/h s više od 14 % SO<sub>2</sub> ovisno o tipu koncentrata. Za QSL reaktor u Onsanu, volumen izlaznog plina približno iznosi 35 000 Nm<sup>3</sup>/h s 10 - 15 % SO<sub>2</sub>. Toplina izlaznih plinova se iskorištava u oba postrojenja i koristi u svrhu smanjenja potrebne dodatne energije. Kada se smanji sadržaj prašine na < 100 mg/Nm<sup>3</sup>, skupljena prašina se odmah vraća natrag u proces. Nakon prolaska izlaznog plina s visokim sadržajem SO<sub>2</sub> kroz nekoliko faza pročišćavanja, moguća je proizvodnja sulfatne kiseline čistoće do 99,5 %.

Troškovi prerade koncentrata u ovom postupku manji su za oko 30 % od prerade po konvencionalnom postupku [5]. Osim toga postoji i još nekoliko drugih prednosti kao npr. provođenje procesa u jednom agregatu, mogućnost rada i s vlažnom šaržom (10 - 12 % vlage), niža temperatura u reaktoru, visoko iskorištenje olova, mala količina troske i rad s koncentratima olova različite kvalitete (45 - 75 % Pb).

### **3. 4. 7 Taljenje olova u elektropeći**

Elektropeć kao šaržu može koristiti različite kompleksne sekundarne sirovine, kao što su one koje sadrže olovo/bakar, prašina, troska, mulj, otpad legura bakra, koncentracije koji sadrže olovo/bakar i dr. [16]. Ovisno o sirovinama koje se koriste, sirovo olovo, olovo/bakar bakrenac i spojevi olova/bakra odvajaju se od troske. Redukcijska sredstva koja se koriste su željezo, ugljen i koks. Mulj koji se koristi za pretaljivanje se peletizira i zatim suši u struji vrućeg zraka na < 2 - 3 % vlage. Sirovine se unose na vrh rastaljene smjese gdje reagiraju i stvaraju olovo i trosku, a njihovo ispuštanje se odvija periodično. Dimna prašina se skuplja i iz nje se dobiva cink, a skrutnute olovne poluge se naknadno rafiniraju pirometalurškim postupcima.

### **3. 5 OSTALI POSTUPCI DIREKTOG TALJENJA**

Tvrtke „Outokumpu“, „Noranda“ i „St. Joseph“ također imaju svoja rješenja pirometalurške prerade olovnih koncentrata direktnim taljenjem i redukcijom PbO u jednom agregatu, ali za razliku od ostalih postupaka direktnog taljenja nisu našli veću industrijsku primjenu [5, 30].

#### *Outokumpu postupak*

Finski postupak Outokumpu [5, 30] je industrijski primjenjiv, naročito za velike kapacitete i preradu koncentrata različitog sastava, pri čemu je iskorištenje olova 95 - 99 % ovisno o kvaliteti koncentrata, a utrošak energije 180 kwh/t koncentrata. Koncentrat olova, osušen na < 0,1 % vlage i talitelji, ubrizgavaju se u donji dio peći za taljenje koristeći

predgrijani zrak. Taljenje se provodi u suspenziji, a sirovo olovo s 2 % S i troska s 15 % Pb kao produkti taljenja izljevaju se i obrađuju u posebnoj peći s hlađenim dnom. Konačni proizvodi iz separacijske peći su troska s 2 % Pb, bakreni kamenac i hladno sirovo olovo koje praktički ne sadrži sumpor.

#### *Noranda postupak*

Noranda je patentirao postupak za direktno taljenje olova koji ujedno predstavlja nastavak Noranda postupka za dobivanje bakra [5]. Peletizirani koncentrat se dovodi na površinu korita koje se nalazi u izduženom reaktoru. Procesni zrak se uvodi kroz horizontalne imerzione sapnice i dolazi do progresivne prerade cijelom dužinom peći s protustrujnim protokom metala i troske. Noranda postupak je po svemu najbliži QSL postupku.

#### *St. Jozef postupak*

St. Jozef postupak bazira se na metodi imerzionog taljenja olovnog koncentrata u konvertoru [5]. Koncentrat se ubacuje sa zrakom kroz mlaznice u olovnu otopinu. Brzina protoka zraka određuje se na osnovu potrebne količine kisika za prevođenje PbS-a iz koncentrata u metalno olovo. Nakon toga predložen je postupak imerznog taljenja sličan prethodnom, kod kojeg se ugljen unosi zajedno s koncentratom.

### **3. 6 RAFINACIJA**

Sirovo olovo proizvedeno postupcima direktnog taljenja nije čisto i uvijek sadrži određene primjese te mu se sastav obično kreće u granicama: 92 - 99 % Pb; 0,1 - 5,0 % Cu; 0,1 - 1,3 % As; 0,1 - 1,5 % Sb; 0,06 - 1,35 % Sn; do 0,3 % Bi; 0,05 - 0,8 % Ag i 0,0001 - 0,05 % Au [30]. Rafinacija (pročišćavanje) sirovog olova potrebna je zbog toga što primjese jako mijenjaju fizička i kemijska svojstva olova (tvrdoću, plastičnost, korozivnu postojanost i dr.) i što mnoge primjese u sirovom olovu sadrže korisne metale koje je njegovom rafinacijom moguće izdvojiti i dobiti u vidu komercijalnog proizvoda. Rafinacija može biti pirometalurška ili elektrolitička.

#### **3. 6. 1 Pirometalurška rafinacija**

Pirometalurški postupci rafinacije su postupci u kojima se najčešće pomoću sekvencijalnog zagrijavanja i hlađenja pod različitim uvjetima i pri različitoj temperaturi, metalne nečistoće oksidiraju te se tako uklanjaju s površine [6, 10, 18, 30]. U pirometalurškoj rafinaciji, potrebne su različite faze odvajanja za uklanjanje svakog pojedinog metala.

##### *Rafinacija olova od bakra:*

Uklanjanje bakra provodi se na način da se izlivena poluga od sirovog olova zagrijava do iznad njenog tališta i drži na toj temperaturi [10]. Kruti bakar i bakreni sulfid, eventualno pomiješan sa sulfidima olova i drugih metala, isplivaju na površinu taline i skidaju se kao troska te se dalje šalju na rafinaciju ili se koriste kao bakronosni materijal. Za djelotvornije uklanjanje bakra dodaje se sumpor postupak finog odbakravanja.

##### *Rafinacija olova od arsena, antimona i kositra:*

Ovi elementi su uvijek prisutni u sirovom olovu, kemijski su reaktivniji od olova i mogu se ukloniti na dva načina [30]:

- postupkom omekšavanja (olovo se tretira oksidacijom (zrak, salitra itd.)) pri čemu dolazi do oksidacije primjesa koje u vidu specifično lakših oksida isplivaju na površinu olova kao troska u koju odlazi i dio olova (kao PbO),
- Harrisovim postupkom: postupak oksidacije primjesa salitrom u prisustvu natrij - hidroksida, tzv. bazni postupak u kojem olovo ne oksidira i ne prelazi u oksidnu trosku.

#### *Rafinacija olova od plemenitih metala:*

U procesu redukcijskoj taljenja aglomerata u šahtnoj peći plemeniti metali uglavnom prelaze u sirovo olovo [30]. Njihova količina u sirovom olovu iznosi: srebro do 3 kg/t, zlato do 10 g/t mada ovaj sadržaj pretežno zavisi o kvaliteti koncentrata olova. Srebro i zlato se iz sirovog olova mogu ukloniti sljedećim postupcima: oksidacijskim taljenjem sirovog olova, selektivnom kristalizacijom i postupkom međusobnog reagiranja srebra i zlata s metalnim cinkom tzv. Parkesov postupak (isključivo se koristi u industrijskoj praksi).

#### *Rafinacija olova od cinka:*

Poslije rafinacije sirovog olova od plemenitih metala u njemu zaostaje najviše 0,7 % cinka kojeg je neophodno odstraniti [30]. Cink se uklanja jednim od sljedećih postupaka: oksidacijski, rafinacijom s klorom (Betterton postupak), alkalnim postupkom i vakuumskim postupkom (vakuumska destilacija).

#### *Rafinacija olova od bizmuta:*

Bizmut olovu jako smanjuje korozivnu postojanost, a s druge strane bizmut je skup i tražen metal te je opravdano njegovo dobivanje i pri sadržaju > 0,03 % u olovu [30]. Bizmut se iz olova može odstraniti:

- pirometalurškim postupkom rafinacije pomoću metalnog kalcija (- Kroll - Bettertonov postupak) i
- hidrometalurškim (elektrolitičkim) postupkom rafinacije koji je skup i toksičan postupak i koristi se samo za rafinaciju olova koje sadrži > 0,5 % Bi.

#### *Rafinacija olova od kalcija i magnezija:*

Olovo poslije odstranivanja bizmuta sadrži 0,03 - 0,07 % Ca, 0,12 - 0,18 % Mg i izvjesnu količinu zaostalog cinka i antimona [30]. Radi potpune rafinacije i dobivanja rafiniranog (sirovog) olova, neophodno je ove primjese - metale također odstraniti završnom rafinacijom, koja se u praksi često naziva i „pranje olova“, nakon čega se dobiva komercijalno rafinirano olovo. Odstranjivanje navedenih metala teorijski se može izvesti propuhivanjem olova zrakom (750 - 800 °C), kloriranjem i postupkom alkalne oksidacije.

Dobiveno čisto olovo se zatim lijeva u ingote (slika 15) koji se koriste za proizvodnju gotovih proizvoda.

### **3. 6. 2 Elektrolitička rafinacija**

Elektrolitička rafinacija se provodi nakon uklanjanja bakra i postupka omekšavanja [3, 10]. Uspješna elektrolitička rafinacija je moguća od razvijanja Bettsovog postupka početkom 20. stoljeća. Bettsov postupak koristi velike anode od lijevanog sirovog olova, a kao katode služe ploče čistog olova. Elektrolit je otopina olovnog (II) - heksafluorosilikata ( $PbSiF_6$ ) otopljenog u heksafluorosilikatnoj kiselini. Propuštanjem električne struje na katodi se izlučuje čisto olovo, a uz anodu se stvara anodni mulj koji sadrži metale plemenitije od olova (srebro, zlato, antimon, bizmut) koji se određenim postupcima izdvajaju iz mulja.





**Slika 15. Rafinirano olovo - ingoti [45, 46]**

### **3. 7 EMISIJA I UTJECAJ NA PRIRODU**

Poznato je da je postupak taljenja jedan od najvećih razloga zagađenja okoliša [47]. Kada se odvija taljenje, uz metal nastaje i troska. Čestice troske se emitiraju u zrak te mogu izazvati štetne posljedice. Međutim, većina štetnih posljedica ne dolazi od troske, nego od štetnih plinova koji nastaju prilikom taljenja. Taljenjem sulfidnih ruda (kao što je galenit) nastaje plin  $\text{SO}_2$  koji se emitira u atmosferu.  $\text{SO}_2$  plin reagira s atmosferom pri čemu nastaju maglice sulfatne kiseline, koje kasnije padaju na tlo u obliku kisele kiše. Ovo je najveći razlog povećanja kiselosti u jezerima i tlu gdje se nalaze razne vegetacije i prebivaju mnoge životinje. Dugotrajnim prebivanjem na ovakvim mjestima dolazi do štetnih posljedica.

Ostatci materijala nakon iskapanja rude, odnosno olovni otpaci, teški metali i kemikalije koje su odbačene zajedno s otpadnom vodom u otpadna jezera, upijaju se u tlo te prelaze u vodoopskrbu što je posebno izraženo za vrijeme padanja kiše [4]. Nakon zatvaranja rudnika i talionica, višak materijala koji je nastao i dalje predstavlja probleme za okoliš te okolno stanovništvo ostaje izloženo olovu. Na slici 16 nalaze se primjeri umjetnog jezera koje sadrže kontaminiranu vodu te predstavljaju primjer kontaminacije okolnog vodenog sistema olovom.



**Slika 16. Primjeri kontaminacije olovom u prirodi [4]**

Neki postupci taljenja i talionice olova predstavljaju ozbiljnu opasnost po zdravlje [47]. Primjer je mjesto La Oroya, Peru, gdje je više od 30 000 prisiljeno živjeti u području visoke emisije štetnih plinova. Zabilježeno je više od 90 % djece koja imaju velike količine olova u krvi. Svijest o štetnosti olova po zdravlje je naročito poražavajuća kod djece ispod 6

godina [4]. Ona su najizloženija olovu zbog toga što apsorbiraju olovo s igrališta/tla. Čak i u tragovima, olovo može uzrokovati niz negativnih posljedica u razvoju djece zahvaćajući živčani sustav što uzrokuje usporen rast, nedostatak pažnje, probleme u ponašanju i sl. Važno je razumjeti da taljenje, iako je esencijalno za dobivanje proizvoda koje svakodnevno koristimo, uzrokuje nepopravljivu štetu za zdravlje ljudi, sigurnost i prirodu u cijelosti [47].

Gotovo cjelokupno onečišćenje okoliša olovom je posljedica ljudske aktivnosti [48]. Najveća izloženost olovu je uzrokovana nekadašnjim korištenjem olova u benzinu. Iako je benzin s olovom već gotovo potpuno izbačen iz upotrebe, dugogodišnje taloženje olovne prašine u tlu i danas predstavlja velik ekološki problem i znanstvenici smatraju da će još dugi niz godina olovo biti prisutno u tlu i zraku u obliku prašine. Nekada su uglavnom industrijski i visoko urbani dijelovi imali povišene koncentracije olova u zraku, a danas i ruralna područja pokazuju sličan trend zbog prijenosa olova vjetrom.

#### **4 ZAKLJUČAK**

U posljednjih nekoliko desetljeća metalurgija olova se nalazi na ekonomskom i tehnologijskom križanju što je dovelo do uvođenja novih tehnologija u proizvodnji olova. Strogi ekološki zahtjevi i zakonske odredbe, na direktan ili indirektan način, također su snažno utjecali na razvoj suvremenih postupaka dobivanja olova. S obzirom da se oko 80 % olova koristi za baterije i akumulatore, velika je pažnja usmjerena upravo na njihovo odlaganje, prikupljanje, reciklažu i preradu što direktno vodi ka smanjenju potrošnje primarnih olovnih sirovina.

Postupci direktnog taljenja olova kontinuirano se moderniziraju u cilju smanjenja emisije štetnih plinova, povećanja iskorištenja svih nastalih međuprodukata te što većeg udjela sekundarnih sirovina u odnosu na primarne u procesima taljenja. Razvijeni su mnogi postupci direktnog taljenja olova od kojih su neki ostali samo kao pilot postrojenja, a neki su našli industrijsku upotrebu, kao što su: Ausmelt/ISA postupak, Kivcet, QSL i Boliden TBRC. Ipak, Ausmelt/ISA postupak se zbog jednostavnosti samog postupka pokazao kao najbolje rješenje za proizvodnju olova i mnogih drugih metala što i pokazuju podaci od 65 komercijalnih Ausmelt/ISA peći (2013. godina) [40].



## 5 LITERATURA

- [1] A. Siegmund, Primary Lead Production, A Survey of Existing Smelters, RSR, Technologies Inc., USA, 2003.  
[http://www.gcteng.com/wp-content/uploads/2013/02/2000\\_Primary\\_Lead\\_Survey.pdf](http://www.gcteng.com/wp-content/uploads/2013/02/2000_Primary_Lead_Survey.pdf)  
(16.08.2015.)
- [2] A. Siegmund, Modern Applied Tehnologies for Primary Lead Smelting at the Beginning of the 21<sup>st</sup> Century, RSR Technologies Inc., USA, 2003.  
[http://www.gcteng.com/wp-content/uploads/2013/02/2003\\_Paper\\_Yazawa-Conf.pdf](http://www.gcteng.com/wp-content/uploads/2013/02/2003_Paper_Yazawa-Conf.pdf)  
(16.08.2015.)
- [3] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/pb/spojevi.html> (16.08.2015.)
- [4] N. Fobi, Lead Smelting International Review, Atlanta, 2007.  
[http://www.hsph.harvard.edu/mining/files/Lead\\_Smelting\\_International\\_Review.doc](http://www.hsph.harvard.edu/mining/files/Lead_Smelting_International_Review.doc)  
(22.08.2015.)
- [5] B. Nikolić, M. Sokić, Ž. Kamberović, Razvoj savremenih postupaka dobijanja olova, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2004.  
<http://www.metalurgija.org.rs/mjom/vol10/No%204/NIKOLIC.pdf> (22.12.2013.)
- [6] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala I, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [7] D. Draškić, Industrijska primjena pripreme mineralnih sirovina, RGF, Beograd, 1986.
- [8] I. Filipović, Olovo, cink i srebro, Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2012.  
[http://rudar.rgn.hr/~sborosos/PMiP/Pb\\_Zn\\_Ag\\_seminar.pdf](http://rudar.rgn.hr/~sborosos/PMiP/Pb_Zn_Ag_seminar.pdf) (21.08.2015.)
- [9] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Olovo\\_\(element\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Olovo_(element)) (06.08.2015.)
- [10] Lead Industry Profile.  
<http://www.ila-lead.org/UserFiles/File/factbook/chapter4.pdf> (15.08.2015)
- [11] Lead: Resource Distribution and Production,  
<http://metallpedia.asianmetal.com/metal/lead/resources&production.shtml> (01.09.2015.)
- [12] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/mcs-2014-lead.pdf> (01.09.2015.)
- [13] Lead, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2014.
- [14] <https://www.lme.com/metals/non-ferrous/lead/production-and-consumption/>  
(02.09.2015.)
- [15] <http://www.commoditiescontrol.com/eagrtrader/commodityknowledge/lead/lead.htm>  
(27.08.2015.)
- [16] Processes to Produce Lead and Tin, 2014.  
[http://www.eurometaux.org/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?Command=Core\\_Download&EntryId=7170&PortalId=0&TabId=57](http://www.eurometaux.org/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?Command=Core_Download&EntryId=7170&PortalId=0&TabId=57) (15.08.2015.)
- [17] J. Kuenen, Lead Production, EMEP/EEA Emission Inventory Guidebook, 2013.  
<http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2013/part-b-sectoral-guidance-chapters/2-industrial-processes/2-c-metal-production/2-c-5-lead-production> (16.08.2015.)

- [18] Metal Manufacturing, Refining and Finishing Works, Lead Works, 1995.  
[https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/314242/scho0195bjku-e-e.pdf](https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/314242/scho0195bjku-e-e.pdf) (19.08.2015.)
- [19] S. Arnout, E. Nagels, B. Blanpain, Thermodynamics of Lead Recycling, Leuven, 2011.  
[http://www.researchgate.net/publication/230816603\\_Thermodynamics\\_of\\_lead\\_recycling](http://www.researchgate.net/publication/230816603_Thermodynamics_of_lead_recycling) (26.08.2015.)
- [20] <http://www.peelscrapmetalrecycling.com/blog/?p=264> (02.09.2015.)
- [21] <http://www.supremebatteries.in/batteryplatescrap.html> (02.09.2015.)
- [22] <https://de.wikipedia.org/wiki/Galenit> (03.09.2015.)
- [23] <http://www.contangorudnik.co.rs/sr/o-kompaniji/weblinks/prerada> (30.08.2015.)
- [24] Manual for Lead Concentrating, Smelting and Refining, 1999,  
<http://www.npi.gov.au/sites/www.npi.gov.au/files/resources/9edafaae-e7d9-f044-9923-293f5ba7250b/files/flead.pdf> (29.08.2015.)
- [25] <https://www.youtube.com/watch?v=oAktJOv7Zsk> (04.09.2015.)
- [26] [https://www.osha.gov/SLTC/etools/leadsmelter/popups/crosssectionblastfurnace\\_popup.html](https://www.osha.gov/SLTC/etools/leadsmelter/popups/crosssectionblastfurnace_popup.html) (04.09.2015.)
- [27] <http://siddikabasemetalsmelting.weebly.com/lead-smelting.html> (26.08.2015.)
- [28] <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/lead/extraction.shtml> (26.08.2015.)
- [29] O. Rentz, S. Hahre, F. Schultman, Report on Best Available Techniques (BAT) in German Zinc and Lead Production, Karlsruhe, 1999.  
<http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2491.pdf> (23.08.2015)
- [30] R. Ž. Vračar, Teorija i praksa dobivanja obojenih metala, Beograd, 2010.
- [31] <http://www.portovesme.it/EN/Production/Pages/lead-line-kss.aspx> (03.09.2015.)
- [32] <http://loe.org/shows/segments.html?programID=08-P13-00002&segmentID=2> (03.09.2015.)
- [33] <http://vcm.ukg.kz/en/working4.htm> (02.09.2015.)
- [34] <http://www.keytometals.com/freedemo/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&LN=DA&NM=366> (11.09.2015.)
- [35] <http://www.metsoc.org/virtualtour/processes/zinc-lead/kivcetlarge.asp> (22.12.2013)
- [36] J. Rioux, T. A. Moore, G. J. McTeer, D. L. Verhelst: Teck's KIVCETTM Lead Tapping Experience, 2014.  
<http://www.saimm.co.za/Conferences/FurnaceTapping/233-Rioux.pdf> (15.08.2015.)
- [37] S, Hughes, M. A. Reuter, R. Baxter, A. Kaye, Ausmelt Technology for Lead and Zinc Processing, Melbourne 2008.  
[http://www.saimm.co.za/Conferences/PbZn2008/147-162\\_Hughes.pdf](http://www.saimm.co.za/Conferences/PbZn2008/147-162_Hughes.pdf) (07.08.2015.)
- [38] <https://en.wikipedia.org/wiki/Outotec> (24.08.2015.)
- [39] Outotec Solutions For Lead Processing,  
<http://www.outotec.com/en/Products--services/Non-ferrous-metals-processing/> (24.08.2015.)

- [40] P. Abbott, Ozmine, Jakarta, Indonesia, 2013.  
<https://www.austrade.gov.au/ArticleDocuments/1418/ozmine2013-session-4-Paul-Abbot.pdf.aspx> (25.8.2015.)
- [41] [http://www.responsiblerecycling.org/sites/default/files/styles/large/public/book-pages/Kaldo%20furnace%20infographic%20ex%20Boliden%20website%20\(Copy\).JPG?itok=Lq2sII5](http://www.responsiblerecycling.org/sites/default/files/styles/large/public/book-pages/Kaldo%20furnace%20infographic%20ex%20Boliden%20website%20(Copy).JPG?itok=Lq2sII5) (25.8.2015.)
- [42] [http://www.outotec.com/Global/Products%20and%20services/Recycling%20and%20residues/Ronnskar\\_Kaldo.JPG](http://www.outotec.com/Global/Products%20and%20services/Recycling%20and%20residues/Ronnskar_Kaldo.JPG) (17.08.2015.)
- [43] <http://www.mechlook.com/the-kaldo-process/> (22.12.2013.)
- [44] [http://www.berzelius.de/berzelius\\_en/dokumente/BBH\\_EN.pdf](http://www.berzelius.de/berzelius_en/dokumente/BBH_EN.pdf) (23.12.2013.)
- [45] [http://www.alibaba.com/product-detail/lead-ingot-99-985\\_106210692/showimage.html](http://www.alibaba.com/product-detail/lead-ingot-99-985_106210692/showimage.html) (29.08.2015.)
- [46] [http://sophia625.en.ec21.com/Lead\\_Ingot\\_PB99.940\\_PB99.97\\_PB99.985--7484554\\_7484586.html](http://sophia625.en.ec21.com/Lead_Ingot_PB99.940_PB99.97_PB99.985--7484554_7484586.html) (05.09.2015.)
- [47] <http://siddikabasemetalsmelting.weebly.com/impacts-of-smelting.html> (05.09.2015.)
- [48] <http://www.fris.hr/to-trebate-znati.html> (12.09.2015.)

## **ŽIVOTOPIS**

### **OSOBNI PODACI**

**Ime i prezime:** Vlado Džomba

**Datum i mjesto rođenja:** 09.03.1992., Banja Luka

**Adresa:** Branitelja Sunje 52, 44210 Sunja

**e-mail:** vladodzomba@gmail.com

### **OBRAZOVANJE**

- 1999. - 2007. Osnovna škola Sunja
- 2007. - 2011. Tehnička škola Sisak
- 2011. - 2015. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet

### **VJEŠTINE**

- Odlično poznavanje rada na računalu: programski jezik „C“, MS Office paket, „AutoCAD“, „CATIA“, većina „Adobe“ i „Autodesk“ softvera
- Strani jezik: engleski jezik - pasivno poznavanje u govoru i pisanju

### **HOBI**

- Crtanje, 3D modeliranje, projektiranje, animiranje i prodaja 3D virtualnih objekata u sklopu računalnog softvera „3ds Max Autodesk“