

Svojstva i primjena olova i njegovih legura

Vukančić, Mihael

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:647588>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-03**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering
and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mihael Vukančić

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Danko Ćorić, dipl. ing.

Student:

Mihael Vukančić

Zagreb, 2023.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Danku Ćoriću na stručnoj pomoći i savjetima prilikom izrade rada te asistentu Tomislavu Rodingeru, mag. ing., na pomoći pri traženju literature i savjetima tijekom izrade.

Posebne zahvale mojoj obitelji na velikoj potpori i motivaciji tijekom preddiplomskog studija.

Mihael Vukančić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 23 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 23 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Mihael Vukančić** JMBAG: **0035227892**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Svojstva i primjena olova i njegovih legura**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Properties and application of lead and its alloys**

Opis zadatka:

Olovo i njegove legure su konstrukcijski materijal iz skupine obojenih metala visoke gustoće koje odlikuju karakteristična mehanička i toplinska svojstva zahvaljujući kojima pronalazi primjenu na specifičnim područjima. U radu je potrebno opisati povijesni razvoj olova, biološke efekte, dostupne legure i njihova svojstva, te navesti moguća područja i primjere primjene.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2022.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Danko Čorić

Datum predaje rada:

1. rok: 20. 2. 2023.
2. rok (izvanredni): 10. 7. 2023.
3. rok: 18. 9. 2023.

Predvidjeni datumi obrane:

1. rok: 27. 2. – 3. 3. 2023.
2. rok (izvanredni): 14. 7. 2023.
3. rok: 25. 9. – 29. 9. 2023.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
POPIS KRATICA	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD.....	1
2. OPĆENITO O OLOVU.....	2
2.1. Mehanička svojstva olova.....	2
2.2. Toplinska svojstva olova.....	3
3. DOBIVANJE OLOVA.....	4
3.1.1. Galenit.....	4
3.2. Postupci dobivanja olova	5
3.2.1. Pržno-redukcijski postupak.....	5
3.2.2. Pržno-reakcijski postupak.....	6
3.2.3. Taložni postupak.....	6
3.2.4. Direktno taljenje.....	7
3.2.4.1. Boliden postupak	7
3.2.4.2. KIVCET postupak	7
3.3. Rafinacija olova	8
3.3.1. Uklanjanje bakra	9
3.3.2. Uklanjanje arsena, antimona i kositra	9
3.3.2.1. Harrisov postupak	9
3.3.2.2. Oksidacija zrakom	10
3.3.3. Uklanjanje srebra	10
3.3.4. Uklanjanje cinka	10
3.3.5. Uklanjanje bizmuta	11
3.3.6. Završna rafinacija.....	11
3.3.7. Elektrolitička rafinacija.....	12
4. POVIJESNI RAZVOJ OLOVA	13
5. RAZREDI I LEGURE OLOVA.....	16
5.1. Razredi olova	16
5.1.1. Čisto (korodirajuće) olovo	16
5.1.2. Obično olovo.....	17
5.1.3. Kemijsko olovo.....	17
5.1.4. Bakreno – ležajno olovo	17
5.2. Legure olova	17
5.2.1. Legure olova s antimonom.....	19

5.2.2.	Legure olova s kositrom.....	20
5.2.3.	Legure olova s kalcijem	20
5.2.4.	Legure olova s arsenom	21
5.2.5.	Legure olova sa srebrom	21
6.	PRIMJENA OLOVA I OLOVNIH LEGURA	22
6.1.	Akumulatori	22
6.2.	Obloga kabela	23
6.3.	Limovi	24
6.4.	Cijevi.....	24
6.5.	Lemovi	25
6.6.	Streljivo.....	25
6.7.	Anode.....	26
7.	RECIKLIRANJE OLOVA	27
8.	BIOLOŠKI EFEKTI OLOVA	29
8.1.	Utjecaj olova na čovjeka	29
8.2.	Utjecaj olova na djecu.....	30
8.3.	Prevenција i liječenje trovanja olovom.....	32
8.4.	Utjecaj olova na okoliš.....	34
9.	ZAKLJUČAK.....	36
	LITERATURA.....	37

POPIS SLIKA

Slika 1.	Rezerve olova u svijetu [5].....	4
Slika 2.	Galenit [7].....	5
Slika 3.	Newnamova peć [6].....	6
Slika 4.	Shematski prikaz KIVCET postupka [9].....	8
Slika 5.	Harrisov uređaj [6]	9
Slika 6.	Uređaj za vakuumsku destilaciju [6]	11
Slika 7.	Ingoti olova nakon rafinacije [12]	12
Slika 8.	Olovno punjenje za pračku [15]	13
Slika 9.	Rimske vodovodne cijevi izrađene od olova [17]	14
Slika 10.	Eutektički dijagram legure olovo-kositar [8]	20
Slika 11.	Područje primjene olova i olovnih legura [20].....	22
Slika 12.	Olovni automobilski akumulator [21]	23
Slika 13.	Višeslojni kabel s olovnom oblogom [22]	23
Slika 14.	Olovni prigušivač [23].....	24
Slika 15.	Olovne cijevi za orgulje [24]	24
Slika 16.	Olovni lem [25]	25
Slika 17.	Bakreno i olovno streljivo prije i nakon pogotka u metu [26]	25
Slika 18.	Olovna anoda za kromiranje [27]	26
Slika 19.	Rastavljeni akumulatori za recikliranje [31]	27
Slika 20.	Fotografija MRI mozga s prikazom smanjenja njegovog volumena uzrokovanog izloženosti olovu [39].....	31
Slika 21.	Preuranjene smrti u svijetu uzrokovane izloženosti olovu [40]	33

POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva elementa Pb [2]	2
Tablica 2. Mehanička svojstva olova [3].....	3
Tablica 3. Toplinska svojstva olova [4]	3
Tablica 4. Standardi za olovo pojedinih država [8].....	16
Tablica 5. UNS oznake, oblici proizvoda i mehanička svojstva olovnih legura [8]	18
Tablica 6. Primjena Pb-Sb legura [19]	19
Tablica 7. Posljedice uzrokovane razinom olova u krvi kod odrasle osobe [36]	30
Tablica 8. Posljedice uzrokovane razinom olova u krvi kod djece [37]	32

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A	%	istezljivost
c	J/(g K)	specifična toplina
E	GPa	modul elastičnosti
G	GPa	modul smicanja
HB		tvrdća ispitana metodom Brinell
HV		tvrdća ispitana metodom Vickers
L_i	kJ/mol	latentna toplina isparavanja
L_t	kJ/mol	latentna toplina taljenja
m_a		atomska masa
R_m	MPa	vlačna čvrstoća
$R_{p0,2}$	MPa	konvencionalna granica razvlačenja za trajnu deformaciju 0,2%
Z		atomski broj
α	$\mu\text{m}/(\text{m K})$	koeficijent linearnog rastezanja
ϑ_t	$^{\circ}\text{C}$	temperatura tališta
ϑ_v	$^{\circ}\text{C}$	temperatura vrelišta
λ	W/(m K)	toplinska vodljivost
ν		Poissonov faktor
ρ	g/cm^3	gustoća

POPIS KRATICA

Kratika	Opis kratice
ASTM	eng. „ <i>American Society for Testing and Materials</i> “ (Američko društvo za ispitivanje i materijale)
BLL	eng. „ <i>Blood Lead Level</i> “ (razina olova u krvi)
BS	eng. „ <i>British Standards</i> “ (Britanski standardi)
CSA	eng. „ <i>Canadian Standards Association</i> “ (Kanadsko društvo za normizaciju)
DIN	njem. „ <i>Deutsches Institut für Normung</i> “ (Njemački institut za normizaciju)
FCC	Plošno centrirana kubična kristalna rešetka
ISP	eng. „ <i>Imperial Smelting Process</i> “ (proces dobivanja cinka)
MRI	Magnetna rezonancija
UNS	eng. „ <i>Unified numbering system</i> “ (Jedinstveni sustav numeriranja)

SAŽETAK

U ovom radu opisani su olovo i njegove legure. Uvodni dio prikazuje opće podatke o olovu kao i njegova mehanička i toplinska svojstva. Potom su nabrojene najčešće rude iz kojih se dobiva olovo, a posebno je opisana najbitnija ruda galenit. Opisani su i postupci dobivanja olova te postupci rafinacije koji slijede nakon njih. Nakon toga sistematski je prikazana povijest olova te njegov razvitak, od otkrića u vrijeme drevnih civilizacija do danas. Prikazana je i podjela čistog olova na razrede kao i dostupne legure olova te njihova svojstva i područja primjene. S obzirom da se olovo primjenjuje u različitim granama industrije nabrojeni su i prikazani najčešći olovni proizvodi, a kako olovo ima veliku sposobnost recikliranja opisan je postupak recikliranja i njegove prednosti nad primarnom proizvodnjom olova. Uzimajući u obzir da je olovo toksičan metal, opisani su njegovi biološki efekti na čovjeka i okoliš s posebnim naglaskom utjecaja na djecu koja su najranjivija, a dani su i naputci za prevenciju i liječenje trovanja.

Ključne riječi: olovo, legure olova, svojstva i primjena olova, biološki efekti olova, recikliranje olova

SUMMARY

This thesis is aimed to analyse lead and its alloys. The introductory part provides general information about lead explaining its mechanical and thermal properties. Then there is a list of the most common ores used to obtain lead, followed by a thorough description of galena, which is one of the most important ores. This part of the thesis also offers an insight into lead processing describing the basic refining procedures. The next part of the thesis systematically presents the history of lead and its development, from the discovery in the time of ancient civilizations to the present. Moreover, this thesis provides the division of pure lead into classes, as well as available lead alloys explaining their properties and areas of application. Lead is used in various branches of industry, so this part of the thesis lists and shows most common products made of lead. Following part of the thesis describes recycling process of lead and shows its advantages compared to the primary production of lead. Considering that lead is a toxic metal, the paper goes on to investigate the biological effects on humans and the environment, with special emphasis on children, who are the most vulnerable. Furthermore, the paper gives basic instructions for prevention and treatment of lead poisoning.

Key words: lead, lead alloys, properties and applications of lead, biological effects of lead, recycling of lead

1. UVOD

Olovo je metal koji je poznat čovječanstvu od najdavnijih vremena. Posjeduje neobičnu kombinaciju fizikalnih i kemijskih svojstava te je jedan od neželjeznih metala s najširom uporabom, a iza cinka i željeza je najjeftiniji tehnički metal. Iako posjeduje loša mehanička svojstva nalazi primjenu na različitim mjestima, od kemijske i elektroničke industrije preko automobilske industrije i građevinarstva pa sve do vojne industrije. S obzirom na nisku temperatura tališta prikladan je za lijevanje i oblikovanje. Moguće ga je legirati kako bi se poboljšala razna svojstva. Olovo slično kao i aluminij ima dobru otpornost prema koroziji, odnosno zaštićuje se oksidnim slojem na zraku. Jedan je od najgušćih metala pa se zato primjenjuje i za zaštitu od štetnog djelovanja rendgenskog zračenja i gama zraka, a često se upotrebljava za zvučnu izolaciju.

Olovo je rijedak element u zemljinoj kori, ali budući da se nalazi u koncentriranim naslagama, može se proizvoditi po niskoj cijeni, a nalazi se na petom mjestu po potrošenoj tonaži nakon željeza, bakra, aluminija i cinka. [1]

Tijekom vremena utvrđeno je da olovo ima štetne učinke na čovjeka i okoliš, pa se redovno donose zakoni i regulacije kojima se propisuju dopuštene količine olova u zraku ili industrijskim postrojenjima.

2. OPĆENITO O OLOVU

Olovo (Pb) je relativno mekani metal. Srebrnastobijele ili sivkaste je boje te se nalazi u 14. skupini (IVa) periodnog sustava elemenata. Olovo je vrlo savitljivo, rastezljivo i gusto te je loš vodič električne energije. Poznato je još iz antičkih vremena te su alkemičari smatrali da je olovo najstariji metal. Vrlo je izdržljivo i otporno na koroziju što dokazuje stalna uporaba olovni vodovodni cijevi koje su postavljali stari Rimljani. Simbol Pb za olovo je skraćenica od latinske riječi za olovo plumbum. [2]

Svojstva elementa su prikazana u Tablici 1. te je vidljivo da olovo ima relativno nisku temperaturu tališta i vrelišta, ali i veliku gustoću.

Tablica 1. Svojstva elementa Pb [2]

Atomski broj, Z	82
Atomska masa, m_a	207,19
Temperatura tališta, ϑ_t	327,5 °C
Temperatura vrelišta, ϑ_v	1 744 °C
Gustoća pri 20 °C, ρ	11,34 g/cm ³

2.1. Mehanička svojstva olova

Olovo ima plošno centriranu kubičnu kristalnu rešetku (FCC), a osnovna mehanička svojstva prikazana su u Tablici 2. U usporedbi s drugim metalima koji se obično primjenjuju, vlačna čvrstoća olova je 6 puta manja nego vlačna čvrstoća aluminija, a čak 10 puta manja od vlačne čvrstoće bakra. Slično je i s tvrdoćom po Brinellu, tvrdoća olova je otprilike 3 puta manja od tvrdoće aluminija, a 7 puta manja od tvrdoće bakra.

Tablica 2. Mehanička svojstva olova [3]

Vlačna čvrstoća, R_m	18 MPa
Poissonov faktor, ν	0,42
Modul elastičnosti, E	14 GPa
Modul smicanja, G	4,9 GPa
Tvrdoća po Brinellu, HB	4,2
Tvrdoća po Vickersu, HV	5

Olovo je vrlo duktilno što znači da se može plastično deformirati, a i moguće su velike deformacije prije nego što materijal pukne. Zbog niske temperature tališta olovo puže već pri sobnoj temperaturi.

2.2. Toplinska svojstva olova

Toplinska svojstva olova prikazana su u Tablici 3. Toplinska vodljivost olova je otprilike 7 puta manja od toplinske vodljivosti aluminijske i 10 puta manja od toplinske vodljivosti bakra. Ipak, koeficijent linearnog rastezanja olova je nešto viši od koeficijenta linearnog rastezanja i aluminijske i bakra, a 2 puta je viši nego za željezo.

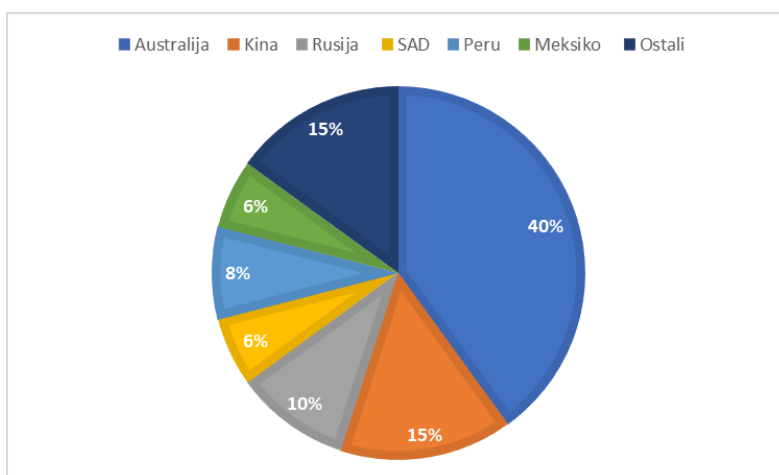
Tablica 3. Toplinska svojstva olova [4]

Toplinska vodljivost, λ	35 W/(m K)
Koeficijent linearnog rastezanja, α	28,9 $\mu\text{m}/(\text{m K})$
Specifična toplina, c	0,13 J/(g K)
Latentna toplina taljenja, L_t	4,799 kJ/mol
Latentna toplina isparavanja, L_i	177,7 kJ/mol

3. DOBIVANJE OLOVA

Sadržaj olova u Zemljinoj kori je 0,0016 %, a rezerve su obilne. Trenutačno procijenjeni volumen resursa veći je od 2 milijarde tona, a volumen rezervi je 89 milijuna tona. [5]

Najveće rezerve olova nalaze se većim dijelom u Australiji, Kini i Rusiji [Slika 1].



Slika 1. Rezerve olova u svijetu [5]

Rude su polimetalne i obogaćuju se flotacijom. Najpoznatije su:

- Galenit, PbS s 86,6% Pb
- Ceruzit, PbCO_3 s 77,5% Pb
- Anglezit, PbSO_4 s 68,3% Pb
- Vulfenit, PbMoO_4 s 56,4% Pb [6]

3.1.1. Galenit

Galenit [Slika 2] osim što je najbitniji izvor olova, bitan je i izvor srebra. Općenito je povezan sa značajnim količinama minerala cinka i bakra i obično se ne iskopava samostalno. Kad god je to moguće, galenit se odvaja od ostalih minerala usitnjavanjem nakon čega slijedi diferencijalna flotacija. Međutim, ponekad su mineralne čestice tako male i tako čvrsto spojene da odvajanje flotacijom nije učinkovito. U takvim slučajevima proizvode se masovni koncentracije koji sadrže olovo, cink i bakar. Ti se koncentracije zatim odvajaju pomoću ISP (eng. „*Imperial Smelting Process*“) postupka ili u postrojenjima integrirane polimetalne talionice. [8]



Slika 2. Galenit [7]

3.2. Postupci dobivanja olova

Proizvodnja olova se dijeli na primarnu i sekundarnu. Primarna proizvodnja podrazumijeva dobivanje olova iz iskopenih ruda, dok sekundarna proizvodnja podrazumijeva dobivanje iz otpada (najčešće iz akumulatora). Olovo je jedan od metala s najvišom mogućnosti recikliranja.

Postupci se dijele ovisno o vrsti rude pa postoje:

- Suhi, za sulfidnu rudu i niz među-produkata i otpadnih materijala
- Mokri, za oksidne rude (sadrže cink i bakar), koje se teško flotiraju

Češće se primjenjuju suhi postupci kao što su:

- Pržno-redukcijski, za sve rude u dva stupnja
- Pržno-reakcijski za čiste i bogate koncentrate
- Taložni
- Direktno taljenje, najnoviji [6]

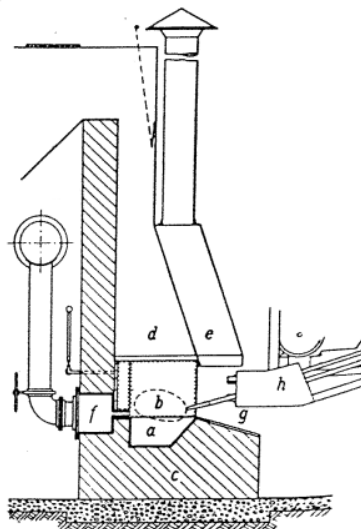
3.2.1. Pržno-redukcijski postupak

Pržno-redukcijski postupak sastoji se od prženja i taljenja. Primarna funkcija prženja je odstranjivanje sumpora, a sekundarna funkcija je aglomeracija, odnosno sinteriranje. Taljenje se odvija u visokoj ili šahtnoj peći, a kao gorivo se koristi koks.

3.2.2. Pržno-reakcijski postupak

Kod ovog postupka koriste se koritaste peći. Veliki napredak ostvaren je konstrukcijom Newnamove peći [Slika 3].

- a - ložište
- b - hladnjak
- c - nosiva konstrukcija
- d - odvodne cijevi
- f - sapnica za hlađenje
- g - lijevana ploča
- h - uređaj za miješanje



Slika 3. Newnamova peć [6]

Prednost Newnamove peći je što su u nju ugrađeni filtri pa se prženje i redukcija odvijaju paralelno. Rezultat toga je smanjena potrošnja goriva. Redukcija rude je brza i jeftina, a dobiveno olovo je dovoljne čistoće da se može odmah upotrijebiti za određene svrhe. [6]

3.2.3. Taložni postupak

Taložni postupak se više ne primjenjuje, nego ima samo povijesno značenje. Kod ovog postupka prženje nije bilo potrebno jer su se sulfidi direktno talili, dok se taljenje izvodilo pomoću željeza jer ono ima veći afinitet prema sumporu od olova. Reakcija dobivanja olova na ovaj način je reverzibilna pa su potrebne više temperature, a time i više goriva, uz malu količinu dobivenog olova. [6]

3.2.4. **Direktno taljenje**

Direktno taljenje je najnoviji postupak dobivanja olova. Kod ovog postupka nema potrebe za sinteriranjem sirovine, ali niti za uporabom koksa. Dva su osnovna postupka direktnog taljenja:

- Boliden postupak
- KIVCET postupak

3.2.4.1. *Boliden postupak*

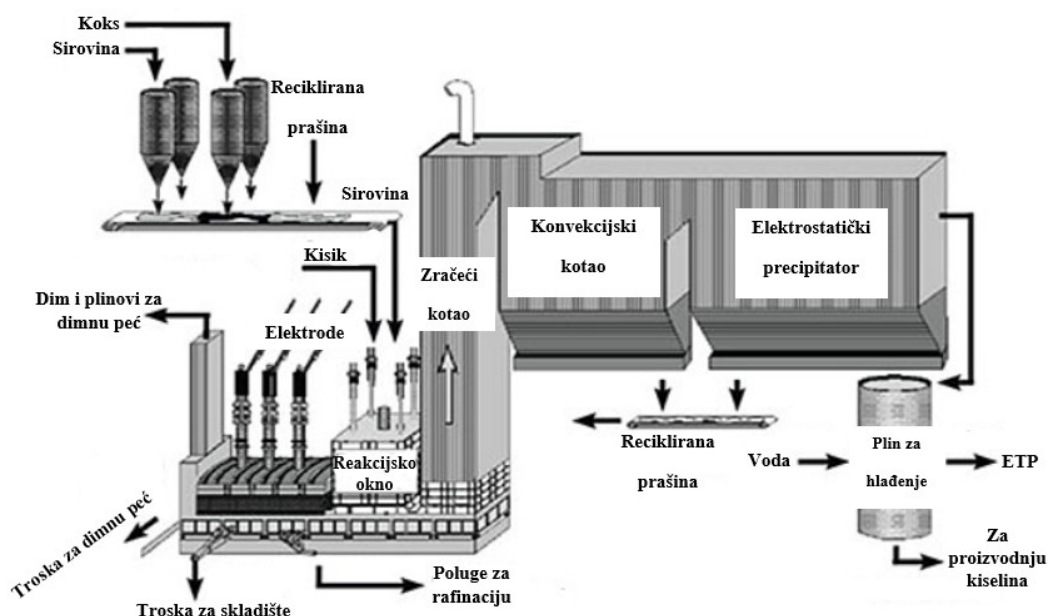
Postupak je razvijen u Švedskoj te se izvodi u elektropeći na temperaturi 1150 - 1350 °C gdje se zasip, mješavina koncentrata i prženca, direktno tali. Olovo dobiveno na ovaj način ima previše sumpora pa ga je nužno odsumporavati te nastaju velike količine prašine pri provođenju postupka. Razvijen je i *Novi Boliden postupak* gdje se tali kompletno sirovi koncentrat, no opet je potrebno odsumporavati, a i potrebna je posebna elektropeć za reduciranje troske. [6]

3.2.4.2. *KIVCET postupak*

KIVCET postupak razvijen je prvi put u Kazahstanu dok je prva komercijalna jedinica instalirana 1985. godine. Ovaj postupak dobivanja olova posebno je razvijen za složene rude s visokim sadržajem cinka. Ključne prednosti postupka su što nema potrebe za sinteriranjem, postupak je jednofazan, a taljenje autogeno. [9]

Ime za KIVCET postupak je skraćenica sastavljena od slova početnih ruskih riječi za kisik, autogeno taljenje, ciklon i elektrotermiju.

Talionica za KIVCET postupak sastoji se od reakcijskog okna, okna za otpadne plinove i električne peći (kao i kod Boliden postupka). Temperatura je nešto viša nego kod Boliden postupka. Sirovina se zajedno s čistim kisikom upuhuje u reakcijsko okno gdje se ona zapaljuje te se rastopljeno olovo i troska skupljaju u ložištu [Slika 4], a otpadni plinovi se odvođe dalje u dimnu peć.



Slika 4. Shematski prikaz KIVCET postupka [9]

3.3. Rafinacija olova

Sirovo olovo sadrži vrlo visok sadržaj olova (moguće je čak i 99 % Pb), dok ostatak čine drugi metali koje je potrebno ukloniti rafinacijom. Najčešći metali koji se pojavljuju su bakar, arsen, antimon, kositar, srebro, cink i bizmut.

Moguće je rafinirati pirometalurškim postupcima ili elektrolizom. Pirometalurški postupci se primjenjuju češće zbog toga što je omogućeno selektivno odvajanje primjesa te se dobiva čišće olovo. Ova rafinacija odvija se prema određenom redoslijedu tako da se prvo uklanja bakar, a pritom i uključci željeza te nemetalni uključci. Potom se uklanjaju elementi koji povisuju tvrdoću olova kao što su arsen, kositar i antimon, a zatim plemeniti metali poput srebra i zlata te nakon njih cink. Na kraju se uklanja bizmut, koji se efikasnije može ukloniti elektrolizom. Učestala je završna rafinacija nakon svih postupaka uklanjanja kako bi se uklonile moguće primjese zaostale u prijašnjim postupcima. Pirometalurška rafinacija dijeli se na kontinuiranu i diskontinuiranu. [10]

3.3.1. Uklanjanje bakra

Bakar se iz olova uklanja u dvije faze, prvo likvacijom, a zatim dodavanjem usitnjenog sumpora. Nakon taljenja olova dobivena talina se hladi te dolazi do laganog skrućivanja bakra koji ispliva na površinu te se jednostavno pokupi s površine taline. Moguće je također da uz bakar na površinu isplivaju i nikal i kobalt. Nakon likvacije udio bakra se dodatno smanjuje dodavanjem sumpora koji na sebe veže bakar te dolazi do stvaranja bakrovog sulfida (Cu_2S) koji slično kao i kod likvacije ispliva na površinu u obliku troske te se jednostavno pokupi. Troska iz obje faze se dalje može koristiti za dobivanje bakra.

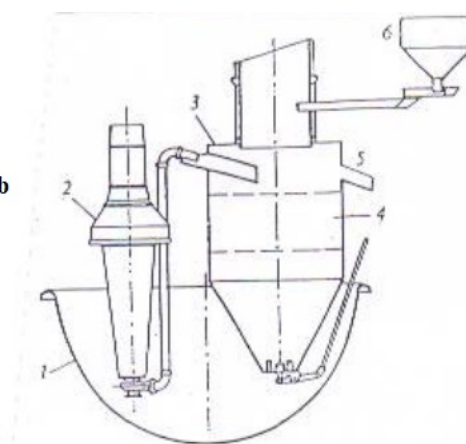
3.3.2. Uklanjanje arsena, antimona i kositra

Arsen, antimon i kositar čine olovo tvrdim pa se često ovaj dio rafinacije naziva omekšavanje olova. Ovi elementi imaju veći afinitet prema kisiku od olova pa se uklanjaju postupkom oksidacije Harrisovom metodom ili oksidacijom na zraku. [10]

3.3.2.1. Harrisov postupak

Harrisov postupak se izvodi u Harrisovom uređaju [Slika 5].

- 1 - kotao s rastaljenim Pb
- 2 - pumpa za prebacivanje Pb
- 3 - reakcijski cilindar
- 4 - sloj smjese soli
- 5 - izljev
- 6 - spremnik NaNO_3



Slika 5. Harrisov uređaj [6]

Trećina reakcijskog kotla (3) kao i polovica pumpe za prebacivanje olova (2) uronjeni su u kotao s rastaljenim olovom (1). Postupak započinje ubacivanjem rastaljenog natrij-hidroksida u reakcijski cilindar (3) te se potom iz kotla (1) pumpa rastaljeno olovo na takav način da bi sa što većom površinom došlo u kontakt s reagensom. Postepeno se dodaje natrij-nitrat (NaNO_3)

iz njegovog spremnika (6) kojemu se može dodati natrijev klorid zbog viskoznosti reakcijske smjese. Nakon što u potpunosti oksidiraju arsen, antimon i kositar, dodaje se još natrij-nitrata da bi došlo do promjene boje soli koje se kroz izljev (5) istiskuju iz reakcijskog cilindra (3). Ponovno se dodaje natrij-hidroksid te se proces nastavlja. Istisnuta smjesa soli sadrži visok udio natrij-hidroksida (moguće čak i 50 %), dok olova skoro pa i nema. Ona se prerađuje hidro-metalurški radi regeneracije natrij-hidroksida i separacije antimona i kositra. [10]

3.3.2.2. Oksidacija zrakom

Za ovaj postupak nije potrebna posebna oprema, nego se izvodi u plamenoj peći uz pomoć zraka i odmah slijedi nakon postupka uklanjanja bakra. S obzirom da i arsen i antimon i kositar imaju veći afinitet prema kisiku od olova, uz prisutnost zraka u peći ti elementi oksidiraju stvarajući njihove okside koji, slično kao i kod bakra, isplivaju na površinu i jednostavno se pakupe.

3.3.3. Uklanjanje srebra

Srebro se uklanja Parkesovim postupkom, a tom prilikom dolazi i do uklanjanja drugih plemenitih metala (npr. zlata).

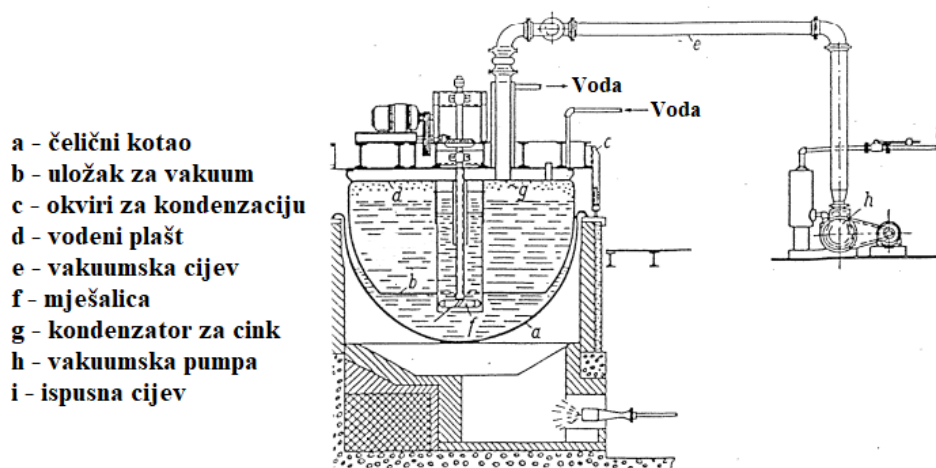
Osnovni princip postupka je veći afinitet plemenitih metala prema cinku nego što ga ima olovo. Zbog tog većeg afiniteta nastaje legura cink-plemeniti metal koja ima višu temperaturu taljenja od rastaljenog olova tako da ona kao skrućena kora ili pjena ispliva na površinu rastaljenog olova i moguće ju je jednostavno pokupiti. Uzimajući u obzir da se olovo i cink samo malo međusobno otapaju, to ne stvara problem. [6]

3.3.4. Uklanjanje cinka

Cink se u usporedbi s početnim stanjem prije rafinacije sada nalazi u sirovom olovu u nešto višem udjelu jer je korišten u prethodnom koraku za uklanjanje srebra, odnosno plemenitih metala. Cink se uklanja vakuumskom destilacijom.

Osnova vakuumske destilacije je velika razlika tlaka para olova prema tlaku para cinka otopljenog u olovu. Postrojenje se sastoji od čeličnog kotla s rastaljenim olovom u koji je uronjena komora u obliku zvona koja se hladi vodom. Postupak se odvija na temperaturi oko

600 °C i pri tlaku oko 7 Pa. S obzirom na takve uvjete, parna faza se sastoji od praktički čistog cinka koji se taloži na donjoj strani zvonolike komore. Nataloženi sloj cinka skida se mehanički i vraća u rafinacijski proces. [10] [Slika 6]



Slika 6. Uređaj za vakuumsku destilaciju [6]

3.3.5. Uklanjanje bizmuta

Uklanjanje bizmuta ima dvojaku ulogu. Prva uloga je dobivanje što čisteg olova, a s druge strane to je i jedan od načina dobivanja bizmuta. Uklanjanje se odvija Kroll-Bettertonovim postupkom gdje se rastaljenom olovu dodaju magnezij i kalcij koji s bizmutom stvaraju teško taljivi spoj koji u obliku kore isplivava na površinu te se onda jednostavno pokupi i odstrani. [10]

3.3.6. Završna rafinacija

U završnoj rafinaciji rastaljenom olovu dodaju se natrij-hidroksid i natrij-nitrat uz konstantno miješanje. Uslijed toga nastaje troska s zaostalim metalima iz prethodnih rafinacijskih postupaka koja se skida s površine rastaljenog olova. Ovaj postupak se replicira sve dok sadržaj antimona, cinka i željeza ne bude manji od 0,001 % te dok se arsen i kositar u potpunosti ne eliminiraju. Kada su ti uvjeti ispunjeni, olovo se lijeva u kalupe na temperaturi od 400 °C da bi se moglo isporučiti na tržište u obliku blokova ili šipki. [10]

3.3.7. Elektrolitička rafinacija

Elektrolit kod ovog procesa je mješavina olovnog fluorosilikata (PbSiF_6) i heksafluorosilicijeve kiseline (H_2SiF_6) zagrijana na $45\text{ }^\circ\text{C}$. Katode su izrađene kao tanki limovi čistog olova, dok se anode lijevaju od nečistog olova da bi se pročistile. Primijenjeni potencijal je $0,5\text{ V}$. Na anodi olovo prelazi u otopinu, kao i metalne nečistoće koje su manje plemenite od olova. Nečistoće koje su plemenitije od olova, poput srebra, zlata i bizmuta, ljušte se s anode dok se ona otapa i talože na dno posude u anodnom mulju. Zbog skupoće elektrolize, ovaj se postupak koristi samo kada je potrebno vrlo čisto olovo. [11]

Problem kod elektrolitičke rafinacije može stvarati kositar ukoliko nije dobro uklonjen u prethodnom postupku. Iz anodnog mulja moguće je dobivanje plemenitih metala. Rafinacijom na ovaj način postiže se čistoća olova od $99,999\%$ [Slika 7].



Slika 7. Ingoti olova nakon rafinacije [12]

4. POVIJESNI RAZVOJ OLOVA

Poznavanje olova seže daleko u prošlost. Najvjerojatnije je olovo bilo pronađeno uz iskopavanje srebra s obzirom da se galenit prvenstveno koristio za dobivanje srebra.

Metalne olovne perle koje datiraju iz razdoblja 7000 - 6500 pr. Kr. pronađene su u Maloj Aziji i moguće je da predstavljaju prvi primjer taljenja metala. U to je vrijeme olovo imalo malo (ako uopće ikakve) primjene zbog svoje mekoće. [13]

Prva civilizacija koja je počela primjenjivati olovo u svakodnevnom životu bili su Egipćani. U faraonskom Egiptu olovo se koristilo za glaziranje keramike i izradu lema, kao i za lijevanje u ukrasne predmete. Britanski muzej posjeduje olovnu figuru, pronađenu u Ozirisovom hramu u drevnom gradu Abydos u zapadnoj Anatoliji, koja datira iz 3 500. godine pr. Kr. [14]

Egipćani su olovo koristili za izradu šminke, iako nisu bili svjesni njegovih štetnih učinaka na zdravlje, a svoje su znanje prenijeli dalje na stanovnike antičke Grčke. Grci su olovo koristili i za izradu igračaka za djecu, kao punjenje za pračku [Slika 8].



Slika 8. Olovno punjenje za pračku [15]

Primjena olova doživjela je svoj procvat dolaskom Rimljana koji su bili najveći proizvođači olova tog vremena s procijenjenom godišnjom proizvodnjom od 80 000 tona, koja je obično nastala kao nusproizvod opsežnog taljenja srebra. Rimske rudarske aktivnosti odvijale su se u srednjoj Europi, rimskoj Britaniji, Balkanu, Grčkoj, Maloj Aziji i Hispaniji (koja je sama činila 40 % svjetske proizvodnje). [16]

Rimljani su primijetili da olovo ima dobru otpornost na koroziju, a i znali su da ga je moguće jednostavno oblikovati pa su ga počeli koristiti i za vodovodne cijevi.

Rimljani su proizvodili 15 standardnih veličina cijevi za vodu u pravilnim duljinama od 3 m (10 stopa). U starim rimskim kupkama u Bathu, u Engleskoj, još uvijek je u upotrebi olovna cijev koju su postavili Rimljani prije 1900 godina. Rimljani su svoje cijevi [Slika 9] izradili presavijanjem teških ploča od lijevanog olova i spajanjem šavova. [8]



Slika 9. Rimske vodovodne cijevi izrađene od olova [17]

Za razliku od Egipćana, Rimljani su uočili da olovo ima štetan utjecaj na ljude, ali i da se može primjenjivati u određene farmaceutске svrhe.

Marko Vitruvije Polion, rimski arhitekt i inženjer iz 1. stoljeća pr. Kr., upozorio je na upotrebu olovniہ cijevi za prijenos vode, preporučujući da se umjesto njih koriste glinene cijevi. Vitruvije se također u svom pisanju osvrnuo na lošu boju kože radnika u tvornicama olova, napominjući da pare rastaljenog olova uništavaju "žestinu krvi". S druge strane, bilo je mnogo onih koji su vjerovali da olovo ima povoljna medicinska svojstva. Plinije, rimski učenjak iz 1. stoljeća nove ere, napisao je da se olovo može koristiti za uklanjanje ožiljaka, kao liniment ili kao sastojak flastera za čireve i oči. [14]

Nakon pada Rimskog Carstva rudarenje olovom u Europi je u padu, dok se izvan Europe ono i dalje proizvodilo, ponajprije u Kini i Indiji.

U Europi se proizvodnja olova počela povećavati u 11. i 12. stoljeću, kada se ponovno koristilo za krovove i cjevovode. Počevši od 13. stoljeća, olovo se koristilo za izradu vitraja. [13]

Veliku ulogu olovo je imalo u jednom od najvećih izuma čovječanstva, tiskarskom stroju, ali se počelo upotrebljavati i za izradu municije gdje i danas nalazi svoju primjenu.

Olovo je također postalo glavni materijal za izradu metaka za vatreno oružje: bilo je jeftino, manje je oštećivalo željezne cijevi pušaka, imalo je veću gustoću (što je omogućilo bolje zadržavanje brzine), a njegovo nisko talište olakšavalo je proizvodnju metaka. [18]

Uzimajući u obzir izum tiskarskog stroja i otkriće Amerike, mnogi rudnici se otvaraju u Njemačkoj i SAD-u, a industrijskom revolucijom počinje i razvoj uređaja, ali i samih postupaka dobivanja olova.

Razvoj započinje u Engleskoj gdje se 1730. godine postavljaju prve plamene peći za dobivanje olova, iako su se takve ideje pojavile i ranije, još u 16. stoljeću. Tada G. Agricola, pravog imena Georg Bauer, piše o proizvodnji olova te opisuje njegovo dobivanje u visokoj peći u Koruškoj. U 19. stoljeću dolazi do porasta proizvodnje olova kako u Europi tako i u SAD-u jer se upravo tada unaprjeđuju načini prženja olovne rude i zamjenjuju koritaste peći plamenim i poboljšanim visokim pećima. Razvoj tu ne staje nego se početkom 20. stoljeća počinju primjenjivati peći četvrtastog presjeka koje imaju veći kapacitet od do tad korištenih peći okruglog presjeka. [10]

19. stoljeće je razdoblje najvećih izuma i znanstvenih otkrića pa se i otkriće primjene olova u izradi akumulatora, gdje se olovo najviše upotrebljava, dogodilo upravo u ovom razdoblju.

Godine 1859. francuski fizičar, Gaston Planté, otkrio je da parovi elektroda od olovnog oksida i olova, kada su uronjeni u elektrolit sumporne kiseline, generiraju električnu energiju i mogu se naknadno puniti. Niz daljnjih tehničkih poboljšanja drugih istraživača doveo je do komercijalne proizvodnje olovno-kiselinskih akumulatorskih baterija do 1889. Ogroman rast tržišta akumulatora u 20. stoljeću (koje je u konačnici trošilo oko 75 % svjetske proizvodnje olova), odvijao se usporedno s razvojem automobilske industrije, u kojoj su baterije našle primjenu za pokretanje, osvjetljenje i paljenje vozila. [14]

U 20. stoljeću nastavljeno je s razvojem akumulatora, ali se i podizala svijest o štetnosti olova. Zidovi mnogih kućanstava bili su obojani bojom izrađenom na bazi olova pa su se ljudi sve više i više razbolijevali. Da bi stali tome na kraj, mnoge države donose zakone i regulative za smanjenje onečišćenja zraka olovom. Današnji industrijski razvoj sve više se bavi i recikliranjem olova.

5. RAZREDI I LEGURE OLOVA

5.1. Razredi olova

Za olovo ne postoje međunarodni standardi koji propisuju različite vrste i čistoće olova, tako da su standardi propisani u pojedinim državama [Tablica 4].

Tablica 4. Standardi za olovo pojedinih država [8]

Država	Standard
Sjedinjene Američke Države	ASTM B 29
Njemačka	DIN 1719
Velika Britanija	BS 334
Kanada	CSA-HP2
Australija	1812

Prema standardu ASTM B 29 postoje četiri razreda sirovog, neobrađenog, olova:

- Čisto olovo (naziva se još i korodirajuće olovo),
- Obično olovo,
- Kemijsko olovo,
- Bakreno – ležajno olovo.

Minimalni sadržaj olova za razrede čisto i kemijsko olovo je 99,94 %, dok je za razrede kemijsko i bakreno – ležajno olovo nešto manje, odnosno 99,90 %.

5.1.1. Čisto (korodirajuće) olovo

Korodirajuće olovo, koje pokazuje izvanrednu otpornost na koroziju tipičnu za olovo i njegove legure, nije nazvano po svojstvu metala, već po tome što se koristilo za dobivanje olovnog bijelog pigmenta postupkom korozije. Zato se najviše koristi za izradu pigmenata, olovnih oksida i raznih drugih olovnih kemikalija. Potrebna visoka čistoća je neophodna kako bi se izbjegli problemi, kao što su neželjene boje u olovnom bijelom pigmentu, uzrokovane nečistoćama tijekom i nakon obrade. [8]

5.1.2. Obično olovo

U usporedbi s korodirajućim, obično olovo sadrži veće količine bizmuta i srebra, a koristi se za legiranje te tamo gdje nije potrebna visoka otpornost na koroziju.

5.1.3. Kemijsko olovo

Ovaj razred olova se najviše koristi u kemijskoj industriji pa mu odatle i naziv te se najčešće koristi nakon korodirajućeg olova. Rafinirano olovo ovog razreda sadrži 0,04 do 0,08 % zaostalog bakra i 0,002 do 0,02 % zaostalog srebra. Bakar značajno poboljšava mehaničku čvrstoću i otpornost na koroziju, a i srebro također poboljšava otpornost na koroziju u nekim primjenama. [8]

5.1.4. Bakreno – ležajno olovo

Bakreno – ležajno olovo pruža zaštitu od korozije usporedivu s kemijskim olovom u većini primjena koje zahtijevaju visoku otpornost na koroziju. Ovaj se stupanj dobiva dodavanjem bakra u potpuno pročišćeno olovo. Razlikuje se od kemijskog olova prvenstveno po višem dopuštenom udjelu bizmuta. [8]

5.2. Legure olova

S obzirom da je olovo vrlo mekano i duktilno te da ne posjeduje dobra mehanička svojstva najčešće se legira za komercijalnu upotrebu. Ponajprije se legira radi poboljšanja tvrdoće i čvrstoće.

Olovo se lako legira s mnogim metalima tako da je moguće dobiti legure različitih svojstava. Legure se široko primjenjuju u industriji, ali i u tehničkoj praksi te posjeduju bolja mehanička i kemijska svojstva nego čisto olovo. Pripremaju se vrlo jednostavno i to taljenjem smjese olova i željenog metala, a najčešće na način da se taj metal uvodi u rastaljeno olovo. [10]

Najčešće se olovo legira s:

- Kositrom (Sn),
- Antimonom (Sb),
- Kalcijem (Ca),
- Srebrom (Ag),

- Arsenom (As).

UNS oznake, uobičajeni oblici ili naziv proizvoda kao i osnovna mehanička svojstva različitih legura na bazi olova prikazane su u Tablici 5.

Tablica 5. UNS oznake, oblici proizvoda i mehanička svojstva olovnih legura [8]

UNS oznaka	Uobičajeni oblici ili naziv proizvoda	Stanje	Vlačna čvrstoća, R_m [MPa]	Konvencionalna granica razvlačenja, $R_{p0,2}$ [MPa]	Istezljivost, A [%]	Tvrdoća [HB]
50042	Korodirajuće olovo	Lijeivano u pijesku	12 – 13	5,5	30	3,2 – 4,5
50132	Lem	-	35	-	28	13
50310	As-Pb legura za omatanje kabela	Ekstrudirano na bilo kojoj temperaturi	17,2	-	40	-
50740	Lim, traka, žica	Valjano	62	55	10	-
50775	Lijewane akumulatorske rešetke	Dozrijevano, hlađenje odljevka na zraku	41 – 45	-	20 – 35	-
51120	Kemijsko olovo	Neodređeno	16 – 19	6 - 8	30 – 60	4 – 6
51121	Bakreno olovo	-	16 – 19	-	30 – 60	-
51510	Legura za lemljenje	-	32	-	-	-
52605	Legura s 1 % Sb za omatanje	Ekstrudirano, dozrijevano 1 mjesec	20	-	50	7
53230	Izdržljive rešetke akumulatora	Hladno valjano	32	-	31	9,5

5.2.1. Legure olova s antimonom

Antimon se dodaju olovu radi postizanja veće tvrdoće, čvrstoće i otpornosti na umor materijala. Njegov sadržaj u leguri se kreće od 0,5 do 25 %, ali obično je između 2 i 5 %.

Antimon povećava tvrdoću olova pa se ove legure često nazivaju tvrdo olovo. Legiranje antimonom povećava i otpornost na koroziju i to već pri dodatku od 0,05 % antimona. Tvrdoća čistog olova je oko 3 HB, dok je za leguru olova s 6 % antimona 9 – 12 HB te je ova legura otpornija duže vrijeme na djelovanje sumporne kiseline. Svojstva ovih legura ovise o načinu izrade i toplinskoj obradi, pa tako dobra mehanička svojstva posjeduje eutektička legura s masenim udjelom antimona 13 %, temperature tališta 250,6 °C. [10]

Pb-Sb legure se obično ne koriste na temperaturama iznad 95 – 120 °C. Pri dugotrajnim visokim temperaturama može doći do predozrijevanja koje rezultira degradacijom mehaničkih svojstava. Kod legura s više od 13 % Sb, legure postaju previše lomljive za inženjersku upotrebu. Vlačna čvrstoća Pb-Sb legura varira od 17,2 MPa za čisto olovo do 50 MPa za leguru s 13 % Sb. [19]

Legure olova s antimonom imaju široku primjenu, a najčešća primjena prikazana je u Tablici 6.

Tablica 6. Primjena Pb-Sb legura [19]

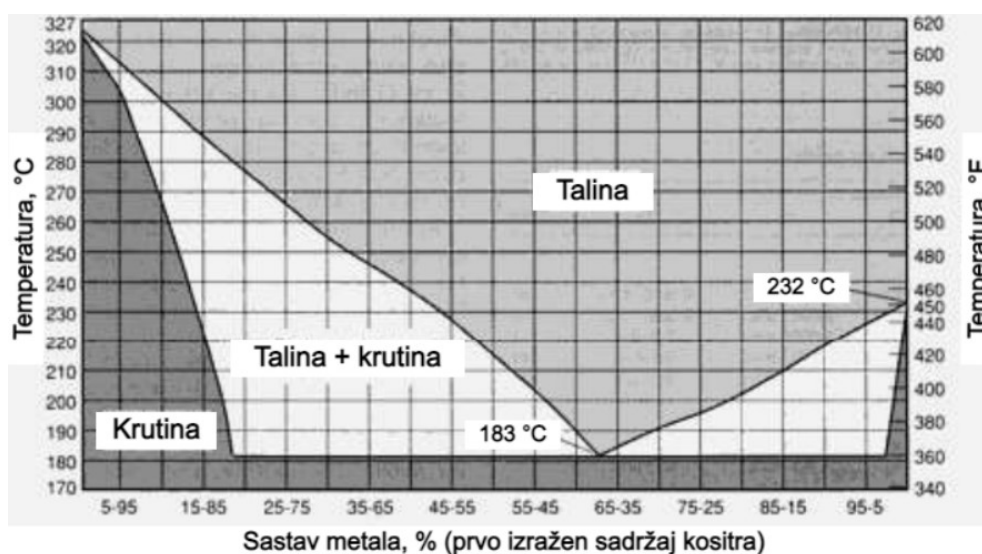
% Sb	Primjena
1	Obloga električnog kabla
2 – 4	Priključci i dijelovi akumulatora
6	Krovni materijal i kemijska industrija
9	Rešetke akumulatora
6 – 8	Olovni ventili i premazi
15 (+ 5 % Sn)	Legura za izradu slova u tiskarstvu
15 – 17 (+ 1 % Sn, + 1 % As)	Legura za izradu ležaja

5.2.2. Legure olova s kositrom

Legiranje kositrom povećava tvrdoću i čvrstoću, ali se legure olovo-kositar češće koriste zbog svojih dobrih svojstava taljenja, lijevanja i vlaženja što je bitno kod lemova. Kositar daje leguri sposobnost vlaženja i vezivanja s metalima kao što su čelik i bakar; dok nelegirano olovo ima znatno slabija svojstva vlaženja. Kositar u kombinaciji s olovom i bizmutom ili kadmijem čini glavni sastojak mnogih legura niskog tališta. [8]

Dobra svojstva ima eutektička legura s masenim udjelom kositra 61,9 %, temperature tališta 183 °C. Iako se ove legure prvenstveno koriste za izradu lemova, primjenjuju se i za izradu zaštitnih obloga za kabele te kao prevlaka željeznih površina zbog toga što kositar povećava korozijsku postojanost olova, posebice ako se nalazi u dodiru sa zemljom. Najčešće se prevlaka nanosi uranjanjem u rastaljenu leguru ili metalizacijom, a za tvrđu i otporniju prevlaku leguri se dodaje antimon. [10]

Na Slici 10 prikazan je eutektički dijagram legure olovo-kositar s naznačenom eutektičkom koncentracijom i eutektičkom temperaturom.



Slika 10. Eutektički dijagram legure olovo-kositar [8]

5.2.3. Legure olova s kalcijem

Legure olova i kalcija zamijenile su legure olova i antimona u brojnim primjenama, posebno u rešetkama akumulatora i kao legura za lijevanje. Ove legure sadrže 0,03 do 0,15 % Ca. Kalcij-olovo i kalcij-kositar-olovo legurama nedavno se počeo dodavati i aluminij kao element za stabiliziranje kalcija. [8]

Kalcij, kao i antimon, povećava tvrdoću koja kod ovih legura iznosi oko 15 HB, iako se ona plastičnom obradom najčešće smanji. S obzirom na povišenu tvrdoću, ove legure koriste se za izradu metalnih ležajeva. Kalcij je slabo topljiv u olovu, samo 0,1 %, pa se ove legure izrađuju tako da se kalcij-karbid dodaje u rastaljeno olovo pri temperaturi od 800 °C. [10]

5.2.4. Legure olova s arsenom

Najbolja svojstva kod ovih legura pokazuje eutektička legura s masenim udjelom kositra 2,8 %, temperature tališta 290 °C. Arsen je još slabije topljiv u olovu nego kalcij, svega 0,05 %, te on kao i prethodni elementi povećava tvrdoću olova. Ove legura najčešće se primjenjuju za izradu meke (0,3 – 0,5 % As) i tvrde sačme (2 % As). [10]

5.2.5. Legure olova sa srebrom

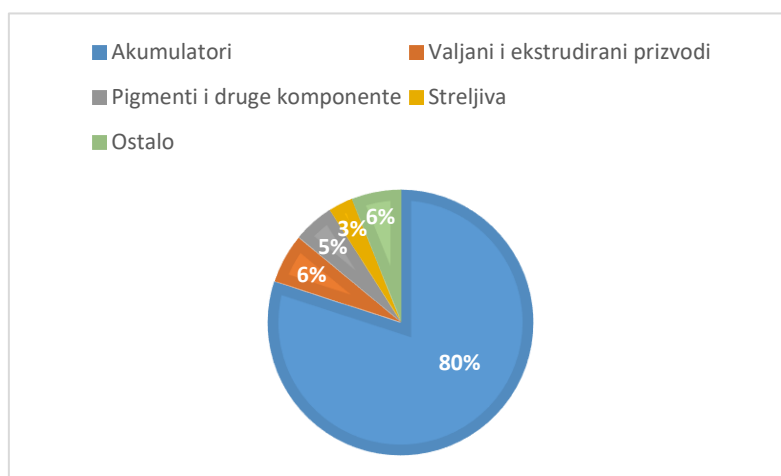
Dodavanjem 1 % Ag dobiva se netopljiva anoda koja pokazuje vrlo dobru otpornost na koroziju u širokom rasponu gustoća struje. Koristi se za proizvodnju cinka elektrolizom iz jakih sulfatnih otopina. Ove netopljive anode s 1 % Ag mogu se koristiti i za elektrolitičko dobivanje mangana. Legura Pb-1 % Ag također se pokazala dobrom u katodnoj zaštiti brodova. Legure s manje od 1 % Ag (0,002 – 0,2 %) imaju veću otpornost na koroziju od čistog olova u određenim okruženjima. [10]

Legure olova i srebra, koje imaju talište na oko 305 °C, upotrebljavaju se za izradu lemova koji trebaju zadržati čvrstoću pri višim temperaturama u odnosu na uobičajene olovno-kositrene lemове. Sadržaj srebra u ovim legurama kreće se od 1,5 do 1,75 %, dok kositar u količini od 1 % Sn sprječava interkristalnu koroziju. Dodavanje 1 % srebra legurama olova i antimona poboljšava mogućnost njihove izvedbe kao rešetkastog materijala u akumulatorima. [14]

6. PRIMJENA OLOVA I OLOVNIH LEGURA

Čisto olovo se vrlo rijetko upotrebljava samostalno zbog svojih loših mehaničkih svojstava. Najčešće se koristi kao legirajući element u bakrenim legurama za poboljšanje obradivosti i otpornosti na koroziju. Koristi se i za izradu lako taljivih legura koje se primjenjuju za sprinkler mlaznice s taljivim elementom. Najznačajnije primjene olova i olovni legura su olovno-kiselinski akumulatori (u rešetkastim pločama, stupovima i trakama za spajanje), streljivo, zaštitne obloge kabela i građevinski materijali (limovi, cijevi, lemovi i vune za brtvljenje). Druge važne primjene su za izradu protuutega, stezaljki za baterije i drugih lijevanih proizvoda kao što su ležajevi, balastni utezi, brtve i folije. Olovo u različitim oblicima i kombinacijama nalazi sve veću primjenu kao materijal za kontrolu zvučnih i mehaničkih vibracija. Također, u mnogim je oblicima važan kao zaštita od rendgenskih zraka i gama zraka u nuklearnoj tehnologiji. [8]

Danas se čak četiri petine ukupno proizvedenog olova u svijetu koriste za izradu akumulatora, dok se ostatak najviše troši na izradu valjanih i ekstrudiranih proizvoda [Slika 10].



Slika 11. Područje primjene olova i olovni legura [20]

6.1. Akumulatori

Najveća upotreba olova je u proizvodnji olovni akumulatora. Sastoje se od niza rešetkastih ploča izrađenih od lijevane ili kovane legure olova s kalcijem ili legure olova s antimonom koje su međusobno spojene mješavinom olovni oksida i uronjene u sumpornu kiselinu. Životni vijek akumulatora ovisi o otpornosti rešetki izrađenih od legure olova na koroziju pri ponovljenom ciklusu punjenja i pražnjenja u sumpornoj kiselini, ali i o prisutnosti nečistoća u toj leguri. Pozitivno nabijene ploče automobilskih akumulatora obično se izrađuju od legura

olova i antimona koje sadrže 1,5 do 3% antimona i druge elemente kao što su kositar, arsen, bakar, sumpor i selen. Ostale rešetke automobilskih akumulatora [Slika 11] izrađene su od legura olovo-kalcij-kositar-aluminij. [8]

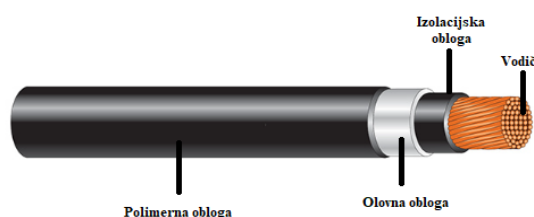


Slika 12. Olovni automobilski akumulator [21]

Olovni akumulatori najčešće se koriste za automobile, ali se upotrebljavaju i za pogon invalidskih kolica, električnih bicikala ili skutera i prikladni su za pohranu energije kod solarnih elektrana te vjetroelektrana. Olovo koje se nalazi u akumulatorima nije u izravnom kontaktu s čovjekom tako da je izbjegnuto njegovo toksično djelovanje, no njemu su podložni radnici u postrojenjima za proizvodnju olovnih akumulatora.

6.2. Obloga kabela

Olovo se primjenjuje za izradu obloga električnih i komunikacijskih kabela. Daje trajnu zaštitu vodičima tih kabela od vlage, korozijskih i mehaničkih oštećenja. Za izradu se najčešće koriste kemijsko olovo, legura olova s 1 % antimona i legura olova s arsenom. Antimon poboljšava krutost olova što je bitno kod nadzemnih kabela, dok arsen poboljšava otpornost na puzanje i savijanje pa se takve legure koriste u područjima s jakim vibracijama. Često je kabel s olovnom oblogom višeslojan [Slika 12], posebice ako se nalazi pod zemljom ili u vodi, obloga je zaštićena dodatnim slojevima drugih materijala poput polimera, gline ili pocinčane čelične žice. [8]



Slika 13. Višeslojni kabel s olovnom oblogom [22]

6.3. Limovi

Olovni limovi koriste se kao konstrukcijski materijali za izradu različitih spremnika u kemijskoj i sličnim industrijama s obzirom da je olovo postojano na djelovanje većine kemikalija. Koriste se i kao građevinski materijal za izradu krovišta i oluka, zaštita od rendgenskog i gama zračenja te kao zvučna izolacija i za prigušivanje vibracija. Limovi se izrađuju od korodirajućeg olova i legure olova s 6 % antimona. Iako se manje upotrebljavaju, prikladne su i legure kalcij-olovo i kalcij-olovo-kositar. [8] Još jedna bitna primjena olovni limova je njihovo korištenje za izradu prigušivača koji se postavljaju u temelje zgrade za zaštitu uslijed potresa [Slika 13].



Slika 14. Olovni prigušivač [23]

6.4. Cijevi

Bešavne cijevi izrađene od olova i olovnih legura lako se izrađuju ekstruzijom. S obzirom na visoku otpornost na koroziju, olovne cijevi najveću primjenu nalaze u kemijskoj industriji, ali i industriji papira i celuloze. Izrađuju se od kemijskog olova i legure olova s 6 % antimona. Promjeri se kreću od najmanje moguće izvedivih do čak 300 mm, te je moguće izraditi široki raspon debljina stijenke. [8] Olovne cijevi primjenjuju se i za izradu muzičkih instrumenata, odnosno cijevi za orgulje [Slika 14].



Slika 15. Olovne cijevi za orgulje [24]

6.5. Lemovi

Najčešće korišteni lemovi su izrađeni od legure olova s kositrom. Razlog tome je niska temperatura tališta ovih legura pa prilikom lemljenja uopće ne oštećuju ili zanemarivo malo oštećuju površine dijelova koji se spajaju. Temperatura taljenja ovih legura varira između 182 °C i 315 °C, ovisno o sadržaju olova i kositra. Ovi lemovi [Slika 15] koriste se kod proizvodnje limenki, u elektronskoj i automobilskoj industriji te za spajanje olovnih cijevi.



Slika 16. Olovni lem [25]

6.6. Streljivo

Poprilično velike količine olova koriste se za izradu streljiva za vojne i sportske svrhe. Olovne legure koje se koriste za izradu sačme sadrže do 8 % antimona i 2 % arsena, dok one koje se koriste za izradu jezgre metka sadrže do 2 % antimona. [8]

Olovo se stoljećima koristi za izradu streljiva za lov i pribora za ribolov. Uzimajući u obzir toksično djelovanje olova na čovjeka i životinje, u posljednje vrijeme nastoji se minimizirati primjena olova u izradi streljiva tako da se traže alternative koje su ekološki prihvatljivije. Najčešće se olovo zamjenjuje s bakrom. Iako streljivo izrađeno s bakrom ima veće dimenzije, nakon pogotka takvog metka u metu metak se prepolovi, dok se streljivo izrađeno od olova rasprši u mnogo malih komada [Slika 16].



Slika 17. Bakreno i olovno streljivo prije i nakon pogotka u metu [26]

6.7. Anode

Česta primjena olova je i za izradu anoda koje se koriste za električno dobivanje i galvanizaciju mangana, bakra, cinka i nikla. Za izradu anoda koriste se legure olovo-kalcij-kositar i olovo-srebro jer imaju visoku otpornost na koroziju u sumpornoj kiselini koja se koristi u elektrolitičkim otopinama kod dobivanja navedenih metala. Olovne anode imaju i visoku otpornost na koroziju u morskoj vodi pa se koriste i za katodnu zaštitu brodova i naftnih platformi. Ove anode izrađene su od legure olova sa srebrom, antimonom ili kositrom, a ponekad se izrađuju od nelegiranog olova. Osim lijevanjem, olovne anode proizvode se i ekstrudiranjem u obliku šipki ili ploča. Olovne anode izrađene od legure olova s 7 % kositra koriste se za kromiranje [Slika 17]. [8]



Slika 18. Olovna anoda za kromiranje [27]

7. RECIKLIRANJE OLOVA

Olovo ima najveću mogućnost recikliranja od svih metala. Zbog svoje otpornosti na koroziju, olovni otpad dostupan je za recikliranje desetljećima ili čak stoljećima nakon što je proizveden. [28] Olovo je lako prepoznatljivo i isplativo za prikupljanje i recikliranje. Više od 50 % olova koje se koristi u proizvodnji novih olovniha proizvoda diljem svijeta izrađuje se od recikliranog olova. Budući da je kvaliteta recikliranog olova gotovo identična kvaliteti olova dobivenog primarnom proizvodnjom, njegova vrijednost i potražnja kao recikliranog materijala vrlo su visoke. [29]

Sekundarna proizvodnja olova prvenstveno se bazira na recikliranju starih akumulatora. Dva su osnovna proizvodna načina sekundarne proizvodnje olova iz otpadnih akumulatora. Prvi se temelji na demontaži akumulatora [Slika 18], razdvajanju materijala te njihovom lomljenju. Nakon toga provodi se taljenje koje je moguće provesti u različitim vrstama peći i rafinacija. [30]



Slika 19. Rastavljeni akumulatori za recikliranje [31]

Kod drugog proizvodnog načina nema demontaže, nego se kompletni akumulatori, sa ili bez sumporne kiseline, tale u raznim pećima i zatim slijedi rafinacija. Peći koje se najčešće koriste za taljenje pri sekundarnoj proizvodnji olova su:

- Visoke peći,
- Rotacijske peći,
- Reverberacijske peći,
- Električne peći.

Dobiveno olovo nakon taljenja sadrži nečistoće pa ga je potrebno rafinirati. U većini slučajeva pojavljuje se antimon, a od ostalih nečistoća pojavljuju se bakar, srebro, bizmut, arsen i kositar. Kao i kod primarne proizvodnje, rafinirati se može ili pirometalurškim postupcima ili elektrolizom. [30]

Od recikliranog olova mogu se izrađivati svi olovni proizvodi, no najčešće postrojenja koja se bave recikliranjem olova proizvode ili čisto olovo koje se lijeva u ingote ili legure olova s antimonom koje se opet koriste za izradu rešetki akumulatora.

Sekundarna proizvodnja ima prednosti nad primarnom proizvodnjom u vidu manje potrošnje energije i biološkog efekta na okoliš. Proizvodnja recikliranog olova zahtijeva 35 – 40 % energije potrebne za proizvodnju olova iz rude. S obzirom da olovni akumulatori predstavljaju opasan otpad, nesigurno odlaganje može dovesti do ozbiljnog onečišćenja okoliša, a i nema potrebe za iskopavanjem rude pa se i na taj način smanjuje uništavanje okoliša. Također, kod sekundarne proizvodnje ima manje krutog otpada. [32]

2013. godine u svijetu se proizvelo 6,7 milijuna tona recikliranog olova što je činilo 54 % ukupne godišnje proizvodnje olova. Svo proizvedeno olovo u SAD-u i čak 74 % proizvedenog olova u Europi dolazi iz recikliranih zaliha. Trenutna stopa recikliranja u Sjevernoj Americi i Europi iznosi 100 %, a proizvod koji se najviše reciklira je upravo olovni akumulator. [29]

8. BIOLOŠKI EFEKTI OLOVA

Rimljani su još u svoje vrijeme otkrili da olovo kod ljudi izaziva određene smetnje i bolesti. I ostale civilizacije su primjećivale isto pa su rizici korištenja olova postajali vremenom sve izraženiji. Osim što ima štetan utjecaj na čovjeka, olovo štetno djeluje i na okoliš pa se provode mnoga istraživanja i eksperimenti kako bi se njegovi negativni utjecaji reducirali.

8.1. Utjecaj olova na čovjeka

Olovo je element koji je vrlo sposoban prilagoditi se najrazličitijim ekološkim prilikama. Čovjek nema biološku potrebu za olovom, a pri većoj izloženosti olovo je toksično. Postoje dva problema vezana uz toksičnost olova. Prvi je određivanje doza koje se mogu smatrati toksičnim, a drugi je da toksičnost ovisi o čovjekovoj dobi, tako da su najosjetljivija mala djeca, dojenčad u neonatalnom periodu i fetus. Često se javlja kod radnika u postrojenjima za preradu olova, dok kod ostalog stanovništva olovo u organizam ulazi inhalacijom i ingestijom. [33]

Nakon što olovo uđe u tijelo, distribuira se u organe kao što su mozak, bubrezi, jetra i kosti. Tijelo skladišti olovo u zubima i kostima, gdje se s vremenom nakuplja. [34]

Najveći problem trovanja olovom je što svaki čovjek razvija drugačije početne simptome koji su ujedno i opći simptomi koji se povezuju s mnogim lakšim bolestima. Neki od simptoma su:

- Opća slabost,
- Malaksalost,
- Razdražljivost,
- Nesanica,
- Gubitak apetita,
- Nelagoda u želucu ili zatvor.

Nakon što dospije u organizam, olovo remeti aktivnost enzima koja ovisi o prisutnosti slobodnih sulfhidrilnih skupina. Te skupine bitne su za stvaranje hemoglobina i citokroma, a olovo s tim skupinama stvara merkaptide te onemogućuje stvaranje hemoglobina i citokroma. Već pri malim koncentracijama olovo povećava fragilnost i smanjenje životnog vijeka eritrocita, a dovodi i do gubitka eritropoetina. [35]

BLL (eng. „*Blood Lead Level*“) je dobar pokazatelj trenutne zaraženosti olovom. Kod čovjeka se ozbiljni problemi javljaju već kod koncentracije veće od 25 µg Pb/dL, dok se vrlo teške posljedice javljaju kod koncentracije veće od 100 µg Pb/dL [Tablica 7].

Tablica 7. Posljedice uzrokovane razinom olova u krvi kod odrasle osobe [36]

BLL	Izazvane posljedice
25 – 60 µg Pb/dL	Odgođeno vrijeme reakcije Razdražljivost Gubitak koncentracije Anemija Glavobolja
80 – 100 µg Pb/dL	Abdominalne kolike
>100 µg Pb/dL	Oticanje mozga Koma Napadaji

8.2. Utjecaj olova na djecu

Kao i za mnoge bolesti, djeca su osjetljivija na trovanje olovom od odraslih osoba i također se mogu prije zaraziti. Ova povećana ranjivost rezultat je kombinacije sljedećih čimbenika:

- Djeca obično imaju veće stope unosa (po jedinici tjelesne težine) medija iz okoliša (kao što su tlo, prašina, hrana, voda, zrak i boja) od odraslih, jer je vjerojatnije da će se igrati u prljavštini i stavljati ruke i druge predmete u usta.
- Djeca imaju tendenciju apsorbirati veći udio progutanog olova iz gastrointestinalnog trakta nego odrasli.
- Djeca su sklonija biti osjetljivija od odraslih na štetne neurološke i razvojne učinke olova.
- Nedostaci željeza ili kalcija, koji su česti kod djece, mogu olakšati apsorpciju olova i pogoršati njegove toksične učinke. [37]

Simptomi trovanja olovom kod djece slični su kao i kod odraslih, no kod djece se mogu pojaviti i simptomi kao što su:

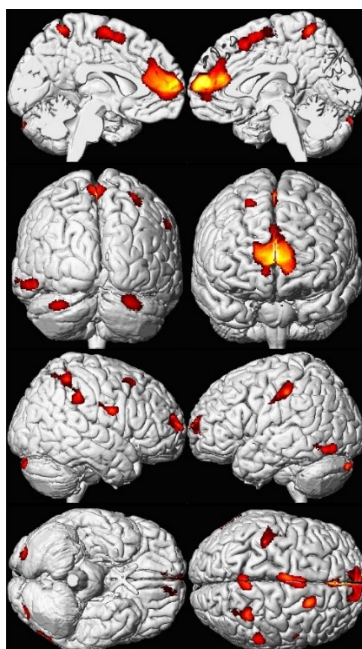
- Agresivno ponašanje,

- Gubitak sluha,
- Hiperaktivnost,
- Usporeni razvoj.

Djeca mlađa od sedam godina imaju značajno više razine olova u krvi nego starija djeca i nema razlike između dječaka i djevojčica mlađih od 12 godina. Razine olova u krvi opadaju tijekom adolescencije što je vjerojatno povezano s rastom kostiju i taloženjem olova u kostima s kalcijem. [38]

Olovo pohranjeno u kostima može se osloboditi u krv tijekom trudnoće, izlažući fetus štetnim učincima. Pothranjena djeca su osjetljivija na olovo jer njihova tijela apsorbiraju više olova ako nedostaju drugi hranjivi sastojci, poput kalcija ili željeza. Djeca u najvećem riziku su ona vrlo mlada (uključujući fetus u razvoju) i ekonomski ugrožena. [34]

Kod djece olovo najviše oštećuje mozak te nastala oštećenja mogu ostavit značajne posljedice u daljnjem razvoju. Mozgovi odraslih osoba koje su bile izložene olovu u djetinjstvu su manji nego kod osoba koje nisu bile izražene, odnosno došlo je do smanjenja volumena mozga, posebice njegova prednjeg dijela. Slika 11 pokazuje magnetsku rezonancu zdravog mozga s područjima smanjenja volumena uzrokovanih izloženosti olovu odraslog čovjeka u djetinjstvu koje je označeno crvenom i žutom bojom.



Slika 20. Fotografija MRI mozga s prikazom smanjenja njegovog volumena uzrokovanih izloženosti olovu [39]

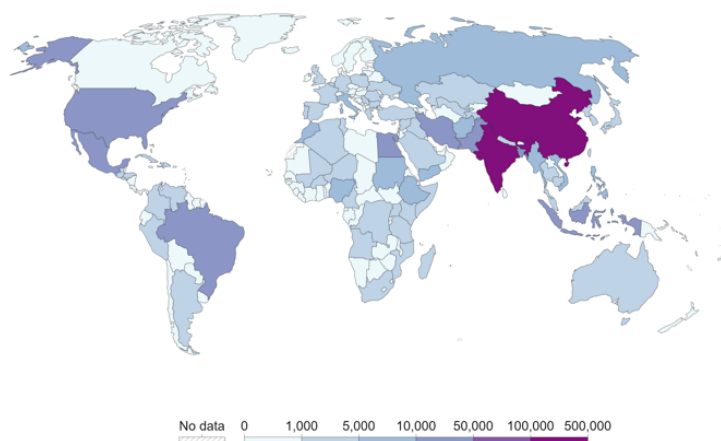
Zabrinjavajuća vrijednost BLL kod djece je već 10 µg Pb/dL, dok kod raspona vrijednosti BLL 100 – 150 µg Pb/dL može doći i do smrti [Tablica 8].

Tablica 8. Posljedice uzrokovane razinom olova u krvi kod djece [37]

BLL	Izazvane posljedice
10 – 20 µg Pb/dL	Smanjenje IQ Gubitak sluha Problemi s rastom i ponašanjem
20 – 30 µg Pb/dL	Poremećena funkcija živaca
30 – 40 µg Pb/dL	Smanjen vitamin D Problemi s metabolizmom
40 – 50 µg Pb/dL	Oštećenja krvotvornog sustava
50 – 100 µg Pb/dL	Teško oštećenje mozga Teška anemija Oštećenje bubrega Jaki grčevi u želucu
100 – 150 µg Pb/dL	Smrt

8.3. Prevencija i liječenje trovanja olovom

U 2019. godini u svijetu su bile 901 716 preuranjene smrti uzrokovane izloženosti olovu. Najveći broj njih, nešto manje od pola, dogodio se u Kini i Indiji koji su jedan od najvećih proizvođača, ali i potrošača olova. [Slika 12]



Slika 21. Preuranjene smrti u svijetu uzrokovane izloženosti olovu [40]

Najbolja prevencija trovanja olovom je izbjegavanje mjesta koja su sigurni izvori olova kao što su područja uz postrojenja za vađenje rude olova, njenu preradu te postrojenja za izradu proizvoda od olova, ali i izbjegavanje konzumacije vode iz olovnih vodovodnih cijevi. Najbolja prevencija za djecu je učestalo pranje ruku i izbjegavanje stavljanja ruku u usta.

Tek male količine olova uklanjaju se iz tijela znojem, mokraćom ili izmetom, no konzumiranje određenih namirnica poboljšava izbacivanje olova iz tijela. Neke od namirnica su:

- Hrana bogata proteinima (mlijeko, jaja, prepeličja jaja, govedina i proizvodi od graha itd.),
- Hrana koja je bogata kalcijem (sušeni mali račići, mlijeko, proizvodi od graha, rakovi, sezam, pastirske torbice, celer, lišće rotkvice, lisnata salata, badem, sjemenke dinje, koštice breskve, naranče, krumpir),
- Hrana koja je bogata željezom (svinjska jetra, svinjski lungić, crne gljive, crvene datulje, jaja, celer, mrkva, rajčica, glog, breskve, jagode),
- Vitamini C, B1, B2, B6, B12, mikroelementi i folna kiselina,
- Češnjak, pektin (jogurt). [37]

Ukoliko dođe do većeg trovanja olovom postoje određeni lijekovi i metode liječenja, no moguće je da će trovanje ipak ostaviti trajna oštećenja. Liječenje se sastoji od zaustavljanja izlaganja olovu i uklanjanja nakupljenog olova iz tijela. Ako rendgenska snimka ukaže na prisutnost olova, nužno je popiti otopinu polietilen glikola koja se može unijeti u organizam i kroz cijev

za ispiranje želuca (proces koji se zove ispiranje crijeva). Liječnici uklanjaju olovo iz tijela davanjem lijekova koji se vežu s olovom (kelacijska terapija), omogućujući izlučivanje urinom. Svi lijekovi koji uklanjaju olovo djeluju polako i mogu uzrokovati ozbiljne nuspojave. Sukcimer je jedan od lijekova koji se koriste u kelacijskoj terapiji. Bolesnicima s blagim tragovima trovanja daje se sukcimer na usta, dok se bolesnici s teškim simptomima liječe u bolnici injekcijama kelatnih lijekova, kao što su dimerkaprol, sukcimer i edetat kalcijev dinatrij (EDTA). Budući da kelacijski lijekovi također mogu ukloniti korisne minerale, kao što su cink, bakar i željezo iz tijela, bolesnicima se daju i suplementi tih elemenata. Čak i nakon liječenja, mnoga djeca s encefalopatijom razviju određeni stupanj trajnog oštećenja mozga. Oštećenje bubrega ponekad je također trajno. [41]

8.4. Utjecaj olova na okoliš

Olovo izaziva negativne promjene u okolišu, ali i u cijelom njegovom ekosustavu. Ono najčešće u okoliš dopire zrakom iz postrojenja za preradu ruda olova. Prilikom procesa dobivanja olova emitiraju se velike količine čestica troske u zrak. Kada dopiru u zrak, one se rašire po okolnom području u ovisnosti o prisutnosti vjetera i njihovoj veličini te padaju na tlo ili u vodu gdje, slično kao i kod čovjeka, može doći do trovanja životinja. Olovo iz zraka može pasti direktno na biljku ili neko voće, povrće, žitarice te ga čovjek može prehranom unijeti u svoj organizam i tako se otrovati olovom.

Poznato je da se olovo nakuplja u tlu, posebno u tlu s visokim udjelom organskih tvari. Olovo nataloženo na tlu prenosi se u gornje slojeve površine tla, gdje se može zadržati dugi niz godina (do 2000 godina). U nenarušenim ekosustavima, organska tvar u gornjem sloju površine tla zadržava atmosfersko olovo. U kultiviranim tlima, ovo olovo je pomiješano sa zemljom unutar zone korijena. Atmosfersko olovo u tlu nastaviti će se kretati u hranidbene lance mikroorganizama i ispaše, dok se ne postigne ravnoteža. Biljke na kopnu imaju tendenciju apsorbirati olovo iz tla i većinu toga zadržati u svojim korijenima. Postoje neki dokazi da biljno lišće također može preuzeti olovo (i moguće je da se to olovo premjesti na druge dijelove biljke). Unošenje olova u korijenje biljke može se smanjiti dodavanjem kalcija i fosfora u tlo. [42]

Olovo je opasno i za životinje jer ono utječe na središnji živčani sustav životinja i inhibira njihovu sposobnost da sintetiziraju crvena krvna zrnca. Životinje koje pasu izravno su pogođene konzumacijom krme i stočne hrane kontaminirane olovom u zraku i donekle neizravno unosom

olova kroz korijenje biljaka. Beskralježnjaci također mogu akumulirati olovo u razinama koje su toksične za njihove predatore. Olovna sačma i olovni uteg mogu ozbiljno utjecati na pojedinačne organizme i ugroziti ekosustave [42]. Posebno se to odnosi na ptice i ribe tijekom te nakon lova, odnosno ribolova.

Uslijed reakcija prilikom procesa dobivanja olova oslobađaju se mnogi štetni plinovi koji mogu sudjelovati u nastanku kiselih kiša koje oštećuju sve što zahvate.

9. ZAKLJUČAK

Zahvaljujući svojim specifičnim svojstvima olovo nalazi primjenu na jedinstvenim područjima. Koristi se od davnina i njegova primjena u svakodnevnom životu se ne smanjuje što je rezultat njegove niske cijene i jednostavnog načina dobivanja. Najviše se primjenjuje u automobilske industriji za izradu akumulatora zbog svoje trajnosti i niske cijene. Primjena bi mu mogla opasti jer se u zadnje vrijeme sve više koriste litij-ionski akumulatori veće iskoristivosti, posebice u električnim automobilima. Veliku primjenu nalazi u medicini, naročito kod rendgenskog snimanja gdje štiti čovjeka od štetnog utjecaja rendgenskih zraka. Učestalo se primjenjuje kod lemljenja s obzirom da ima nisku temperaturu tališta pa je potrebno dovesti malu količinu energije što je izrazito učinkovito. S upotrebom olova treba biti posebno oprezan jer negativno utječe na čovjekovo zdravlje i okoliš što je potrebno svesti na najmanju moguću mjeru. Nedostatak olova su njegova loša mehanička svojstva koja je moguće nadomjestiti legiranjem, ali najveća prednost mu je otpornost prema koroziji. Budućnost primjene olova mogla bi biti u stvaranju kompozita s drugim materijalima s kojima će se povećati čvrstoća, a usput zadržati i korisna svojstva olova.

LITERATURA

- [1] Guruswamy S.: Engineering properties and applications of lead alloys, Marcel Dekker, New York, 2000.
- [2] The Editors of Encyclopaedia Britannica: Lead, Encyclopedia Britannica, 2022., Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/lead-chemical-element> (23.1.2023.)
- [3] Lead (Pb) – Properties, Applications, 2013. Dostupno na: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9100> (23.1.2023.)
- [4] Dostupno na: <https://material-properties.org/lead-properties-applications-price-production/> (23.1.2023.)
- [5] Dostupno na: <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/lead/resources&production.shtml> (23.1.2023.)
- [6] Lenhard Z.: Metalurgija obojenih metala I, Metalurški fakultet Sisak, 2008.
- [7] Dostupno na: <https://geologyscience.com/minerals/galena/> (24.1.2023.)
- [8] Worchester A.W., O'Reilly W.T.: Lead and Lead Alloys, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special – Purpose Materials, ASM Handbook, Volume 2, 1990
- [9] The KIVCET Smelting Process, 2015., Dostupno na: <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=366> (25.1.2023.)
- [10] Murati I., Paulin A., Tehnička enciklopedija, 9. svezak: Olovo, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1984.
- [11] Samans Carl H.: Engineering Metals and their Alloys, MacMillan, 1949
- [12] Dostupno na: <http://pmisg.com/product/lead-ingots/> (25.1.2023.)
- [13] Rich V.: The International Lead Trade, Woodhead Publishing Cambridge, 1994.
- [14] Goodwin Frank E., Ponikvar Adolph L.: Lead processing, Encyclopedia Britannica, 2013, Dostupno na: <https://www.britannica.com/technology/lead-processing#ref82075> (26.1.2023.)
- [15] Dostupno na: <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/244124> (26.1.2023.)
- [16] Dostupno na: <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/lead/history.shtml> (26.1.2023.)
- [17] Dostupno na: https://thefogwatch.com/roman-baths-thermae-arles/_mg_2361-2/ (27.1.2023.)
- [18] Ramage C. Kenneth: Lyman cast bullet handbook, Lyman Products Corp, 1980.
- [19] Goodwin, F. E.: Lead and Lead Alloys, Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc, 2011.

- [20] Dostupno na: <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/lead/application.shtml> (27.1.2023.)
- [21] Dostupno na: <https://www.mrpositive.co.nz/buying/knowledge-base/lead-acid-battery-types/> (2.2.2023.)
- [22] Dostupno na: https://sinopro.ae/products/product_details/MzM3-low-voltage-lead-sheathed-cables-un-armoured-single-core-lead-sheathed-cable-copper-conductors-6001000-volts-lv-leads-sheathed (2.2.2023.)
- [23] Dostupno na: <https://www.jssi.or.jp/english/si/devices.html> (2.2.2023.)
- [24] Dostupno na: <https://www.organsupply.com/product-catalog/pipes-and-supplies/> (2.2.2023.)
- [25] Dostupno na: <https://www.heapsarnold.com/products/lead-products/> (2.2.2023.)
- [26] Dostupno na: <https://www.usgs.gov/media/images/copper-and-lead-ammunition-comparison> (2.2.2023.)
- [27] Dostupno na: <https://www.ampere.com/en/cproduct/lead-anodes-for-chrome-plating/> (2.2.2023.)
- [28] Prengmann R. D.: Recycling of Lead, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special – Purpose Materials, ASM Handbook, Volume 2, 1990.
- [29] Dostupno na: <https://www.liveabout.com/the-amazing-story-of-lead-recycling-2877926> (4.2.2023.)
- [30] Dostupno na: <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2019/part-b-sectoral-guidance-chapters/2-industrial-processes/2-c-metal-production/2-c-5-lead-production/view> (4.2.2023.)
- [31] Dostupno na: <https://e360.yale.edu/features/getting-the-lead-out-why-battery-recycling-is-a-global-health-hazard> (4.2.2023.)
- [32] Dostupno na: <https://www.gravitatechnomech.com/Lead-scrap/why-Lead-recycling.html> (4.2.2023.)
- [33] Duraković Z., Labar B.: Hematološke promjene kao posljedice otrovanja, Medix Zagreb, 2003., br. 50, str. 83 – 87.
- [34] Dostupno na: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health> (6.2.2023.)
- [35] Sedak M., Bilandžić N., Čalopek B., Đokić M., Solomun Kolanović B., Varenina I., Božić Đ., Varga I., Šimić B., Đuras M., Gomerčić T.: Toksični metali - bioindikatori zagađenja u morskom okolišu - I. dio: kadmij i olovo, Veterinarska stanica Zagreb, 2015., br. 6., str. 467 – 479.

- [36] Wani AL., Ara A., Usmani JA.: Lead toxicity: a review, *Interdisciplinary toxicology*, 2015., vol. 8., str. 55 – 64.
- [37] Dostupno na: <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/lead/health.shtml> (6.2.2023.)
- [38] Goyer R.A.: Toxicity of Metals, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special – Purpose Materials, *ASM Handbook, Volume 2*, 1990.
- [39] Cecil KM, Brubaker CJ, Adler CM, Dietrich KN, Altaye M, Egelhoff JC, Wessel S., Elangovan I., Hornung R., Jarvis K., Lanphear BP: Decreased Brain Volume in Adults with Childhood Lead Exposure, *PLoS Med*, 2008., vol. 5.
- [40] Dostupno na: <https://ourworldindata.org/lead-pollution> (6.2.2023.)
- [41] Dostupno na: <https://hemed.hr/Default.aspx?sid=19321#toc-lije-enje> (6.2.2023.)
- [42] Dostupno na: <https://www.lead.org.au/lanv1n2/lanv1n2-8.html> (6.2.2023.)