

INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR

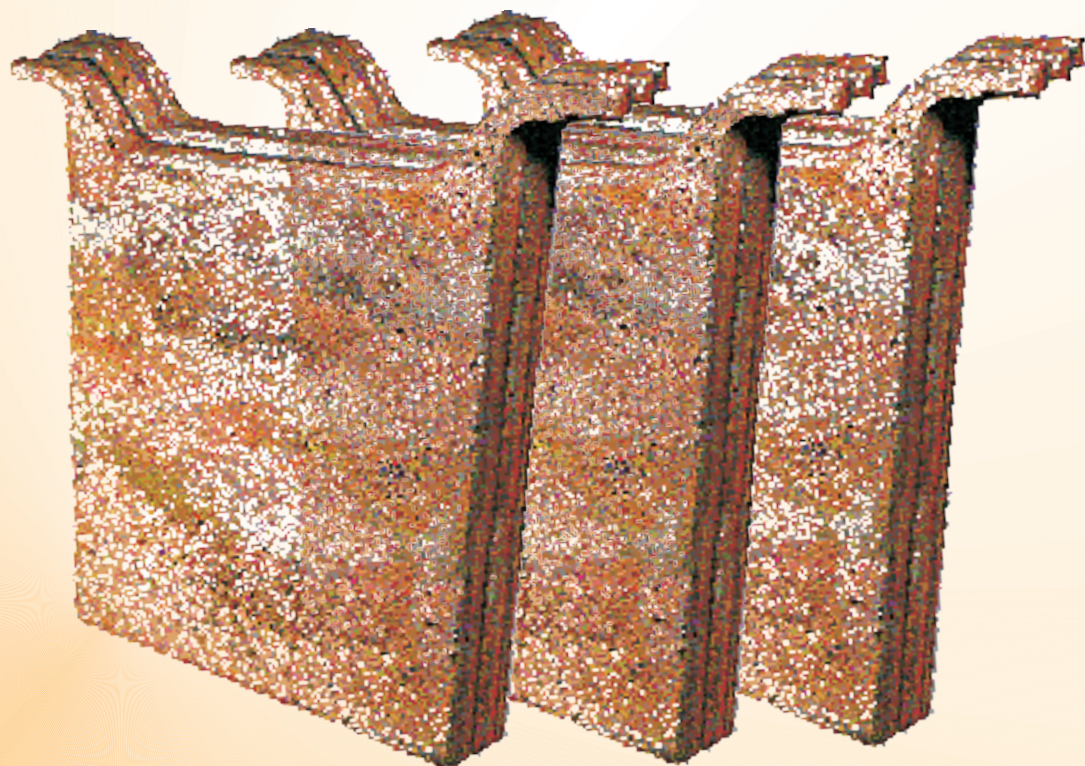


Cu

UDC 669.3
ISSN 0351-0212

Broj 1 Volumen 35 2010

BAKAR COPPER



BAKAR je časopis baziran na bogatoj tradiciji stručnog i naučnog rada ne samo iz oblasti dobijanja i prerade bakra, već i iz oblasti obojene i crne metalurgije, tehnologije, nanotehnologije, hemije, pripreme mineralnih sirovina, zaštite životne sredine, energetske efikasnosti, i povezanih srodnih oblasti.
Izlazi dva puta godišnje još od 1968. godine.

Glavni i odgovorni urednik

Dr Milenko Ljubojev, *naučni savetnik,*
dopisni član IAS
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: milenko.ljubojev@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-110

Zamenik glavnog i odgovornog urednika

Dr Ana Kostov, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: ana.kostov@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-108

Urednik

Vesna Marjanović, *dipl.inž.*

Lektor

Ljubiša Aleksić, *prof.*

Prevodilac

Nevenka Vukašinović, *prof.*

Tehnički urednici

Vesna Cvetković Stamenković, *inž.*
Suzana Cvetković, *teh.*

Priprema za štampu

Ljiljana Mesarec, *teh.*

Štamparija: Grafomedtrade Bor

Tiraž: 100 primeraka

Internet adresa

www.mininginstitutebor.com

Izdavanje časopisa finansijski podržavaju

Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj
Republike Srbije
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

ISSN 0351-0212

Indeksiranje časopisa u SCIndeksu i u ISI.
Naučni časopis kategorizacije M53 za 2009.

Izdavač

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
19210 Bor, Zeleni bulevar 35
E-mail: nti@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-254

Sva prava zadržana.

Uređivački odbor

Prof. dr Vlastimir Trujić, *viši naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Milan Antonijević, *red. prof.*
Tehnički fakultet Bor
Dr Mile Bugarin, *viši naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Tatjana Volkov Husović, *vanr. prof.*
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd
Doc. dr Milica Gvozdenović, *docent*
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd
Doc. dr Mile Dimitrijević, *docent*
Tehnički fakultet Bor
Prof. dr Dragana Živković, *red. prof.*
Tehnički fakultet Bor
Prof. dr Nedeljko Magdalinović, *red. prof.*
Fakultet za menadžment Zaječar
Dr Lidija Mančić, *viši naučni saradnik*
Institut tehničkih nauka SANU
Prof. dr Desimir Marković, *red. prof.*
Tehnički fakultet Bor
Prof. dr Duško Minić, *vanr. prof.*
Fakultet tehničkih nauka Kosovska Mitrovica
Dr Milanče Mitovski
RTB - TIR Bor
Dr Miroslav Sokić, *naučni saradnik*
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih
mineralnih sirovina Beograd
Prof. dr Jasmina Stevanović, *vanr. prof.*
IHTM-Centar za elektrohemijsku Beograd
Dr Srećko Stopić
RWTH Aachen, IME Aachen, Nemačka
Dr Nadežda Talijan, *naučni savetnik*
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Beograd
Dr Viša Tasić, *naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Dr Dejan Trifunović
Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

COPPER is a journal based on the rich tradition of expert and scientific work not only in the field of copper production and treatment, but also in the field of non-ferrous and ferrous metallurgy, technology, nanotechnology, chemistry, mineral processing, ecology, energy efficiency, as well as related fields of science. Since 1968, published twice a year.

Editor-in-Chief

Ph.D. Milenko Ljubojev, *Principal Research Fellow, associate member of ECS*

Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: milenko.ljubojev@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-110

Co-Editor

Ph.D. Ana Kostov, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: ana.kostov@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-108

Editor

Vesna Marjanović, *B.Eng.*

Lector

Ljubiša Aleksić

English Translation

Nevenka Vukašinović

Technical Editors

Vesna Cvetković Stamenković, *Eng.*
Suzana Cvetković

Preprinting

Ljiljana Mesarec

Printed in: Grafomedtrade Bor

Circulation: 100 copies

Web site

www.mininginstitutebor.com

COPPER is financially supported by

The Ministry of Science and Technological
Development of the Republic Serbia
Mining and Metallurgy Institute Bor

ISSN 0351-0212

Journal indexing in SCIndex and ISI.

Scientific Journal categorization M53 for 2009.

Published by

Mining and Metallurgy Institute Bor
19210 Bor, Zeleni bulevar 35
E-mail: nti@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-254

All rights reserved.

Editorial Board

Prof.Ph.D. Vlastimir Trujić, *Senior Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor

Prof.Ph.D. Milan Antonijević,
Technical Faculty Bor

Ph.D. Mile Bugarin, *Senior Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor

Prof.Ph.D. Tatjana Volkov Husović
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade

Ph.D. Milica Gvozdenović
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade

Ph.D. Mile Dimitrijević
Technical Faculty Bor

Prof.Ph.D. Dragana Živković
Technical Faculty Bor

Prof.Ph.D. Nedeljko Magdalinović
Faculty of Management Zaječar

Ph.D. Lidija Mančić, *Senior Research Associate*
Institute of Technical Science of SASA

Prof.Ph.D. Desimir Marković
Technical Faculty Bor

Prof.Ph.D. Duško Minić
Faculty of Technical Sciences Kosovska Mitrovica

Ph.D. Milanče Mitovski
RTB - TIR Bor

Ph.D. Miroslav Sokić, *Research Associate*
Institute for Technology of Nuclear and Other
Raw Materials Beograd

Prof.Ph.D. Jasmina Stevanović
IHTM-Department of Electrochemistry Belgrade

Ph.D. Srećko Stopić
RWTH Aachen, IME Aachen, Germany

Ph.D. Nadežda Talijan, *Principal Research Fellow*
Institute of Chemistry, Technology and
Metallurgy Belgrade

Ph.D. Viša Tasić, *Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor

Ph.D. Dejan Trifunović
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade

UDK: 669.35.5:661.652(045)=861

NAUČNI RAD

OBLAST: KOROZIJA

**UTICAJ KONCENTRACIJE 1-FENIL 5-MERKAPTO TETRAZOLA NA
ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE MESINGA U
RASTVORU BORAKSA**

**INFLUENCE OF CONCENTRACION OF 1-PHENIL-5-MERCAPTO
TETRAZOLE ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF BRASS IN
BORAX SOLUTION**

Zorica Ljubomirović^{1*}, Milan Antonijević²,
Marija Petrović², Milan Radovanović²

¹ Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

² Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor

Izvod

Korozijska bakra i njegovih legura je jedan veoma rasprostranjen problem sa kojim se industrija danas susreće. U ovom radu ispitivan je uticaj koncentracije inhibitora 1-fenil-5-merkaptotetrazola (PMT) na elektrohemijsko ponašanje mesinga u rastvoru boraksa. Metode koje su korišćene u toku rada su: merenje potencijala otvorenog kola i linearna voltmetrija. Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru boraksa koji je sadržavao različite koncentracije inhibitora ($1,7 \cdot 10^{-6}$ – $8,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³) PMT. Stepovi pokrivenosti elektrode inhibitorom raste sa porastom koncentracije inhibitora PMT. Postignute visoke vrednosti stepena pokrivenosti ukazuju na to da je PMT dobar inhibitor mesinga u alkalnoj sredini. Adsorpcija inhibitora na površini mesinga odvija se prema Langmuir-ovoj adsorpcionoj izotermi.

Ključne reči: mesing, 1-fenil-5-merkaptotetrazol, boraks

Abstract

Nowadays, corrosion of copper and its alloys is a widespread problem in the industry. The effect of concentration of the 1-phenyl-5-mercapto tetrazole (PMT) on electrochemical behavior of brass in the borax solution was investigated, and the results were present in this work. The used methods were: the open circuit potential measurements and linear voltametry. The polarization measurements were carried out in 0.1M borax solution containing various concentrations of

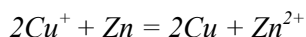
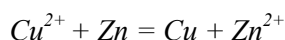
* E-mail: zoricaljubomirovic@ymail.com

PMT inhibitor ($1.7 \cdot 10^{-6} - 8.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). The coverage degree of electrode inhibitor increases with PMT inhibitor concentration. The recorded high values of surface degree indicated that PMT is a good brass corrosion inhibitor in alkaline media. The adsorption of PMT on the brass surface is developed according to the Langmuir adsorption isotherm.

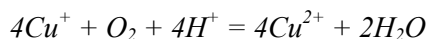
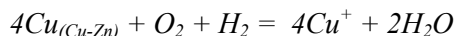
Key words: brass, 1-phenyl-5-mercapto tetrazole, borax

UVOD

Bakar i njegove legure zbog svojih dobrih fizičkih i hemijskih osobina imaju veoma široku industrijsku primenu. Mesing se koristi u brodogradnji, za izradu izmenjivača toplote, u elektronici, za izradu raznih vrsta cevi i limova za domaćinstvo i industriju. Korozija mesinga može da bude znatna u zavisnosti od uslova korišćenja, pa je to razlog zbog koga se veliki broj istraživača u svetu bavi ispitivanjima koja su vezana za elektrohemijska ponašanja ove legure. U agresivnim sredinama mesing je podložan decinkaciji. Dve teorije objašnjavaju mehanizam ove vrste korozije. Prema prvoj teoriji cink se selektivno rastvara i odlazi u okolnu sredinu ostavljajući porozan ostatak bogat bakrom slabe mehaničke čvrstoće. Prema drugoj teoriji bakar se istovremeno rastvara sa cinkom uz redepoziciju bakra iz rastvora po površini mesinga prema jednačinama :



Sa prisustvom kiseonika ubrzava se korozija zbog rastvaranja bakra:



Analizirani su parametri koji utiču na brzinu korozije, kao što je temperatura pri čemu se došlo do zaključka da brzina korozije raste sa porastom temperature.

U teži da se korozija, ako ne u potpunosti zaustavi, ono bar uspori, ispitivano je dejstvo mnogih inhibitora u različitim rastvorima. Dobra inhibitorska svojstva pokazali su organski inhibitori.

Heterociklična organska jedinjenja koja sadrže N, S, O atome su često korišćena da zaštite od korozije. Veruje se da je mehanizam njihovog delovanja formiranje koordinatne veze između metala i slobodnog elektronskog para jedinjenja koje se dodaje kao inhibitor. Formirani nerastvorni kompleks je polimeran i ima zaštitnu ulogu na površini mesinga [1].

Jedan od organskih inhibitora koji je pokazao visoku efikasnost je 1-fenil-5-merkaptotetrazol (PMT). M. Mihit i saradnici [2] pratili su mehanizam adsorpcije inhibitora na površini mesinga i došli do zaključka da se adsorpcija vrši po Lengmirovoj izotermi.

U ovom radu ispitivano je elektrohemijско ponašanje mesinga u rastvorima boraksa uz dodatak različitih koncentracija inhibitora PMT.

EKSPERIMENTALNI RAD

Priprema elektrode

U toku rada kao radna elektroda korišćena je elektroda od mesinga Cu37Zn koja je dobijena zatapanjem mesingane žice ($\varnothing=0,79\text{cm}$) masom na bazi metilmetakrilata. Površina mesingane elektrode iznosila je $0,49\text{ cm}^2$. U toku rada elektroda je polirana glinicom (Al_2O_3) krupnoće $1\mu\text{m}$, prana destilovanom vodom i sušena. Merenja su vršena na kompjuterizovanom potenciostratu sa troelektrodnim sistemom. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda, dok je platinska elektroda korišćena kao pomoćna.

Rastvori

Rastvor koji je korišćen u toku rada je $0,1\text{ M}$ natrijum-tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). U rastvor boraksa dodavan je i inhibitor i njegova koncentracija iznosila je: $1,7 \cdot 10^{-6}\text{ mol dm}^{-3}$; $1,7 \cdot 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$; $1,7 \cdot 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$; $8,5 \cdot 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$; $1,7 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$; $8,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ PMT. Svi korišćeni rastvori su pravljени od hemikalija p. a. čistoće.

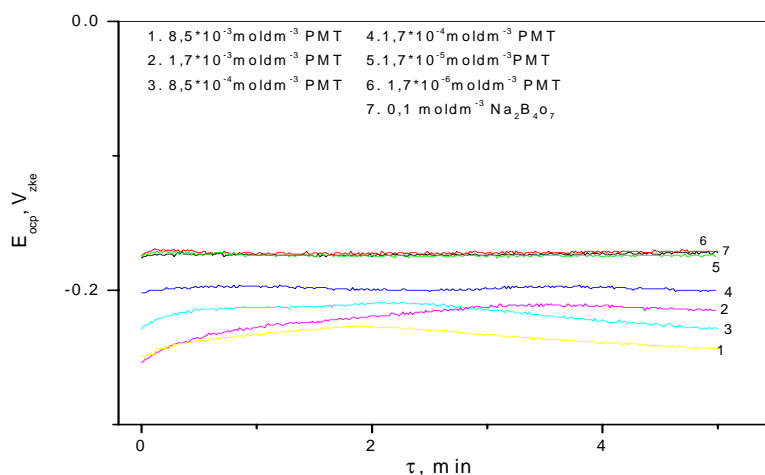
Procedura

Elektrohemijška ispitivanja vršena su preko aparature koja se sastoji od potenciostrata koji je direktno povezan na kompjuter preko AD kartice. Metode koje su primenjene u toku rada su: merenje potencijala otvorenog kola i linearna voltmetrija. Potencijal otvorenog kola je meren tokom 5 minuta. Zatim su snimane polarizacione krive od potencijala otvorenog kola do približno $1,0\text{ V}_{zke}$. Brzina promene potencijala prilikom merenja je iznosila 10 mV/s . Potencijal je izražen u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu. Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi u prirodno aerisanim rastvorima.

REZULTATI I DISKUSIJA

Potencijal otvorenog kola

Promena potencijala otvorenog kola praćena je u vremenu od 5 minuta i rezultati su prikazani na slici 1. Kao što se vidi sa slike potencijal otvorenog kola se slabo menja sa vremenom, sem za koncentraciju PMT od $1,7 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ gde raste sa vremenom.



Slika 1. Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena u rastvoru boraksa koji sadrži različite koncentracije PMT ($1,7 \cdot 10^{-6}$; $1,7 \cdot 10^{-5}$; $1,7 \cdot 10^{-4}$; $8,5 \cdot 10^{-4}$; $1,7 \cdot 10^{-3}$; $8,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³)

Sa porastom koncentracije inhibitora u rastvoru boraksa potencijal otvorenog kola postaje negativniji i kreće se do vrednosti od $-0,244$ V_{zke} za PMT koncentracije $8,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ za razliku od rastvora boraksa koji ne sadrži PMT (potencijal $-0,172$ V_{zke}). Ovo smanjenje potencijala otvorenog kola pripisuje se adsorpciji PMT na površini elektrode [3].

Polarizaciona merenja

Polarizacione krive mesinga u rastvorima $0,1$ M Na₂B₄O₇ bez prisustva inhibitora i u prisustvu različitih koncentracija PMT prikazane su na slici 2.

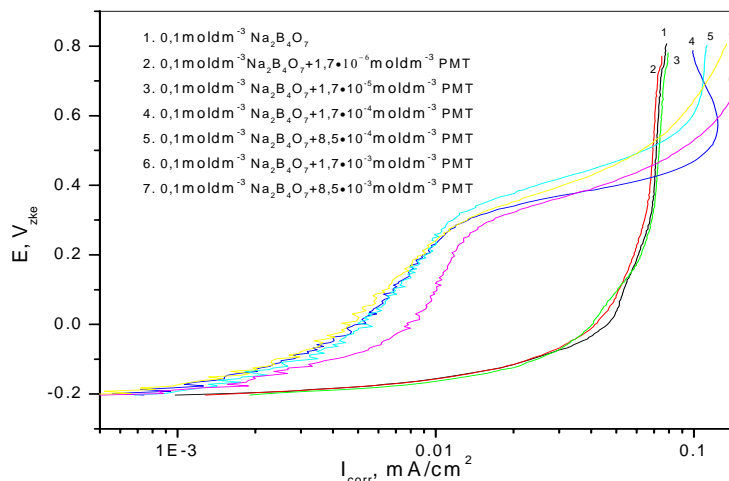
Vidimo da jedino potenciodinamička kriva mesinga bez prisustva inhibitora ima karakterističan pik u okolini potencijala od $0,0$ V_{zke} što odgovara građenju Cu₂O.

Pri manjim koncentracijama PMT nema značajnijeg uticaja na gustinu struje. Ovakvo ponašanje je verovatno zbog suviše sporog formiranja zaštitnog filma na površini elektrode [4]. Dok su rastvori boraksa sa koncentracijama PMT $1,7 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³; $8,5 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³; $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³; $8,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ imali znatan uticaj na smanjenje anodne gustine struje. Ovo ukazuje da PMT smanjuje anodno rastvaranje mesinga. Najmanja gustina struje detektovana je za rastvor boraksa sa koncentracijom $8,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ PMT i to od potencijala otvorenog kola pa do vrednosti potencijala $0,243$ V_{zke}. Od tog potencijala pa do $0,5$ V_{zke} najmanju anodnu gustinu struje ima $8,5 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³ PMT.

M. Mihit je sa saradnicima [2] vršio polarizaciona merenja mesinga u $0,2$ M HNO₃ sa i bez dodatka PMT i došli su do zaključka da sa povećanjem

koncentracije PMT opada anodna gustina struje, a kao optimalna koncentracija inhibitora zabeležena je $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ PMT.

Takođe je nađeno da PMT ima uticaja na anodnu reakciju i na potencijalima pozitivnijim od 500 mV_{zke} .



Slika 2. Polarizacione krive mesinga u rastvoru boraksa pri različitim koncentracijama PMT ($1,7 \cdot 10^{-6}$; $1,7 \cdot 10^{-5}$; $1,7 \cdot 10^{-4}$; $8,5 \cdot 10^{-4}$; $1,7 \cdot 10^{-3}$; $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)
Polarizaciona merenja su vršena odmah nakon uranjanja u rastvor.

U prisustvu PMT anodno rastvaranje bakra počinje na pozitivnijim vrednostima potencijala (veće od $0,3 \text{ V}_{zke}$) što ukazuje na građenje stabilnog i nerastvornog kompleksnog zaštitnog filma na površini elektrode. Takođe, na krivama dobijenim u prisustvu PMT ne postoji nijedan anodni pik u oblasti od korozionog potencijala do $0,3 \text{ V}_{zke}$, što govori o jačini pasivnog filma.

Ispitivanja koja su vršena na mesingu u prisustvu drugih inhibitora takođe pokazuju pasivatorsko dejstvo na nižim potencijalima dok se javlja porast struje na višim potencijalima [5].

Pomoću polarizacionih krivih izračunavan je i stepen pokrivenosti površine elektrode inhibitorom u zavisnosti od koncentracije PMT ($1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$).

Stepen pokrivenosti površine inhibitorom θ izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$\theta(\%) = \left[\left(\frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \right) \right] \cdot 100$$

gde je:

I_{corr} - gustina struje u rastvoru bez inhibitora

$I_{\text{corr(inh)}}$ – gustina struje u rastvoru sa inhibitorom

Iz tabele 1 vidi se da sa porastom koncentracije inhibitora dolazi do porasta stepena pokrivenosti površine mesinga. Najveći stepen pokrivenosti postignut je pri koncentraciji PMT od $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i iznosi 88,1%.

F. Zucci i drugi [6] ispitivali su efikasnost PMT različite koncentracije na površini mesinga i zaključili da se najbolja efikasnost postiže pri koncentraciji inhibitora od $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ što je i u ovom radu dokazano.

Tabela 1. *Stepen pokrivenosti mesinga u zavisnosti od koncentracija PMT ($1,7 \cdot 10^{-6}$, $1,7 \cdot 10^{-5}$, $1,7 \cdot 10^{-4}$, $8,5 \cdot 10^{-4}$, $1,7 \cdot 10^{-3}$, $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) na različitim potencijalima (0,0; 0,2; 0,4 V_{zke})*

C_{PMT} [mol/dm^3]	θ [%]		
	E (V)		
	0,0	0,2	0,4
$1,7 \cdot 10^{-6}$	9,43	3,6	3,62
$1,7 \cdot 10^{-5}$	9,48	---	1,43
$1,7 \cdot 10^{-4}$	88,26	85,5	45,54
$8,5 \cdot 10^{-4}$	86,07	84,11	65,37
$1,7 \cdot 10^{-3}$	79,13	79,38	31,49
$8,5 \cdot 10^{-3}$	88,11	84,52	56,09

Takodje se iz tabele 1 vidi da su na većim potencijalima stepeni pokrivenosti manji, što je verovatno uslovljeno prelaskom Cu(I) u zaštitnom filmu u više oksidaciono stanje što utiče na stabilnost zaštitnog filma i dovodi do opadanja stepena pokrivenosti [7].

Adsorpciona izoterma

Ispitivan je mehanizam adsorpcije PMT na površini mesinga korišćenjem Lengmirove izoterme.

Osnovna jednačina je:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = KC$$

θ – stepen pokrivenosti

C – koncentracija PMT u mol/dm^3

K – konstanta procesa adsorpcije

ΔG – adsorpciona energija

R – univerzalna gasna konstanta (8,314 kJ/mol)

T – termodinamička temperatura

Jednačina se može prikazati i u sledećem obliku:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

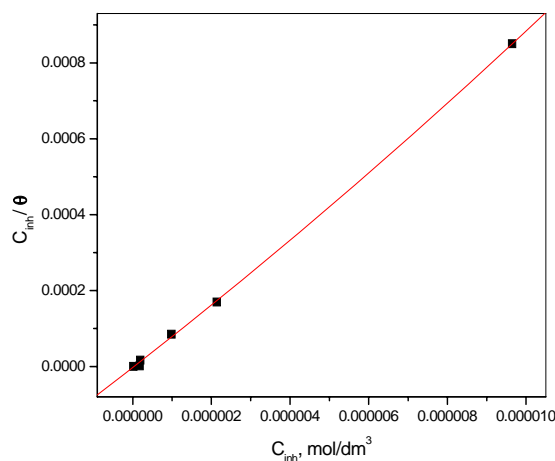
Odnos između adsorpcione konstante i adsorpcione energije je:

$$K = \left(\frac{1}{55,55} \right) \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT} \right)$$

Iz čega sledi:

$$\ln K - \ln\left(\frac{1}{55,55} \right) = \frac{-\Delta G}{RT}$$

$$-\Delta G = \left(\ln K - \ln\left(\frac{1}{55,55} \right) \right) \cdot RT$$



Slika 3. Lengmirova adsorpciona izoterma za rastvor koji sadrži različite koncentracije PMT

Na slici 3 data je zavisnost C/θ i koncentracije PMT u rastvoru (rezultati iz tabele 1). Sa slike 3 vidimo da postoji linearna zavisnost što ukazuje da se adsorpcija PMT-a na površini mesinga odvija po Lengmirovoj izotermi.

Vrednost adsorpcione energije u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru boraksa iznosi $-49,8 \text{ kJ/mol}$.

Negativna vrednost adsorpcione izoterme pokazuje da se PMT adsorbuje spontano i snažno na površini mesinga. Vrednosti negativnije od -40 kJ/mol ukazuju na jaku hemisorpciju. Mnogi autori su se bavili mehanizmom adsorpcije inhibitora na površini metala i došli su do istih zaključaka, da se adsorpcija odvija po Lengmirovoj izotermi [8,9,10 - 12].

ZAKLJUČAK

U boratnim rastvorima sa porastom koncentracije inhibitora PMT potencijal otvorenog kola postaje negativniji i kreće se u granicama od $-0,176 V_{zke}$ do $-0,249 V_{zke}$. Polarizaciona kriva mesinga u rastvoru boraksa bez prisustva inhibitora ima anodni pik u okolini potencijala $0,04 V_{zke}$ koji ukazuje na formiranje Cu_2O na površini mesinga.

Porast koncentracije PMT u rastvoru boraksa smanjuje anodnu gustinu struje pri čemu je najniža vrednost zabeležena za rastvor koncentracije PMT od $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Stepen pokrivenosti elektrode inhibitorom najveći je u rastvoru PMT koncentracije $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i iznosi 88,11% i pri ovoj koncentraciji inhibitora najbolja je zaštita površine mesinga od korozije u alkalnoj sredini.

Adsorpcija inhibitora na površini mesinga odvija se prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Adsorpcija se odvija spontano uz formiranje slojeva zaštitnog filma na površini mesinga.

LITERATURA

- [1] R. Ravichandran, N. Rajendran, *Applied Surface Science*, 241 (2005) 449.
- [2] M. Mihit, S. El Issami, M. Bouklah, L. Bazzi, B. Hammouti, E. Ait Addi, R. Salghi, S. Kertit, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 2389.
- [3] B. Assouli, A. Srhiri, H. Idrissi, *Corrosion*, Apr 2004, Vol. 60, Issue 4, p. 399.
- [4] X. R. Ye, X. Q. Xin, J. J. Zhu, Z. L. Xue, *Applied Surface Science*, 135 (1998) 30.
- [5] S. Mamas, T. Kiyak, M. Kabasakaloğlu, A. Koc, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2005) 41.
- [6] F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Fonsati, *Corrosion Science*, Vol. 38, No. 11.
- [7] M. M. Antonijević, S. M. Milić, S. M. Šerbula, G. D. Bogdanović, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 3693.
- [8] T. Kosec, I. Milošev, B. Pihlar, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 8863.
- [9] A. Asan, M. Kabasakaloğlu, M. I. siklan, Z. Kilic, *Corrosion Science*, 47 (6) (2005) 1534.
- [10] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Harek, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 1371.
- [11] R. Subramanian, V. Lakshminarayanan, *Corrosion Science*, 44 (2002) 535.
- [12] H. Baeza, M. Guzman, P. Ortega, L. Vera, *J. Chil. Chem. Soc.*, Vol. 48, No. 3 (2003) 23.

UDK: 669...5:621.791.3(045)=861

NAUČNI RAD

OBLAST: MATERIJALI

EKOLOŠKI BEZOLOVNI LEMOVI TIP A Cu1-5In9-45Sn90-50

ECOLOGICAL LEAD-FREE SOLDERS Cu1-5In9-45Sn90-50

Aleksandra Milosavljević^{1*}, Ana Kostov¹, Dragana Živković², Radiša Todorović¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor

Izvod

U oblasti niskotopivih bezolovnih lemova, od posebnog interesa su lemovi na bazi kalaja sa dodatkom indijuma, srebra i bakra. Tokom druge godine istraživanja, na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj TR 19011, razvijen je novi ekološki lemni materijal tipa Cu1-5In9-45Sn90-50, čije su karakteristike izložene u ovom radu.

Ključne reči: bezolovni lem, indijum, bakar, kalaj

Abstract

In the field of low-melted lead-free solders, the solders based on tin with addition of indium, silver and copper are of particular interest in the scientific research. The ecological solder materials of Cu1-5In9-45Sn90-50 type were developed during the second research year within the Project TR1901, financed by the Ministry of Science and Technological Development. The characteristics of these materials are present in this paper.

Key words: lead-free solder, indium, copper, tin

UVOD

Lemovi na bazi kalaja i olova su sastavni deo elektronskih komponenti. Međutim, u skladu sa WEEE direktivom, u Evropi do 2010. godine treba izbaciti olovo, kadmijum, šestovalentni hrom i neke organske toksične supstance iz upotrebe [1]. Kako bi se obezbedio isti kvalitet elektronskih komponenti, neophodno je ovakve lemove zameniti lemovima koji će imati osobine takve da što manje odstupaju od prvobitnih i tako što manje utiču na eventualne promene u vođenju procesa [2].

* E-mail: aleksandra.milosavljevic@irmbor.co.rs

Iz tog razloga se u projektu TR 19011 pod nazivom „Razvoj tehnologije i proizvoda ekoloških lemova“ u okviru Programa istraživanja u oblasti tehnološkog razvoja Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, pristupilo razvoju novih ekoloških lemnih materijala koji ne sadrže toksične elemente i istovremeno ispunjavaju mnogobrojne uslove u pogledu mehaničkih i električnih osobina, korozione postojanosti i ekonomske isplativosti.

Obzirom na cilj projekta razvoja tehnologije proizvodnje ekoloških lemova i izrade lemova različitih namena u smislu pronalaženja optimalne zamene za lemове koji sadrže olovo i kadmijum, proizvedeni lemovi moraju biti ne samo slični po osobinama standardnim lemovima, već moraju biti i ekonomski isplativi [3,4].

Tokom druge godine istraživanja na projektu TR 19011 razvijen je novi ekološki lemn materijal Cu1-5In9-45Sn90-50, čije će karakteristike biti izložene u daljem tekstu.

EKSPERIMENTALNI DEO

U okviru novih lemnih bezolovnih legura, od selektovane Cu-In-Sn legure čiji je sadržaj kalaja iznad 50%, a indijuma 9 do 45%, izabrani su sledeći sastavi legura dati u tabeli 1.

Tabela 1. Sastavi odabranih Cu-In- Sn legura

Legura	X _i			% at			% mas		
	Sn	Cu	In	Sn	Cu	In	Sn	Cu	In
L1	0,5	0,05	0,45	50	5	45	51,97	2,78	45,25
L2	0,6	0,04	0,36	60	4	36	61,88	2,21	35,91
L3	0,7	0,03	0,27	70	3	27	71,63	1,64	26,73
L4	0,8	0,02	0,18	80	2	18	81,23	1,09	17,68
L5	0,9	0,01	0,09	90	1	9	90,69	0,54	8,77

Tehnologija proizvodnje odabranog lema obuhvatila je sledeće faze: izradu predlegura, konstrukciju određene dimenzije profila, analizu potrebnih parametara livenja i definisanje adekvatnih tehnoloških rešenja, definisanje pokrivnih sredstava i dinamike legiranja, definisanje minimalno potrebne količine livene žice za proces plastične deformacije, poluindustrijski eksperiment, ispitivanje izlivenih ingota i profila (hemijska, metalografska, mehanička, fizička i tehnološka), definisanje termomehaničkog režima plastične deformacije i izbor mašina, ispitivanje gotovih proizvoda, analizu rezultata i ponavljanje eksperimenata sa eventualnom korekcijom uočenih nedostataka.

Predlegure odabranih sastava izrađene su od čistih metala (99,99%), pretapanjem u elektrootpornoj peći. Uzorci legure zadatog sastava su potom pravljeni topljenjem predlegura u indukcionoj peći, u atmosferi vazduha, do 873 K. Dobijeni uzorci su zatim žareni na temperaturi 473 K sat vremena i hlađeni sa žarnom peći pri brzini hlađenja od 5 K/min. U cilju zaštite od oksidacije u svim slučajevima korišćena je pokrивka od ćumura.

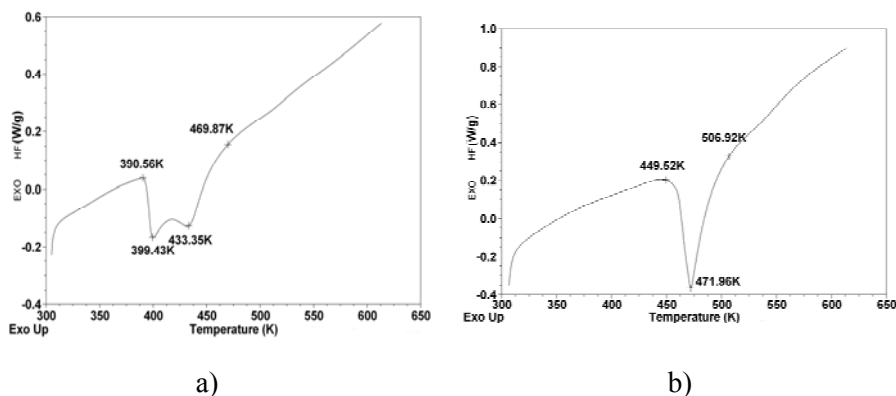
REZULTATI I DISKUSIJA

Pripremljeni uzorci selektovanih sastava legura podvrgnuti su termijskim, strukturnim, mehaničkim i električnim ispitivanjima.

DSC analizom u cilju određivanja karakterističnih temperatura faznih transformacija podvrgnute su sve odabrane legure. Dobijene karakteristične temperature faznih transformacija prikazane su u tabeli 2. DSC snimci legura L2 i L4 prikazani su na slici 1.

Tabela 2. Karakteristične temperature za ispitivane Cu-In- Sn legure

Legura	Temperatura, K	
	Početak fazne transformacije	Maksimum pika
L1	390	399
L2	391	399 ; 433
L3	391	399 ; 455
L4	449	472
L5	476	489



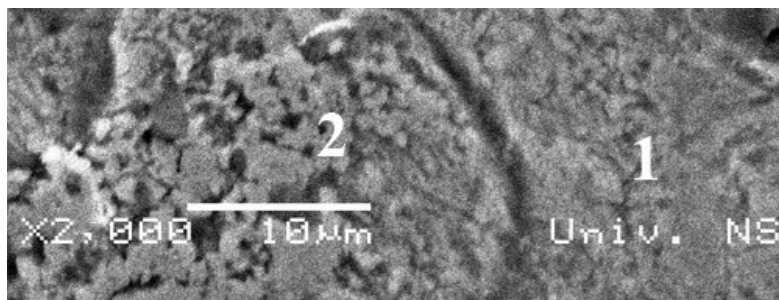
Slika 1. DSC krive Cu-In- Sn legura: a) L2: Sn60Cu4In36 [5]; b) L4: Sn80Cu2In18

Na osnovu prikazanih rezultata može se videti da se povećanjem sadržaja indijuma u leguri snižava tačka topljenja, kao i da se za odabrane legure temperature topljenja nalaze u intervalu od 399 K do 489 K. Intenzitet pikova na DSC krivama varira u zavisnosti od sadržaja indijuma u leguri. Takođe, pri većem sadržaju indijuma (slika 1a) opaža se pojava dva maksimuma na DSC krivoj, slično kao kod Ag-In-Sn legura [2], za razliku od legura kod kojih je izražen klasičan endo-pik (slika 1b).

Izuzetak predstavlja legura L1: Sn50Cu5In45, koja ima pik sa 1 maksimumom bez obzira na visok sadržaj indijuma, što se objašnjava eutektičkim sastavom.

Mikrostruktura uzoraka određena je korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetska disperzionim spektrom (SEM-EDX), pri čemu su uzorci pripremljeni na standardni način, ispolirani i nagriženi.

Na slici 2 i u tabeli 3 prikazani su rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetska disperzionim spektrom (SEM-EDX) za jednu od ispitivanih legura L4: Sn80Cu2In18.



Slika 2. SEM snimak legure L4: Sn80Cu2In18 [5]

Tabela 3. Raspodela faza (EDX) u leguri L4: Sn₈₀Cu₂In₁₈

Spektar	mas%Cu	mas%In	mas%Sn
1		18,49	81,50
2		19,86	80,14

Mikrostruktura svih ispitivanih Cu-In-Sn legura sastoji se iz rastvora bogatog kalajem (kalajna osnova) u koji ulaze i In-Sn jedinjenja.

U tabeli 3 data je raspodela faza u strukturi legure L4: Sn80Cu2In18.

U tabeli 4 prikazane su srednje vrednosti elektroprovodljivosti i mikrotvrdoće, dobijene iz serija merenih veličina.

Tabela 4. *Izmerene vrednosti elektroprovodljivosti i mikrotvrdoće*

Legura	Elektroprovodljivost (MS/m)	Mikrotvrdoća (H_μ)
L1: Sn50Cu5In45	3,727	8,453187
L2: Sn60Cu4In36	3,978	15,63501
L3: Sn70Cu3In27	3,682	23,25255
L4: Sn80Cu2In18	2,029	22,15847
L5: Sn90Cu1In9	0,882	20,18984

ZAKLJUČAK

Prikazani rezultati za novi lemnii materijal na bazi indijuma, srebra, bakra i kalaja, tipa Cu1-5In9-45Sn90-50, od značaja su u proširenju asortimana ekoloških bezolovnih leмова, koji mogu biti konkurentni ne samo na domaćem, već i na svetskom tržištu.

Kao najbitniji aspekt izdvaja se ekološki, obzirom da ispitivana lemnii legura ne sadrži toksične elemente za razliku od leмова koji su kod nas u širokoj upotrebi. Navedena legura je u odnosu na olovne lemove svakako skuplja, ali se njena viša cena može opravdati potrebom za postizanjem odgovarajućih osobina, a i uskladu je sa novim zakonskim regulativama koje su na snagu stupile u Evropskoj Uniji 1. jula 2008. godine.

Sa stanovišta praktične primene, jedan od najbitnijih faktora je temperatura topljenja, jer određuje maksimalnu dozvoljenu temperaturu kojoj proizvod može biti izložen, a što utiče i na mikrostrukturu lemnog spoja, debljinu intermetalnog sloja i broj prisutnih intermetalnih faza.

Takođe, važni faktor sa gledišta optimalnog hemijskog sastava prikazane lemnii legure i njene ekonomske isplativosti, jeste i količina prisutnog indijuma u leguri, koja je dovoljno visoka kako bi se obezbedilo sniženje tačke topljenja legure, ali i dovoljno niska kako ne bi došlo do pojave tzv. parcijalnog topljenja legure, što je nepoželjno u praksi.

LITERATURA

- [1] RoHS Regulations, implement the provisions of the European Parliament and Council Directive on the restrictions of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2002/95/EC.

- [2] A. Milosavljević, Ispitivanje termodinamičkih i strukturnih karakteristika legura u ternarnom Ag-In-Sn sistemu, Magistarska teza, Tehnički fakultet Bor, 2006.
- [3] A. Kostov, A. Milosavljević, L. Gomidželović, R. Todorović, Bezolovne legure za izradu ekoloških lemova, Bakar, Vol. 33, 1 (2008) 23-30.
- [4] A. Milosavljević, D. Živković, A. Kostov, D. Minić, A. Grujić, Karakterizacija nekih bezolovnih lemnih legura na bazi kalaja i indijuma, Tehnika-Novi materijali, 18 (2009) 3, str. 1-4.
- [5] A. Milosavljević, D. Živković, D. Manasijević, N. Talijan, V. Čosović, A. Grujić, B. Marjanović, Phase diagram investigation and characterisation of ternary Sn-In-Me (Me=Ag,Cu) lead-free solder systems, International Journal of Materials and Product Technology, Vol. 39, 1-2 (2010) 95.

ZAHVALNOST

Autori ovog rada zahvaljuju se Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije za finansijsku podršku u realizaciji projekta iz oblasti tehnološkog razvoja pod nazivom „Razvoj tehnologije i proizvoda ekoloških lemova“ br. 19011 za period 2008-2010. godina.

UDK: 669.2/.8:658.542(045)=861

STRUČNI RAD

OBLAST: METALURGIJA

**ANALIZA SAVREMENIH TEHNOLOGIJA U
METALURGIJI BAKRA**

**ANALYSIS OF ADVANCED TECHNOLOGIES IN
COPPER METALLURGY**

Emina Požega^{1*}, Lidija Gomidželović¹, Vlastimir Trujić¹, Dragana Živković²

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Izvod

Pirometalurška prerada bakra širom sveta razlikuje se u pogledu sastava korišćene šarže, postupka, operativnih parametara, kao i fizičkog oblika i veličine peći za topljenje. U metalurgiji bakra postoji veliki broj procesa za njegovo dobijanje. Mi ćemo se u ovom radu zadržati samo na onima koji su našli širu industrijsku primenu.

U većini slučajeva, peći za topljenje objedinjuju operaciju prženja i topljenja u jednom uređaju, dok neki tradicionalni uređaji, kao što su plamene peći, zahtevaju prženje koncentrata. Dva osnovna i široko rasprostranjena procesa topljenja su topljenje u rastopu i topljenje u lebdećem stanju. Oba tipa topljenja su razvijena na osnovu topljenja u plamenim pećima, koje troše više od 60% energije u odnosu na topionice sa topljenjem u lebdećem stanju ili u rastopu.

U 2009. godini obeleženo je 60 godina od uvođenja komercijalnih fleš topionica bakra po Outokumpovoj tehnologiji iz Finske, koja je dominirala svetskom proizvodnjom bakra u proteklih 50 godina.

Danas se, kao veliki rival Outokumpu tehnologije u dobijanju bakra, pojavljuje tehnologija sa " odozgo uronjenim kopljem " - "TSL", čiji patent poseduju dve kompanije, Ausmelt i Isasmelt. U ovom radu je dat pregled prethodno navedenih metoda dobijanja bakra, sa posebnim osvrtom na razlike u hemizmu procesa.

Ključne reči: pirometalurška prerada bakra, Outokumpu tehnologija, "TSL" tehnologija

Abstract

The pyrometallurgical processing of copper varies worldwide concerning composition of the used charge materials, procedure, operating parameters, as well as the physical shape and size of smelting furnace. There are many processes in the copper metallurgy for its production. In this paper we will keep only on those that have found the wide industrial use.

* E-mail: emina.pozega@irmbor.co.rs

In most cases, the smelting furnaces combine both roasting and smelting operations in one unit, while some traditional unit, such as reverberatory furnaces require prior roasting of the concentrate feed. The two basic and widely applied smelting processes include flash smelting and bath smelting. Both types of smelting have been developed based on smelting in the reverberatory furnaces. The reverberatory system consumes more than 60% energy compared to the flash and bath smelting.

In 2009, the 60th anniversary of introduction the commercial flash smelting of copper by the Outokumpu Oy technology from Finland was . This first furnace operated with pre-heated air to off-set the deficient heat balance. In the past 50 years, the Outokumpu technology has dominated in the world copper production.

Today, as a rival of Outokumpu Technology in copper production, the "Top Submerged Lance" - "TSL" appears, whose patent has two companies, Ausmelt and Isasmelt. This paper is an overview of the previously mentioned methods for copper production, with a special emphasis on differences in the process chemistry.

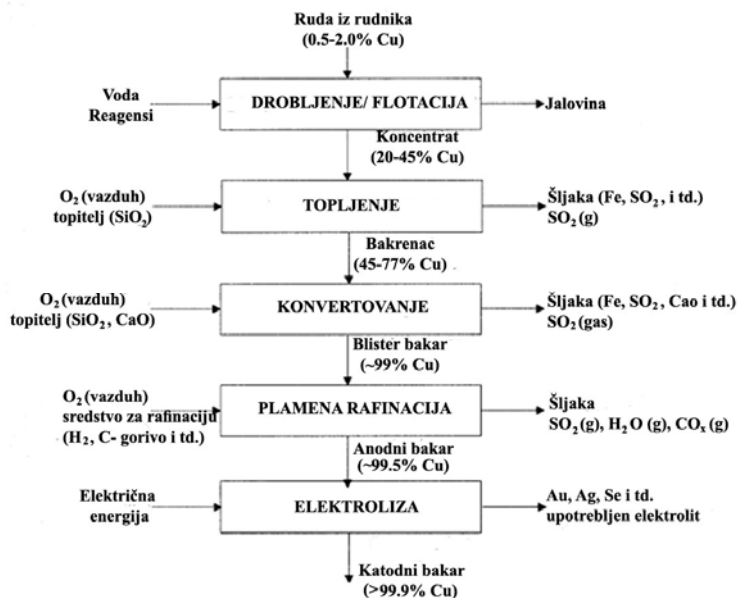
Key words: *pyrometallurgical processing of copper, Outokumpu technology, TSL technology*

UVOD

Nagli porast životnog standarda u razvijenom svetu podrazumeva da je potrebno sve više i više prirodnih resursa. Zbog toga su nam potrebni bolji naučni alati i nova tehnologija da bi smo sačuvali raznolikost i lepotu prirode, a istovremeno i omogućili povećanje potrošnje prirodnih resursa od strane stanovništva.

Bakar može biti proizveden pirometalurškim ili hidrometalurškim postupkom. Većina bakra u zemljinoj kori prisutna je u sulfidnom obliku, pa je pirometalurška proizvodnja daleko obimnija. Oko 90% bakra dobija se pirometalurškim postupkom [1]. U ovom trenutku primena hidrometalurškog postupka dobijanja bakra ograničena je na oksidne rude bakra. Kinetika i termodinamika luženja su i dalje prepreka za širu primenu hidrometalurškog postupka na bakarno sulfidnim rudama kao i problem dobijanja plemenitih metala navedenim postupkom [2].

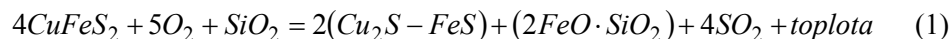
Danas u eksploataciji sulfidne rude bakra sadrže od 0.5% (površinska eksploatacija) do 1-2% Cu (podzemna eksploatacija). U ovim ležištima, najveći deo bakra prisutan je u obliku sulfidnih minerala kao što su halkopirit (CuFeS_2), bornit (Cu_5FeS_4), halkozin (Cu_2S). Kompleksne sulfidne rude takođe sadrže druge metalne sulfide (ZnS , PbS , AsS i td.) i predstavljaju značajne rezerve bakra. Eksploatacija ovih ležišta trenutno je ograničena jer se obično zahteva primena specijalnih tehnika za uklanjanje nečistoća da bi se proizveo kvalitetan bakar sa niskom cenom koštanja i takođe ispoštovali rigorozni ekološki standardi. Šema pirometalurškog postupka dobijanja bakra data je na slici 1.



Slika 1. Šema pirometalurškog postupka dobijanja bakra

ANALIZA SAVREMENIH TEHNOLOGIJA U METALURGIJI BAKRA

Obično je prva faza pirometalurške proizvodnje bakra topljenje. Da bi se otklonile nečistoće, povremeno se neki koncentri predhodno prže ili idu direktno na topljenje. Pri procesu topljenja, bakarni koncentrat se topi i deo sumpora i železa otklanja se oksidacijom. Šarža u pećima za topljenje sastavljena je od bakarnog koncentrata, topitelja (SiO_2), vazduha ili vazduha obogaćenog kiseonikom, povratne prašine i otpada. Da bi se uravnotežio toplotni bilans procesa, ponekad je neophodno dodatii gorivo i/ili inertni materijali. Moderna topljenja odvijaju se u pećima na temperaturama od oko 1200°C pod oksidacionom atmosferom. Reakcija topljenja halkopiritnog koncentrata može biti napisana kao:



koncentrat vazduh topitelj bakrenac šljaka izlazni gas

Obično je rad peći polukontinualan (postoje otvori i posude za prenos proizvoda topljenja) ili potpuno kontinualan. Proizvodi topljenja su: bakrenac (45-77% Cu), šljaka i izlazni gas bogat sumpor-dioksidom.

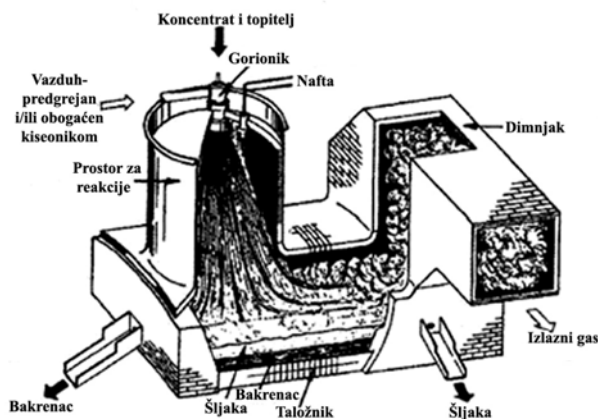
Bakrenac se posudama transportuje do konvertora. Šljaka se direktno odbacuje ako je sadržaj bakra u njoj nizak (obično < 1% Cu) ili se prerađuje flotacijskim ili pirometalurškim putem zbog bakra i povratka plemenitih metala i nakon toga se odbacuje.

Izlazni gas koji je bogat sumpor dioksidom, pre nego što se preradi u sumpornu kiselinu ili tečan sumpor-dioksid, "opere se" da bi se otklonila prašina. Kada propisi o životnoj sredini dozvoljavaju izlazni gas i sumpor-dioksid emituju se direktno u atmosferu. U većini razvijenih zemalja ova praksa nije više dozvoljena zakonom.

U zavisnosti od potrebe topionice, ekoloških propisa i stručnosti kompanije, bakrenac se dobija u različitim tipovima peći. Industrijske peći za topljenje bakra mogu se svrstati u tri grupe: peći za topljenje u rastopu, fleš topljenje i topljenje sa uronjenim kopljem.

Peći za topljenje kao što su plamena ili električna peć bile su dominantne pre tri decenije. Tradicionalni postupak zasniva se na prženju, topljenju u plamenim pećima (ili električnim pećima za složenije rude), proizvodeći bakrenac (bakar-železo sulfid), konvertovanje za proizvodnju blister bakra, koji se dalje rafiniše do katodnog bakra. Međutim, njihova upotreba danas je ograničena zbog velike potrošnje energije i ekoloških propisa [2]. Takođe se dobijaju gasovi peći sa niskim koncentracijama sumpor-dioksida (SO_2) od kojih je proizvodnja sumporne kiseline ili drugih proizvoda manje efikasna. Koncentracija sumpor-dioksida u izlaznim gasovima u plamenoj peći je oko 0.5-1.5%, a iz električne peći je oko 2-4%. U pećima za topljenje u rastopu, kiseonik se ubacuje preko potopljenih duvaljki. Koncentrat je obavijen vazduhom i reakcije topljenja se javljaju u turbulentnom rastopu bakrenca, šljake i gasa.

Fleš smelting peći za topljenje (slika 2), su tako napravljene da se dominantne reakcije topljenja dešavaju direktno između raspršenih čestica u gasnoj fazi i kiseonika iz vazduha. Glavni parametar za kontrolu fleš peći je odnos kiseonika i šarže, koji kontroliše stepen oksidacije u prostoru za reakcije. U metalurgiji topljenja bakra, ovaj odnos je glavni faktor koji utiče na sadržaj Cu u bakrencu, na gubitak bakra sa šljakom kao i na formiranje magnetita. Ukoliko se sastav šarže menja zbog promenljivog sastava sirovina ili zbog namerne promene sirovina, pokazivač odnosa kiseonika mora da se podesi u realnom vremenu kako bi se obezbedilo da proces funkcioniše optimalno.



Slika 2. Outokumpova "flash smelting" peć

Šaržu u vertikalnom reakcionom šahtu u fleš pećima za topljenje čini: koncentrat, prašina, topitelji kao i vazduh obogaćen kiseonikom. U prostoru za reakcije čestice se brzo rasprše i zagreju od zidova prostora za reakcije i gasa do raspadanja. Čestice koncentrata reaguju sa gasnom fazom prema unapred određenom stepenu oksidacije. Nakon reakcionog šahta, na dnu posude za raslojavanje formira se sloj šljake i bakrenca. Struja gasa odlazi iz peći preko odvoda za gas i prolazi kroz kotao (WHB) i elektrostatički taložnik (EP) pre odlaska u fabriku sumporne kiseline. Reakcije razlaganja su endotermne, pri čemu se dobijaju intermedijatne faze FeS i S_2 i dešavaju se nakon zagrevanja čestica.

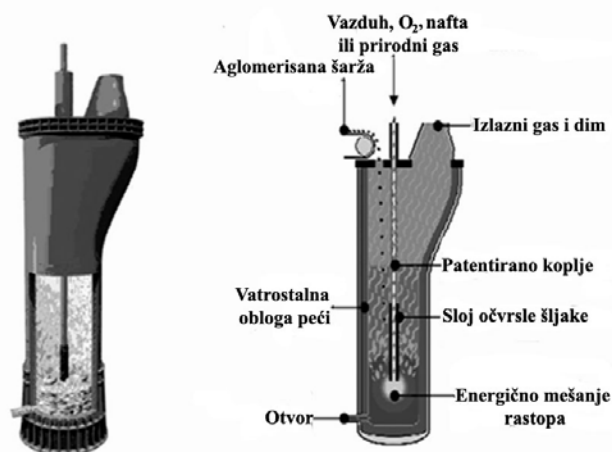


Nestabilan sumpor iz halkopirita i pirita reaguje sa kiseonikom i oslobađa toplotu koja odlazi u gasnu fazu. Deo FeS oksidiše se sa kiseonikom pri čemu nastaju FeO i SO_2 . Toplota koja se oslobodi putem reakcija istovremeno zagreva čestice [9]. Kod fleš procesa većina reakcija je trenutna (šarža trenutno reaguje sa kiseonikom iz vazduha) i veruje se da se delimično prženje šarže ne dešava [2]. Takozvane tehnike „flash topljenja“ razvijene su da upotrebe energiju otpuštenu tokom oksidacije sumpora. Fleš tehnike smanjuju potrebu za energijom za oko 2110000000 J/toni proizvedenog katodnog bakra u odnosu na tehnike topljenja u klasičnim plamenim pećima. Koncentracija SO_2 u izlaznim gasovima fleš peći je visoka, preko 30%, te je jeftinije SO_2 pretvoriti u sumpornu kiselinu. Fleš procesi su u upotrebi od 1950.

Nastavci "Flash" tehnologije su Outokumpu i Mitsubishi proces. Mitsubishi proces je visoko mehanizovan, automatizovan i kompjuterizovan. Primenjuje se u Japanu, ali zbog svoje kompleksnosti nije našao širu primenu u svetu. Outokumpu tehnologija je dominirala svetskom proizvodnjom bakra u proteklih 50 godina.

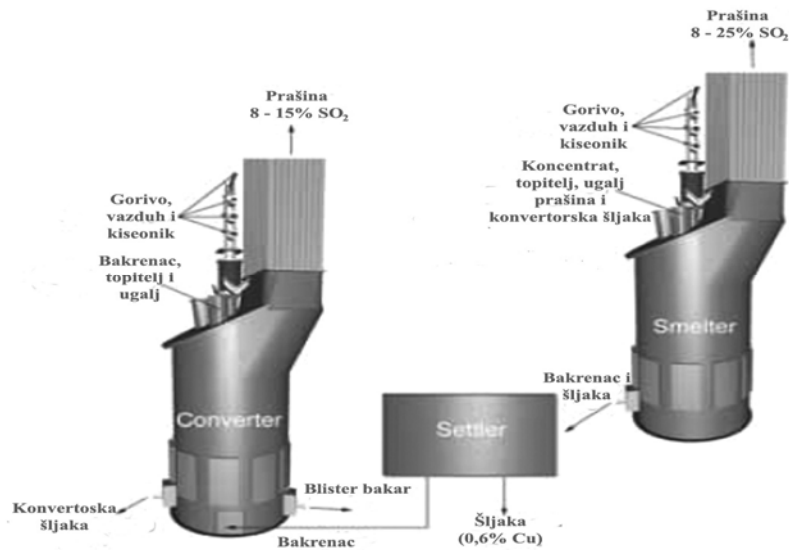
Poslednja decenija dvadesetog veka bila je period intenzivnog razvoja novih procesa topljenja u neželesnoj industriji. Topionice su bile pod velikim pritiskom da smanje emisiju štetnih gasova u atmosferu uz istovremeno zadržavanje niske cene proizvodnje metala.

Danas se, kao veliki rival Outokumpu tehnologije u dobijanju bakra, pojavljuje tehnologija sa "odozgo uronjenim kopljem" - "Top Submerged Lance". U pećima sa "odozgo uronjenim kopljem", slika 3, kiseonik za sagorevanje dodaje se pomoću koplja sa vrha peći. Reakcije se uglavnom dešavaju u rastopu, ali pre nego što se koncentrat istopi, postoje i neke trenutne reakcije koje se javljaju i daju mešovito ponašanje procesa topljenja.

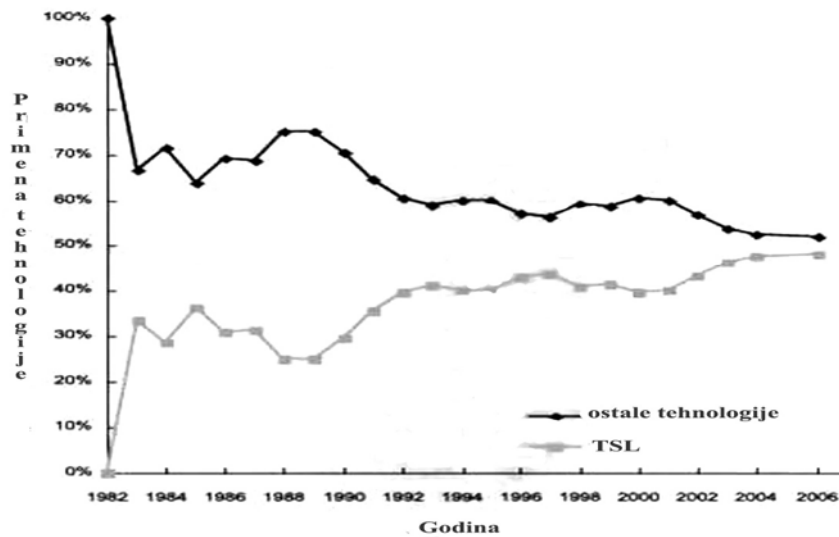


Slika 3. Isasmelt peć

Peći sa " odozgo uronjenim kopljem" mogu se lako kombinovati sa već postojećim agregatima, na primer zamenjuju staru plamenu peć za topljenje uz zadržavanje i rekonstruisanje starih konvertora. Takođe se mogu koristiti dve peći, (slika 4), jedna kao peć za topljenje a druga kao peć za konvertovanje i dobijanje blister bakra sa "setlerom" između njih za raslojavanje faza. Sam dizajn peći omogućuje ujednačen sastav rastopa bakrenca, šljake, gasa i temperature.



Slika 4. Kombinacija peći (topljenje, raslojavanje, konvertovanje) sa "odozgo uronjenim kopljem" po Ausmelt tehnologiji



Slika 5. Primena "TSL" tehnologije

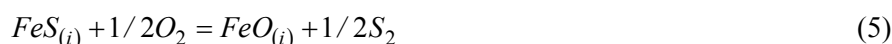
Grafik na slici 5 prikazuje porast upotrebe "TSL" tehnologije, koja već dostiže 50% svetske proizvodnje, u odnosu na sve ostale tehnologije (Outokumpu, [5,6], Mitsubishi [7] i dr.). Nova generacija tehnologije za preradu bakra, "TSL" tehnologije, omogućuju još manju potrošnju energije u odnosu na Outokumpu proces, koji je takođe dao značajan doprinos svetskoj industriji metala. "TSL" tehnologije omogućuju niske operativne troškove, bolju kontrolu procesa, manji gubitak toplote zračenjem, visoku produktivnost i minimalni uticaj na životnu sredinu [4].

Svi moderni procesi topljenja bakra teže brzoj oksidaciji halkopirita sa kiseonikom iz obogaćenog vazduha da bi se proizveo bakrenac sa visokim sadržajem bakra, koristeći pritom višak sumpora kao gorivo. Zbog trenutnog i istovremenog nastajanja bakrenca, šljake i gasa, smatra se da su sve tri faze u ravnoteži, gde parcijalni pritisak SO_2 u potpunosti učestvuje u reakcijama nastajanja bakrenca i šljake. Drugačije rečeno, moderno topljenje bakra regulisano je ravnotežom bakrenca, šljake i gasa, dok je topljenje u plamenim pećima regulisano ravnotežom bakrenca i šljake.

Aksoj je bio prvi koji je prepoznao značaj ravnoteže bakrenca, šljake i gasa u metalurgiji topljenja bakra, kao što je detaljnije dato u radu Ruddlea [10,11]. On je analizirao topljenje bakra u uslovima sledeće ravnoteže:

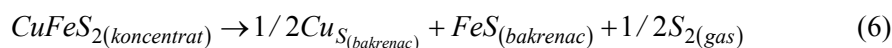


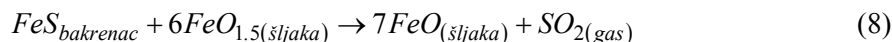
Pored ove reakcije, osnovna reakcija topljenja bakra je i:



tj, oksidacija FeS do FeO ili Fe_3O_4 (topljenje) i pretvaranje Cu_2S do Cu (konvertovanje) [12]. Konvencionalan process oksidacije dešava se kada je pritisak kiseonika približno 10^{-8} atm na temperaturi od $1300^\circ C$ (proces topljenja) [13].

U Isasmelt i Ausmelt peći, gde je proces topljenja u rastopu, koristi se jedinstveno koplje. Koplje je ubačeno u rastop vertikalne, vatrostalnom opekrom obložene peći. Ubrizgavanje vazduha ili vazduha obogaćenog kiseonikom kroz koplje u šljaku dovodi do visoke turbulencije rastopa. Šarža pada odozgo u turbulentni rastop reagujući brzo, što dovodi do izuzetno velike produktivnosti na relativno maloj zapremini rastopa [14]. Princip Isasmelt peći je sličan Ausmeltovoj peći, osim koplja koje je prekriveno slojem očvrslе šljake na vrhu, koji ga štiti od hemijske i fizičke abrazije [15]. U Isasmelt i Ausmelt peći dešava se delimično prženje ili zagrevanje privremeno zarobljenog koncentrata u okolini sa niskim sadržajem kiseonika zbog šarže koja se dodaje iznad rastopa. Reakcije koje nastaju tokom topljenja su:





ZAKLJUČAK

Metalurška industrija danas mora da zadovolji stroge ekološke propise, koji su sve rigorozniji. Pri izboru tehnologije treba obratiti pažnju na stepen obogaćenja kiseonikom, procenat bakra u bakrencu, uticaj sadržaja štetnih elemenata u šarži, sastav šljake i slično, dok tip peći utiče na količinu nastale prašine, a samim tim i na cenu koštanja tretiranja prašine hidrometalurškim postupkom.

U radu su predstavljene dve značajne tehnologije u proizvodnji bakra, i to: Outokumpu proces koji je dominirao u svetskoj proizvodnji bakra u proteklih 50 godina, i tehnologija " odozgo uronjeno koplje" ili TSL proces, čiji patent poseduju dve kompanije - Ausmelt i Isasmelt. Zaključuje se da Outokumpu tehnologija (Outotec) danas može da se takmiči sa "TSL" tehnologijom još samo pri veoma velikim kapacitetima proizvodnje bakra tj. približno oko 100000 t bakra godišnje.

LITERATURA

- [1] A. K. Biswas, W. G. Davenport, Extractive metallurgy of copper, Oxford, Pergamon Press, 1994, pp. 471.
- [2] P. Larouche, MSc Thesis, Minor elements in copper smelting and electrorefining, Faculty of Graduate Studies and Research, McGill University, Montreal, Canada, November 2001, pp. 165.
- [3] P. Hanniala., I. V. Kojo, M. Kyto, Kennecott-Outokumpu Flash Converting process copper by clean technology, Proceedings of Sulfide Smelting '98: Current and Future Practices, San Antonio, Texas, 1998, pp. 239.
- [4] J. L. Bill, T. E. Briffa, A. S. Burrows, C. R. Fountain, D. Retallick, J. M. I. Tuppurainen, J. S. Edwards, P. Partington, ISASMELT – Mount Isa copper smelter progress update, Proceedings of Sulfide Smelting 2002: The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, 2002, pp.181.

-
- [5] J. Vaarno, J. Järvi, T. Ahokainen, T. Laurila, P. Taskinen, Development of a mathematical model of flash smelting and converting processes, Third international conference on CFD in the Minerals and Process Industries CSIRO, Melbourne, Australia, 2003, pp. 147.
- [6] S. J. Butler, Variables and their effects on operating conditions in the Inco flash furnace, Proceedings of TMS Meeting, Denver, USA, 1992, pp. 124.
- [7] M. Goto, E. Oshima, M. Hayashi, Control aspects of the Mitsubishi continuous process, *Journal of Metals*, 50 (4) (1998) 60.
- [8] R. L. Stephens, Process Management in Pyrometallurgical Operations, *Journal of Metals*, 56 (2004) 20.
- [9] X. F. Li, T. Xiao, Production enhancement and operation parameter,s optimization of the flash smelting furnace based on numerical simulation, Third international conference on CFD in the minerals and process industries CSIRO, Melbourne, Australia, 2003, pp. 155.
- [10] M. Nagamori, W. J. Errington, P. J. Mackey, D. Poggi, Thermodynamic simulation model of the Isasmelt process for copper matte, *Metall. Trans. B*, 25 B (1994) 839.
- [11] R. W. Ruddle, The physical chemistry of copper smelting, Institute of Mining and Metallurgy, London, 1953, pp. 350.
- [12] M. Nagamori, P. C. Chaubal, Thermodynamics for arsenic and antimony in copper matte converting, *Metall. Trans. B*, 13B (1982) 331.
- [13] A. Yazawa, Thermodynamic considerations of copper smelting, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 13 (1974) 443.
- [14] P. Arthur, J. Edwards, Isasmelt™ – A quiet revolution, Proceedings of European Metallurgical Conference, Hannover, Germany, 2003, pp. 11.
- [15] E. D. Požega, L. D. Gomidželović, Comparison between copper smelters with reverberatory and Isa-smelt furnace, Proceedings of 41st International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, 2009, pp. 449.

UDK: 622.224(045)=861

STRUČNI RAD

OBLAST: ELEKTROHEMIJA

**UPOREDNA ANALIZA DEKORATIVNE POZLATE IZ KLASIČNOG
CIJANIDNOG ELEKTROLITA (AUROCIN DPB) I NOVOG
ORGANSKOG KOMPLEKSA NA BAZI MERKAPTOTRIAZOLA**

**COMPARATION DECORATIVE GOLD PLATING FROM CLASIC
CYANIDE ELECTROLYTE (AUROCIN DPB) AND NEW ORGANIC
COMPLEX BASED ON MERCAPTOTRIASOLE**

Vlastimir Trujić¹, Silvana Dimitrijević^{1*}, Mirjana Rajčić-Vujasinović²

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor

²Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor

Izvod

U radu su prikazani rezultati uporednih ispitivanja dekorativnih prevlaka iz klasičnog cijanidnog elektrolita i novog organskog kompleksa zlata na bazi merkaptotriazola. Organski kompleks zlata u odnosu na cijanidne ima veće granične gustine struja, bolju moć raspodele dok prisustvo dodataka bitnije ne utiče na izgled i debljinu prevlake. Za organski kompleks određena je optimalana koncentracija zlata od 2,5 g/dm³, utvrđeno je da temperatura u opsegu od 20-60 °C ne utiče na kvalitet prevlake kao i pH vrednost u celom opsegu stabilnosti ovog kompleksa (pH=9-12).

Ključne reči: pozlaćivanje, cijanidni elektroliti, merkaptotrizol, aditivi

Abstract

This work presents comparasion decorative gold plating obtained from clasic cyanide electrolytes and a new organic complex based on mercaptotriazole. Organic complex of gold has higer current densities then cyanide electrolytes, better throwing power and influence of additives on visual appearance and thickness decorative gold plating has no further influence. Concetration of gold of 2,5 g/dm³ is found as optimum for organic gold complex. It was found that temperature and pH have negligible influence in investigated ranges i. e. feom room temperature to 60 °C and pH from 9 to 12 (area of stability of investigated electrolyte).

Key words: gold plating, cyanide electrolyte, mercaptotriazole, additives

* E-mail: silvana.dimitrijevic@irmbor.co.rs

UVOD

Danas se za pozlaćivanje uglavnom koriste cijanidni i ferocijanidni rastvori zlata [1]. Poznato je da su ova jedinjenja veoma toksična, samo formiranje i održavanje cijanidnih kupatila je skupo i rizično za tehničko osoblje. Tretiranje otpadnih rastvora je rešeno, ali sa visokim troškovima i ulaganjima koji dostižu oko 30% ukupnih ulaganja, što povećava cenu finalnog proizvoda. Pozlaćivanje iz rastvora cijanida predstavlja tehnologiju visokog rizika. Ova jedinjenja su veoma toksična, a samo formiranje i održavanje cijanidnih kupatila je skupo i rizično po tehničko osoblje [2,3].

Sastav elektrolita za nanošenje dekorativnih prevlaka zlata koji ne sadrže cijanide uglavnom bazira na kompleksu zlata sa nekim organskim jedinjenjem. Upotreba istih, međutim još uvek nije našla zadovoljavajuću industrijsku primenu zbog male konstante stabilnosti, što se manifestuje raspadanjem kompleksa i izdvajanjem elementarnog zlata iz elektrolita. Od necijanidnih kupatila u upotrebi su sledeća kupatila:

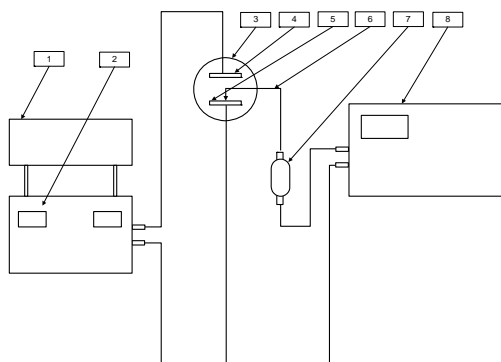
- Sulfitna i aminosulfitna kupatila,
- Au(III) halogenidni kompleksi,
- Au(I) tiomalatni kompleksi,
- Au(I) tiosulfatni kompleksi,
- Au(I) tiosulfitni kompleksi, kao i organski kompleks zlata sa merkaptotriazolom [4].

EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnom delu ovog rada urađena je uporedna analiza elektrohemijskih dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz klasičnog cijanidnog elektrolita AUROCIN DPB i organskog kompleksa zlata na bazi merkaptotriazola.

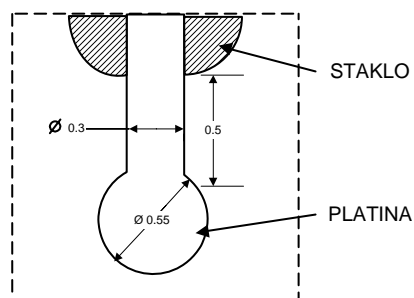
U prvoj fazi eksperimentalnih istraživanja ispitana je zavisnost gustina strujepotencijal katode, odnosno određene su polarizacione krive i granične gustine struja za oba rastvora. na osnovu raspoloživih literaturnih podataka očekuju se veće gustine struja za organski kompleks [4].

Granična gustina struje određivana je galvanostatskom metodom (aparatura prikazana na slici 1). Na slici 2 prikazana je radna elektroda, a u tabeli 1 su date površine radne i pomoćne elektrode, kao i odnos tih površina. pomoćna elektroda je bila od ravne platine, a kao referentna korišćena je zasićena kalomelova elektroda [1].



Slika 1. Aparatura za snimanje polarizacionih krivih

- 1-generator impulsa;
- 2-galvanostat-potenciostat;
- 3-elektrohemijska ćelija;
- 4-pomoćna elektroda;
- 5-radna elektroda;
- 6-Luginova kapilara;
- 7-referentna elektroda;
- 8-digitalni multimetar [1]



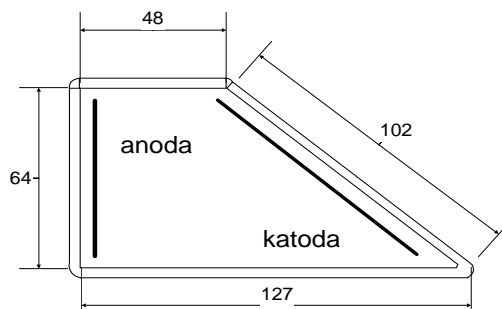
Slika 2. Radna elektroda

Tabela 1. Površina radne i pomoćne elektrode i odnos njihovih površina

Elektroda	Površina (cm ²)
Radna (sferična)	0,0135
Pomoćna (ravna)	2
Odnos površina	148

Druga faza istraživanja obuhvatila je ispitivanja u Hull ćeliji.

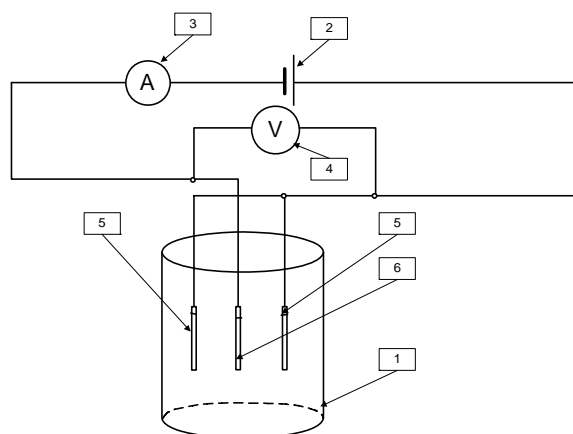
Hulova ćelija za elektrolizu je posuda specifičnog oblika i standardizovanih dimenzija, kao što je to prikazano na slici 3.



Slika 3. Hull ćelija

Ogled u Hul ćeliji daje podatke o gustini struje pri kojoj se dobijaju sjajne prevlake za dati elektrolit. Eksperimentima u Hull-ovoj ćeliji određene preliminarnne vrednosti gustina struje i koncentracija jona zlata u elektrolitu koje su korišćene kao polazni parametri za narednu seriju eksperimenata.

U sledećoj seriji eksperimenata, sa ciljem određivanja optimalnih parametara elektrolize urađena je dekorativna pozlata prethodno pripremljenih mesinganih pločica iz obe vrste rastvora. Elektrohemijska dekorativna pozlata urađena je u elektrohemijskoj ćeliji prikazanoj na slici 4. Kao elektrohemijska ćelija korišćena je laboratorijska čaša zapremine 400 ml, sa dve anode od platiniranog titana površine $3 \times 2,2 \times 1,3 \text{ cm}^2$ svaka, dok je ulogu katode imala sveže niklovana mesingana pločica dimenzija $50 \times 32 \times 1,2 \text{ mm}$ [4].



Slika 4. Elektrohemijska ćelija korišćena u procesu dekorativne pozlate

Uzorcima pre unošenja u kadu za elektrolizu moraju da imaju glatku površinu, koja nije masna i prekrivena slojem nevidljivih oksida. Iz tog razloga se pločice pre pozlaćivanja pripremaju. Priprema uzorka se sastoji iz mehaničke pripreme, hemijskog odmašćivanja metala, hemijskog poliranja i niklovanja. Niklovanjem se dobija međusloj za dekorativnu pozlatu. Za niklovanje je korišćen NISAL EXTRA – postupak za nanošenje visokosjajnih duktilnih prevlaka nikla.

Sveže niklovane pločice se dekorativno pozlaćuju iz dve vrste elektrolita:

- rastvor $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (sa dodacima) – proizvođač Fabrika soli metala i galvanskih prevlaka Bor
- organskog kompleksa zlata sa merkaptotriazolom (sa i bez dodataka) – originalno kupatilo – proizvođač IRM Bor.

Dekorativno pozlaćene pločice iz Hull ćelije i elektrohemijske ćelije kontrolišu se u pogledu spoljnog izgleda i debljine prevlake. Kontrola spoljnog

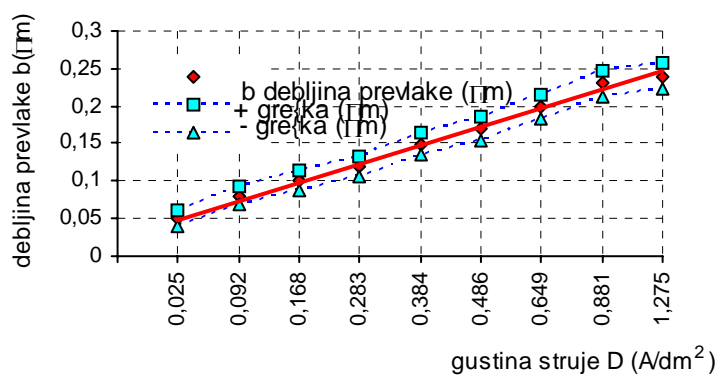
izgleda prevlake vrši se vizuelno, a na makrofotografijama je prikazan spoljni izgled dekorativno pozlaćenih pločica sa označenim mernim mestima koja predstavljaju mesta različitih gustina struje. Debljina prevlake je merena aparatom tipa UPA XRF 200A putem refleksije X-zraka sa atoma zlata. Aparat prikazuje i određenu grešku merenja koja je funkcija izmerene debljine prevlake [5].

DISKUSIJA REZULTATA

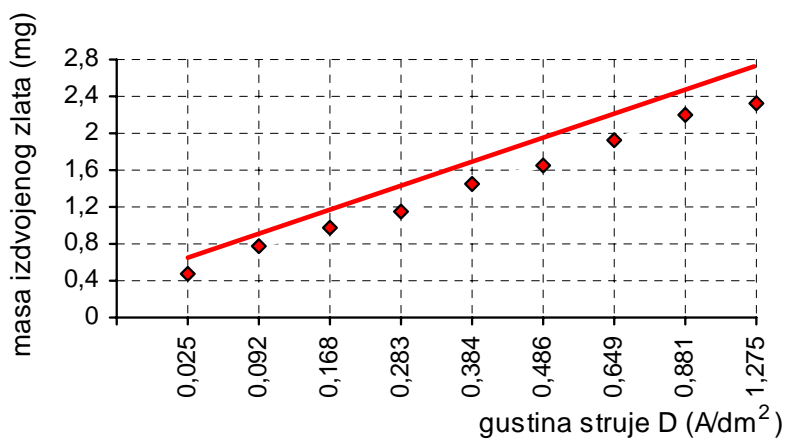
Polarizacione krive snimane su za različite koncentracije zlata u cijanidnom (klasično kupatilo AUROCIN DPB sa svim dodacima – komercijalno kupatilo) i organskom elektrolitu (bez dodataka). Utvrđeno je da granične gustine struja rastu sa porastom koncentracije zlata u elektrolitu, kao da su vrednosti pri istoj koncentraciji zlata veće u organskom nego u cijanidnom elektrolitu.

Rezultati eksperimenata u Hul ćeliji prikazani su kroz zavisnost debljine prevlake od gustine struje i zavisnost mase izdvojenog zlata od gustine struje, za optimalno određene koncentracije jona zlata u elektrolitu (slike 5 i 6 za rastvor cijanida i slike 7 i 8 za organski kompleks zlata). Eksperimenti su izvedeni sa strujom jačine 0,25 A na sobnoj temperaturi. Sa slika se može zaključiti da je debljina prevlake dobijena iz cijanidnog elektrolita dvostruko veća od debljine prevlake dobijene iz elektrolita na bazi kompleksa zlata sa merkaptotriazolom pri istim gustinama struje. Isto važi i za masu istaloženog zlata po jedinici površine elektrode. Značajno je zapažanje da je prevlaka dobijena pri većim gustinama struje iz organskog elektrolita bila ravnomernije debljine, što govori o boljoj moći raspodele struje za ovaj elektrolit uprkos odsustvu bilo kakvih dodataka za poravnanje.

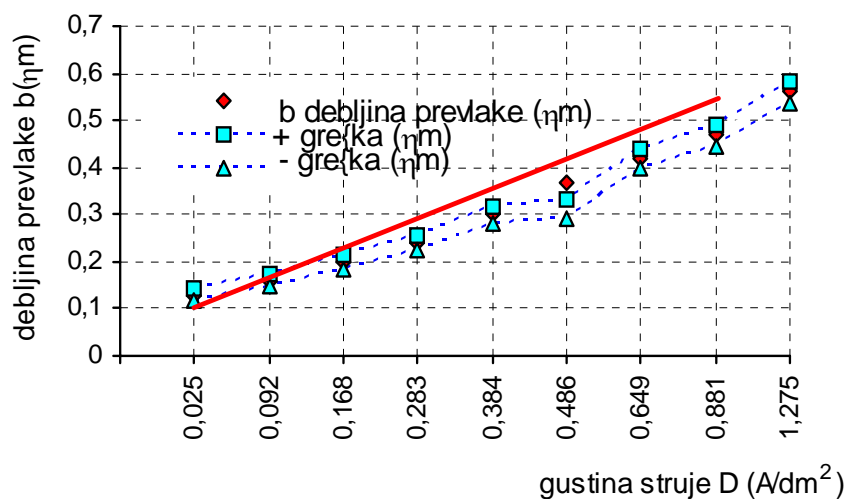
Ova ispitivanja pokazala su da se sjajne prevlake zlata sa dobrom atezijom dobijaju u prilično širokom opsegu gustina struje (od 0,1-1 A/m²) što ukazuje na vrlo dobru moć raspodele struje (taložna moć-throwing power) ovog elektrolita. Bolja moć raspodele ovog elektrolita u odnosu na cijanidni može se videti sa makrofotografija zadnjih strana katode iz Hul ćelije (slika 9 - cijanidni rastvor i slika 10 - organski kompleks) koje pokazuju da je zadnja strana katode dobijene iz organskog kompleksa skoro u potpunosti pokrivena. Ova prevlaka je mutnog sjaja i pri najvećim gustinama struje trošna i crvenkasta, što su posledice visoke koncentracije zlata za tu gustinu struje i odsustva dodataka za sjaj. Na osnovu ispitivanja u Hul ćeliji utvrđene su optimalne koncentracije zlata od 2,5 g/dm³ za organski kompleks za interval gustina struja od 0,4-1 A/dm³ i 1, 5 g/dm³ za rastvor cijanida za interval gustina struja od 0,1-1 A/dm³.



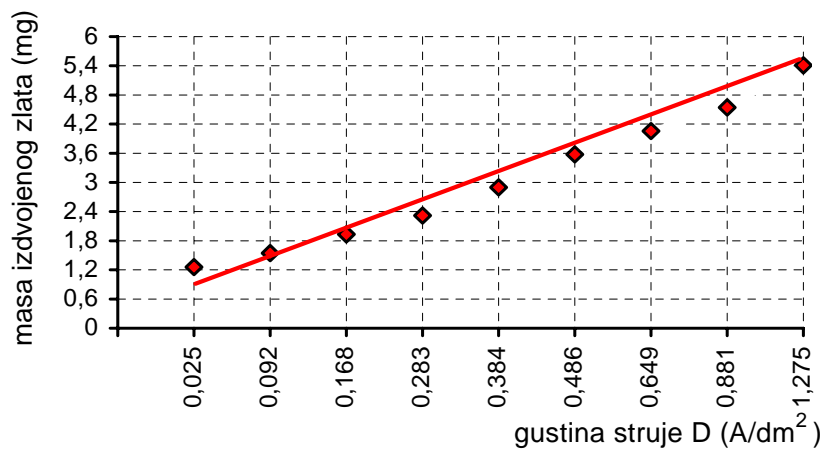
Slika 5. Zavisnost debljine prevlake od gustine struje za $C_{Au}=1,5 \text{ g/dm}^3$ iz cijanidnog rastvora



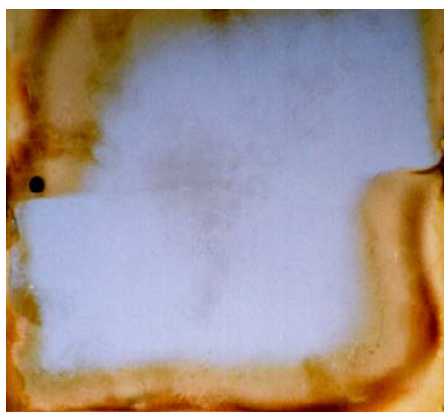
Slika 6. Zavisnost mase izdvojenog zlata od gustine struje za $C_{Au}=1,5 \text{ g/dm}^3$ iz cijanidnog rastvora



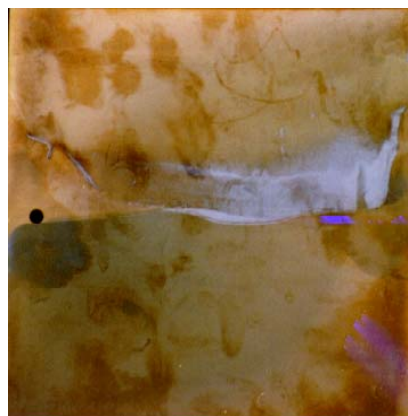
Slika 7. Zavisnost debljine prevlake od gustine struje za $C_{Au}=2,5 \text{ g/dm}^3$ iz organskog kompleksa zlata



Slika 8. Zavisnost mase izdvojenog zlata od gustine struje za $C_{Au}=2,5 \text{ g/dm}^3$ iz organskog kompleksa zlata



Slika 9. Makrofotografija zadnje strane katode iz Hul ćelije za rastvor cijanida



Slika 10. Makrofotografija zadnje katode za organski kompleks zlata na bazi merkaptotriazola

Nakon ispitivanja u Hul i dobijenih preliminarnih vrednosti intervala gustina struje i koncentracije zlata izvedeni su eksperimenti u ćeliji za dekorativnu pozlatu u cilju pronalaženja optimalnih parametara elektrohemijske pozlate.

Za rastvor cijanida, nakon ispitivanja uticaja gustine struje i temperature u elektrohemijskoj ćeliji može se zaključiti da za optimalno određenu koncentraciju zlata u elektrolitu od $1,5 \text{ g/dm}^3$ optimalna gustina struje iznosi 1 A/dm^3 za rastvor cijanida a da zagrevanje elektrolita bitno ne utiče na izgled i debljinu prevlake, pa se zbog toga procesi dekorativne prevlake izvode na sobnoj temperaturi dok je za organski kompleks za optimalnu koncentraciju zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$ optimalna gustina struje iznosi 1 A/dm^3 , a temperatura i pH nemaju bitnijeg uticaja na izgled i debljinu prevlake.

ZAKLJUČAK

Nakon laboratorijskih ispitivanja u cilju upoređivanja ove dve vrste elektrolita može se reći sledeće:

- Ako se uporede granične gustine struja za rastvor cijanida i organski kompleks može se videti da je granična gustina struje za organski elektrolit veća u odnosu na rastvor cijanida što je u skladu sa literaturnim podacima.
- Optimalna koncentracija zlata, izabrana na osnovu ispitivanja u Hul ćeliji, u organskom kompleksu zlata je veća ($2,5 \text{ g/dm}^3$) u odnosu na rastvor

cijanida ($1,5 \text{ g/dm}^3$) ali organski kompleks ne sadrži dodatke, dok rastvor KAu(CN)_2 sadrži dve vrste dodatka (AUROCIN DPB aditiv 1-za povećanje provodljivosti i AUROCIN DPB aditiv 2-za sjaj i poravnanje).

- Kod obe vrste elektrolita za optimalnu gustinu struje izabrana je gustina struje od 1 A/dm^2 .
- Organski kompleks zlata ima bolju moć raspodele od rastvora cijanida što se može videti sa makrofotografije zadnje strane katode iz Hul ćelije. I kod rastvora cijanida, i kod organskog kompleksa zlata uočen je pozitivan uticaj povišene temperature elektrolize, ali s obzirom da je taj uticaj vrlo mali, proces dekorativne pozlate se izvodi na sobnoj temperaturi.
- U pogledu pH vrednosti elektrolita, proces dekorativne pozlate iz rastvora cijanida se može izvoditi pri $\text{pH}=9\div 14$, a iz organskog kompleksa zlata pri $\text{pH}=9\div 12$, odnosno u celom opsegu stabilnosti, pri čemu je uticaj pH na izgled i debljinu prevlake vrlo mali.
- Rastvor cijanida radi sa dve vrste dodataka, dok prisustvo dodatka TC EHC u organskom kompleksu zlata ne utiče bitno na izgled i debljinu prevlake. Prisustvo dodatka TC EHC u organskom elektrolitu utiče na smanjenje granične gustine struje .
- Kvalitet pozlate iz organskog kompleksa zlata zadovoljava sve zahteve dekorativne pozlate. Kod dekorativno pozlaćenih pločica iz organskog elektrolita se može uočiti mnogo manja zavisnost debljine prevlake od gustine struje u odnosu na rastvor cijanida, što se može iskoristiti u juvelirstvu i pri pozlaćivanju reljefnih predmeta.
- Najznačajnija prednost primene organskog kompleksa zlata u odnosu na cijanide je ekološka, a rad sa ovim jedinjenjem je potpuno bezopasan za tehničko osoblje.
- Zlato se iz organskog elektrolita može izdvojiti jednostavnim taloženjem vodonik-peroksidom pri čemu se izdvaja sumpor.

Na osnovu uporedne analize primene klasičnog cijanidnog elektrolita i organskog kompleksa zlata na bazi merkaptotriazola u kupatilima za dekorativnu pozlatu može se zaključiti da se organski kompleks zlata može uspešno koristiti u procesima dekorativne pozlate.

LITERATURA

- [1] S. Jovanović, Diplomski rad, Tehnički fakultet Bor, 1997.
- [2] http://www.sciencelab.com/xMSDS-Gold_potassium_cyanide-9924192
- [3] http://www.opmlc.com/public_html/05_07_05_OPM_MSDS_Potassium_Gold_Cyanide.pdf
- [4] V. Trujić, M. Rajčić-Vujasinović, Necijanidni elektroliti u galvanotehnici zlata, Bakar, 1/2009, str. 93-100.
- [5] M. Rajčić-Vujasinović, V. Trujić, M. Vukmirović, S. Jovanović, Uticaj koncentracije zlata i pH vrednosti na dekorativnu pozlatu iz novog organskog elektrolita, XVI jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji, Knjiga radova, Bečići, 15-18 jun 1998.

ZAHVALNICA

Autori rada se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije za pruženu finansijsku pomoć oko realizacije eksperimentalnog dela u okviru projekta iz oblasti tehnološkog razvoja broj 19036 pod nazivom „Razvoj nove necijanidne tehnologije u tvrdoj i dekorativnoj pozlati“.

UDK: 669.6:546.48:544.62(045)=861

STRUČNI RAD

OBLAST: HEMIJA

**ODREĐIVANJE SADRŽAJA KADMIJUMA U LEGURAMA KALAJA
TEHNIKOM ATOMSKE APSORPCIONE SPEKTROFOTOMETRIJE SA
PLAMENOM ATOMIZACIJOM**

**DETERMINATION OF CADMIUM CONTENT IN TIN ALLOYS BY
ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY TECHNIQUE WITH
FLAME ATOMISATION**

Ljubinka Todorović*, Radiša Todorović, Mirjana Štehar
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

U ovom radu prikazana je brza, tačna i precizna metoda za određivanje niskih sadržaja kadmijuma u legurama kalaja primenom atomskog apsorpcionog spektrofotometra sa plamenom atomizacijom. Cilj rada bio je ispitivanje i pronalaženje optimalnijih analitičkih uslova za određivanje kadmijuma navedenom tehnikom. Provera dobijenih analitičkih uslova izvršena je analizom uzorka referentnog materijala kao i uporednim analizama nepoznatih uzoraka primenom atomskog apsorpcionog spektrofotometra sa plamenom atomizacijom i optičkog emisionog spektrometra sa varnicom. Dobijeni rezultati su u dobroj saglasnosti. Urađena je i statistička obrada rezultata. Koncentraciono područje određivanja kadmijuma ovom metodom je 0.0005-0.5%.

Ključne reči: legure kalaja, kadmijum, atomska apsorpciona spektrofotometrija sa plamenom atomizacijom, optički emisioni spektrometar sa varnicom

Abstract

This work presents a fast, accurate and precise method for determination of cadmium content in tin alloys using the atomic absorption spectrophotometer with flame atomisation. The aim of this work was investigation and development more optimum analytical conditions for cadmium determination. Analysis of certified reference material was used for control the optimum analytical conditions as well as comparative analysis of unknown samples using the atomic absorption spectrophotometer with flame atomisation and optical emission spectrometer with spark. Comparative analysis results of reference material and unknown samples are in accordance with the certified value and results of optical emission spectrometer with spark analysis. The content of cadmium determination using the atomic absorption spectrophotometry with flame atomisation is in the range from 0.0005% to 0.5%.

Key words: tin alloys, cadmium, atomic absorption spectrophotometry with flame atomisation, optical emission spectrometer with spark

* E-mail: khurgan@ptt.rs

UVOD

Kalaj je metal srebrnobeke boje, male tvrdoće, ali izuzetno kovani lako se obrađuje tako da se može izvaljati u vrlo tanke listove tkz. staniol. Glavna karakteristika kalaja je ta što je hemijski vrlo otporni, pri normalnim atmosferskim uslovima ne menja se na vazduhu ili u vodi. Zbog izuzetne stabilnosti na vazduhu, kalaj se upotrebljava kao zaštitna prevlaka na mnogim metalima, posebno gvožđu. Međutim, prevlaka kalaja štiti samo ukoliko je kompaktna. Ukoliko dođe do manjeg oštećenja formira se galvanski element te dolazi do anodnog rastvaranja gvožđa.

Važna primena kalaja je dobijanje različitih legura. Od kalaja se prave mnoge korisne legure, ukoliko je legiran sa bakrom dobija se bronza, a sa olovom, antimonom i bakrom bele ležajne legure, sa olovom i bizmutom daje legure sa vrlo niskom tačkom topljenja. Sn80Pb legure se karakterišu dobrim kliznim osobinama pri srednjim opterećenjima i visokim do niskim brzinama klizanja u hidrodinamičkoj oblasti, dobra otpornost prema udaru, osetljiva na povratno naprezanje na savijanje i čeonu pritisak, visoka otpornost prema habanju kod grubih rukovanja te je najveća primena ovih legura kod izrade kliznih ležajeva turbina, kompresora i električnih mašina.

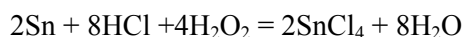
Kadmijum se u ležajnim legurama (Sn80Pb) uglavnom nalazi kao primesa sa maksimalno dozvoljenim sadržajem do 0.3%. Kalaj i kadmijum se praktično ne legiraju, to je α smesa α i β kristala gde je α faza bogata kadmijumom, a β faza kalajem. Elektrohemijski potencijal kristalne smese biće u celoj koncentracionoj oblasti određen potencijalom neplemenitije faze pod pretpostavkom da ne dođe do stvaranja zaštitnih slojeva. U čvrstom kadmijumu kalaj je skoro nerastvorljiv. Do legiranja ova dva elementa ne može doći, jer je kristalna rešetka kadmijuma gusto složena heksagonalna, a kalaja prosto centrirana tetragonalna.

U ovom radu prikazana je metoda za određivanje niskih sadržaja kadmijuma u legurama kalaja primenom atomskog apsorpcionog spektrofotometra sa plamenom atomizacijom, koncentraciono područje određivanja je 0.0005-0.5%.

EKSPERIMENTALNI DEO

Princip metode

Uzorak legure se prevodi u rastvorni oblik rastvaranjem u hlorovodoničnu kiselinu uz postepeni dodatak nekoliko kapi vodonik-peroksida:



Rastvor uzorka uvodi se u oksidacioni plamen acetilen-vazduh, a sadržaj kadmijuma određuje se merenjem intenziteta apsorbovane svetlosti na talasnoj dužini od 228.8 nm.

Potrebna oprema

1. Atomski apsorpcioni spektrofotometar sa plamenom atomizacijom firme Perkin Elmer, model 5000
2. Lampa sa šupljom kadmijumovom katodom firme Perkin Elmer
3. Uobičajeno laboratorijsko posuđe
4. Optički emisijski spektrometar sa varnicom firme Spectro, model 20

Reagensi

1. Hlorovodonična kiselina, p.a., 36%
2. Vodonik-peroksid, p.a., 30%
3. Osnovni rastvor kadmijuma, 1 g/dm³
4. Radni rastvor kadmijuma, 0.01 g/dm³
5. Kalibracioni rastvori kadmijuma, 0.2-1 mg/dm³
6. Osnovni rastvor kalaja, 1 g/dm³

Postupak određivanja

Odmeri se 0.1 g uzorka i prebaci u času zapremine 250 cm³, rastvori hlorovodoničnom kiselinom uz postepeni dodatak nekoliko kapi vodonik-peroksida i polako zagreva na peščanom kupatilu do potpunog rastvaranja. Kada se uzorak potpuno rastvori, staviti da prokuva da bi se udaljio višak vodonik-peroksida, prebaci u normalni sud od 100 cm³ i dopuni destilovanom vodom do crte.

Nula uzorka priprema se na identičan način kao i nepoznati uzorak izuzev što se umesto uzorka uzima 0.08 g kalaja čistoće 99.9%.

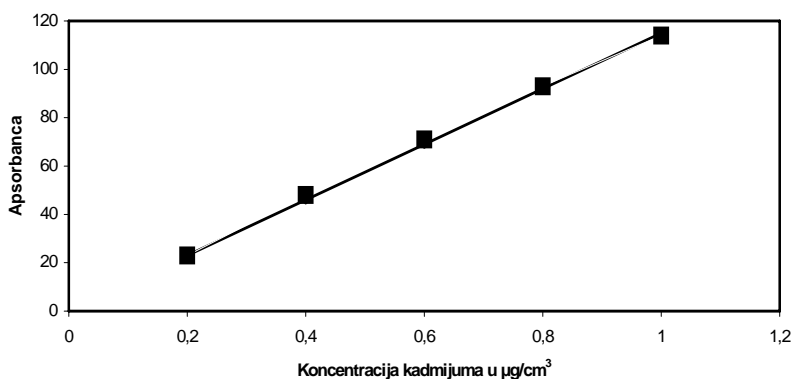
Kalibracija instrumenta

U pet normalnih sudova od 100 cm³ pripremiti kalibracione rastvore kadmijuma sledećih koncentracija 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 mg/dm³, dodati po 8 cm³ osnovnog rastvora kalaja i kompletirati do crte destilovanom vodom. Merenja intenziteta apsorbovanog zračenja kalibracionih rastvora, rastvora referentnog materijala i nepoznatih uzoraka vršena su pri sledećim analitičkim uslovima (tabela 1).

Tabela 1. *Analitički uslovi određivanja kadmijuma*

Talasna dužina	228.8 nm
Energija lampe	5 W
Širina slita	0.7 nm
Plamen	Acetilen-vazduh
Protok gasne smese	1.8-22 l/min
Visina brenera	7/6

Koristeći navedene analitičke uslove, na osnovu izmerenih intenziteta apsorbovane svetlosti za seriju kalibracionih standarda, konstruisana je kalibraciona kriva kao zavisnost apsorbanca od koncentracije kalibracionih rastvora (slika 1).

**Slika 1.** *Kalibraciona kriva za sadržaj kadmijuma u leguri*

Rezultati

Za ispitivanje tačnosti i pouzdanosti opisane metode, analiziran je uzorak referentnog materijala RSn12, dobijeni su sledeći rezultati (tabela 2).

Tabela 2. *Rezultati analize uzorka referentnog materijala RSn12*

Oznaka uzorka	c_{AAS} (%)	c_{SERT} (%)
RSn12	0.093	0.102

S obzirom da je analiza uzorka referentnog materijala pokazala dobro slaganje sa sertifikovanom vrednošću, urađena je i statistička obrada rezultata analiziranjem uzorka RSn12 dvanaest puta, srednja vrednost merenja (x_{sr}), standardna devijacija (s), relativna standardna devijacija (RSD) i interval poverenja pri 95% verovatnoći ($\mu_{95\%}$). Rezultati su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3. Prikaz statističke obrade rezultata: srednja vrednost merenja (x_{sr}), standardna devijacija (s), relativna standardna devijacija (RSD) i interval poverenja pri 95% verovatnoći ($\mu_{95\%}$)

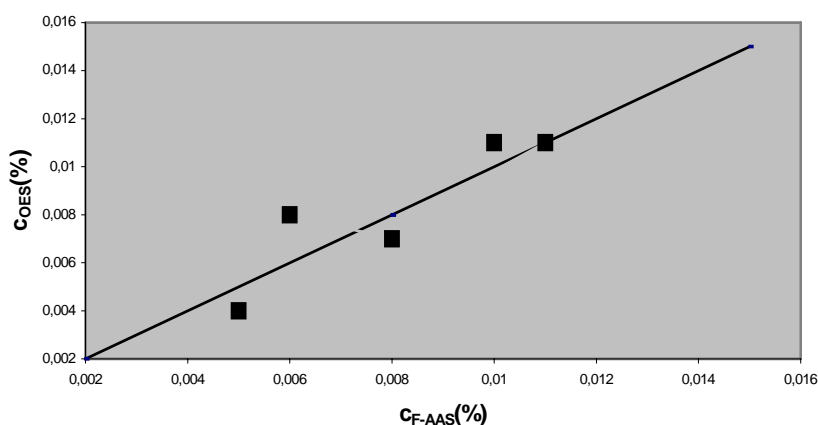
Oznaka uzorka	x_{sr} (%)	s (%)	RSD (%)	$\mu_{95\%}$ (%)
RSn12	0.093	0.0014	1.55	0.0007

Urađena je i uporedna analiza za koncentracije kadmijuma u nepoznatim uzorcima tehnikama atomske apsorpcione spektrofotometrije u plamenu i optičke emisije spektrometrije sa varnicom. Rezultati uporednih analiza prikazani su u Tabeli 4.

Tabela 4. Rezultati uporednih analiza tehnikama atomske apsorpcione spektrofotometrije u plamenu (c_{F-AAS}) i optičke emisije spektrometrije sa varnicom (c_{OES})

Oznaka uzorka	c_{F-AAS} (%)	c_{OES} (%)
1/X	0.008	0.007
64/2	0.006	0.008
83/2	0.010	0.011
182/2	0.011	0.011
397	0.004	0.005

Na osnovu prikazanih rezultata konstruisana je prava regresije za uporedne analize kadmijuma tehnikama atomske apsorpcione spektrofotometrije u plamenu (c_{F-AAS}) i optičke emisije spektrometrije sa varnicom (c_{OES}), slika 2.



Slika 2. Prava regresije za uporedne analize kadmijuma tehnikama atomske apsorpcione spektrofotometrije u plamenu (c_{F-AAS}) i optičke emisije spektrometrije sa varnicom (c_{OES})

ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazana je brza, tačna i precizna metoda za određivanje niskih sadržaja kadmijuma u legurama kalaja primenom atomskog apsorpcionog spektrofotometra sa plamenom atomizacijom. Cilj rada bio je ispitivanje i pronalaženje optimalnijih analitičkih uslova za određivanje kadmijuma navedenom tehnikom.

Provera dobijenih analitičkih uslova izvršena je analizom uzorka referentnog materijala kao i uporednim analizama za sadržaj kadmijuma u nepoznatim uzorcima primenom atomskog apsorpcionog spektrofotometra sa plamenom atomizacijom i optičkog emisionog spektrometra sa varnicom. Urađena je i statistička obrada rezultata. Koncentraciono područje određivanja je 0.0005-0.5%.

Na osnovu analize referentnog materijala (tbela 2) i uporednih analiza nepoznatih uzoraka (tbela 4), može se zaključiti da se sadržaj kadmijuma uspešno može analizirati tehnikom atomske apsorpcione spektrofotometrije sa plamenom atomizacijom. Odstupanja su u dozvoljenim granicama na ispitivanom nivou koncentracije.

LITERATURA

- [1] Filipović I., Lipanović S., Opća i anorganska kemija II, Zagreb, 1988.
- [2] Sabiončello P., Opća i anorganska kemija II, Zagreb, 1962.
- [3] Dozinel M.C., Modern Methods of Analysis of Copper and its Alloys, London, 1963.
- [4] Grupa autora, Hemijsko tehnoloski priručnik V, Analitika, Beograd, 1988.
- [5] Perkin Elmer, User Manual, 1982.
- [6] Savić J., Savić M., Osnovi analitičke hemije-klasične metode, Svjetlost, Sarajevo, 1990.

UDK: 544.62:546.56:541.135(045)=861

STRUČNI RAD

OBLAST: HEMIJA

**SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE GVOŽĐA U
ELEKTROLITU BAKRA I PROIZVODIMA REGENERACIJE
ELEKTROLITA**

**SPECTROFOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON IN COPPER
ELECTROLYTE AND PRODUCTS OF ELECTROLYTE
REGENERATION**

Ljubinka Todorović, Jelena Petrović*

Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor

Izvod

U ovom radu je prikazana razrađena metoda analize gvožđa u elektrolitu bakra. Navedeni su rezultati predložene spektrofotometrijske metode određivanja gvožđa u elektrolitu bakra. Ispitani su optimalni uslovi i urađeni uporedni rezultati na spektrofotometru i atomskom-apsorpcionom spektrofotometru.

Ključne reči: gvožđe, spektrofotometar, talasna dužina, atomski-apsorpcioni spektrofotometar

Abstract

This paper presents a developed method for chemical analysis of iron in copper electrolyte. The results of proposed spectrophotometric method of iron determination in copper electrolyte are specified. The optimum concentration was tested and comparative results of spectrophotometric and atomic-absorption spectrophotometric were carried out.

Key words: iron, spectrophotometer, wave length, atomic-absorption spectrophotometer

UVOD

Gvožđe ili željezo (Fe, latinski *ferrum*) [1,2,3] je polimorfni metal VIII B grupe, sivo-sjajan i topi se na 1527 °C. Na suvom vazduhu se ne menja ali vlaga stvara rđu - gvožđe(III)hidrat. Voda koja sadrži mnogo rastvorenog kiseonika

* E-mail: jelenapetrovic19210@yahoo.com

isto tako brzo djeluje na njega. Hlorovodonična kiselina ga rastvara, prema sumpornoj kiselini je otporan, razblažena azotna i fosforna kiselina deluju na njega, a alkalije ga čine pasivnim. Ima 16 izotopa čije se atomske mase nalaze između 49 - 63. Postojani izotopi su: 54, 56, 57 i 58. Najzastupljeniji je izotop 56 (91%).

Gvožđe je [1,2] zastupljeno u zemljinoj kori u količini od 0,41% u obliku sledećih minerala: crvenog hematita (Fe_2O_3), crnog magnezita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3), limonita, halkopirita, pirita, arsenopirita. Sem ovih minerala veliki tehnološki značaj imaju karboniklova kompleksna jedinjenja gvožđa koja se dobijaju iz hlorida gvožđa. Ta jedinjenja su katalizatori brojnih organskih reakcija. Zlatan hlorid (II) kiselog ukusa se upotrebljava za suzbijanje malokrvnosti [1].

U analitičkoj hemiji se javlja kao zeleni Fe^{2+} i žuti Fe^{3+} katjon. Gvožđe gradi anjon FeO_4^{2-} , ovo je vrlo slaba kiselina. Soli su joj u velikoj meri hidralizovane, a nastaju u jako alkalnoj sredini pri anodnoj oksidaciji [2].

Elektrolit bakra je kiseli rastvor kupri-sulfata, sa 30-35 g/l bakrai 150-200 g/l slobodne sumporne kiseline, zagrejan na 50-55°C. Elektrolitu se dodaje i neka organska supstanca koja se koloidno disperguje (npr. želatin, tutkalo, dekstrin, kazein), radi ravnomernijeg izdvajanja bakra. Napon je 0,2-0,3V, a gustina struje 150-250 A/m². Anodni bakar se rastvara, a elektrolitički bakar se izdvaja na katodi. Nečist rastvor, u kome se nagomilavaju primese, se kontinualno zamenjuje svežim rastvorom, a odvojeni nečist elektrolit se regeneriše. Pri rastvaranju anodnog bakra, plemeniti metali, a i neke druge primese padaju na dno ćelije kao anodni mulj [4].

EKSPERIMENTALNI DEO

Spektrofotometrija je apsorpciona metoda koja se zasniva na praćenju zavisnosti apsorbance ili apsorbitiveta od talasne dužine zračenja koje je prošlo kroz analiziranu supstancu. Apsorpcija se može pratiti u UV, Vis, IC, mikrotalasnoj i radiofrekventnoj oblasti. U analitičkoj hemiji su od interesa oblasti od 200-1000 nm.

Spektrofotometrija je kvalitativna i kvantitativna analiza.

Kvalitativna analiza se zasniva na činjenici da apsorpcioni spektar supstance zavisi od njenog sastava i strukture.

Na osnovu zavisnosti apsorbitiveta od talasne dužine i vrednosti apsorbitiveta na određenoj talasnoj dužini moguće je identifikovati apsorbujuću supstancu.

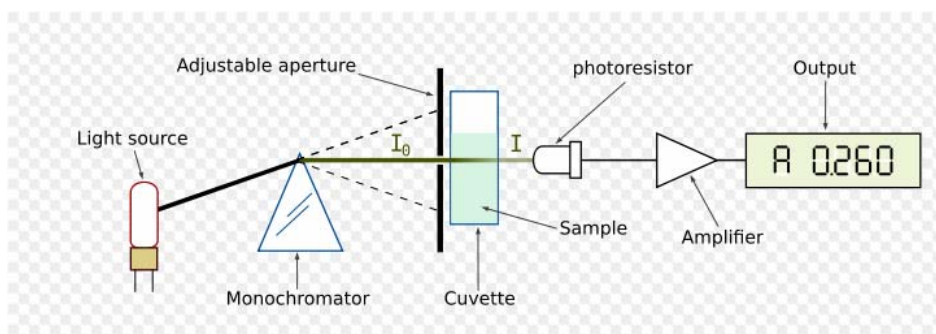
Kvantitativna analiza sa zasniva na Beerovom zakonu: $A = axbxc$

Kod spektrofotometra b je jednako debljini kivete i konstantno je i onda apsorbance zavisi samo od koncentracije i apsorbitiveta.

Da bi se postigla moguća tačnost i osetljivost apsorbance bitan je izbor talasne dužine merenja. Ona mora da ispuni sledeće uslove:

- da se merenjem postiže maksimalna osetljivost
- da male promene talasne dužine ne utiču na reproduktivnost
- da važi Beerov zakon [5]

Šematski prikaz rada spektrofotometra prikazan je na slici 1.



Slika 1. Šematski prikaz rada spektrofotometra [6]

Gvožđe sa sulfosalicilnom kiselinom gradi niz kompleksnih jedinjenja u zavisnosti od kiselosti rastvora. U kiseloj sredini, u intervalu pH 1,8-2,5, obrazuje se kompleksni katjon monosulfosalicilata gvožđa. U intervalu pH 4-8 obrazuje se kompleksni anjon disulfosalicilat gvožđa. U alkalnoj sredini, u intervalu pH 8-11, obrazuje se kompleksni anjon trisulfosalicilat gvožđa, dok elementi koji smetaju se maskiraju rastvorom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [7,8].

Ova metoda se koristi kada je koncentracija gvožđa do 1%.

U ovom radu metoda je iskorišćena za određivanje gvožđa u elektrolitu bakra [9,10].

Reagensi koji su korišćeni su:

1. Sulfosalicilna kiselina, rastvor 100 g sulfosalicilne kiseline rastvoren sa 900 ml vode
2. Amonijum acetat, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ rastvor 400 g amonijum acetata rastvoren sa 600 ml vode
3. Natrijum tiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ rastvor 200 g natrijum tiosulfata rastvoren sa 800 ml vode
4. Standardni rastvor gvožđa, 0.1 mgFe/ml 0.7022 g Mohr-ove soli rastvoren u 100 ml vode, dodat 5 ml konc. H_2SO_4 i malo HNO_3 , zagrevanjem ispareni su azotovi oksidi, ohlađeni, kvantitativno preneti u balon od 1000 ml i balon je dopunjen destilovanom vodom do crte

5. Radni rastvor gvožđa, 0.01 mgFe/ml 25 ml standardnog rastvora prebačen u balon od 250 ml i destilovanom vodom dopunjen do crte.

Potrebna oprema za metodu je:

- uobičajeno laboratorijsko posuđe
- spektrofotometar
- atomski apsorpcioni spektrofotometar
- kvarcna kiveta od 4 cm

REZULTATI I DISKUSIJA

Kalibracija instrumenta

Pre merenja izvršena je kalibracija instrumenta tako što je od radnog rastvora odmerena u balonima od 100 ml količina od 0, 2, 4, 6, 8 i 10 ml, zatim je dodata 20ml sulfosalicilna kiselina, 20 ml amonijum acetata i 10ml natrijum tiosulfata. Posle svakog dodavanja rastvor se dobro promućkao i na kraju su baloni kompletirani destilovanom vodom do crte.

Fotometriranje se vršilo uz nulti rastvor. U nultom rastvoru se nalazilo sve sem radnog rastvora.

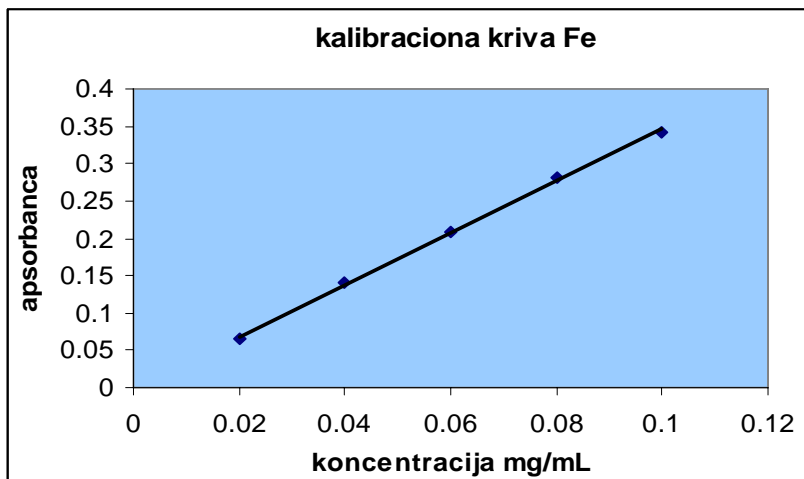
Uslovi snimanja su bili sledeći:

- normalni sudovi od 100 ml
- kivete od 4 cm
- talasna dužina (λ) 435 nm

Koristeći navedene analitičke uslove konstruisana je kalibraciona kriva. Vrednosti dobijene kalibracijom prikazane su u tabeli 1, a na slici 2 je dat izgled kalibracione krive.

Tabela 1. Vrednosti koje su dobijene prilikom izrade kalibracione krive

Koncentracija Fe mg/ml	Apsorbanca
0.02	0.066
0.04	0.140
0.06	0.209
0.08	0.280
0.10	0.342



Slika 2. Kalibraciona kriva

Nakon konstruisanja kalibracione krive izračunat je koeficijent pravca (F) na osnovu jednačine koja predstavlja odnos očitane apsorbanca na spektrofotometru za datu koncentraciju:

$$F = \frac{A}{c(\text{mg})}$$

Postupak određivanja je izvršen na sledeći način.

S obzirom da je uzorak u tečnom stanju nije bila potrebna nikakva pred-digestija. Odpipetirano je 5 ml uzorka i prebačeno u balon od 500 ml. Balon je dopunjen do crte destilovanom vodom i iz tog balona su uzmane alikvote od 10 ml i prebačene u balon od 100 ml uz dodatak:

- 20 ml sulfosalicilne kiseline,
- 20 ml amonijum acetata,
- 10 ml natrijumsulfata.

Posle dodavanja svakog rastvora balon je snažno promućkan i na kraju kompletiran destilovanom vodom. Ovako spremljenim rastvorima je odmah merena apsorbanca na spektrofotometru.

Fotometriiranje se moralo izvršiti u vremenskom intervalu od 30 min, jer se kasnije javljalo zamućenje od izdvojenog sumpora. Vrednost koncentracije Fe se računala iz jednačine:

$$Fe \text{ g / dm}^3 = \frac{AxR}{FxG}$$

gde je:

A-apsorbanca ispitivane probe

F-koeficijent pravca radne krive

G-odvaga uzorka u ml, najčešće 5 ml

R-razblaženje

Da bi se odredila greška metode deset puta je analiziran uzorak elektrolita i dobijeni rezultati su statistički obrađeni, a vrednosti su prikazane u tabeli 2.

Tabela 2. Rezultati statističke obrade podataka

Srednja vrednost \bar{X}	Standardna devijacija S	Relativna standardna devijacija RSD(%)	Interval poverenja $\mu_{95\%}$
0.296364	0.020136	6.794	± 0.0142

Urađena je i uporedna analiza dve tehnike spektrofotometrije i atomske-apsorpcione spektrofotometrije [11]. Tehnika atomske-apsorpcione spektrofotometrije je izabrana kao selektivnija i preciznija u odnosu na spektrofotometriju. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati uporedne analize

OZNAKA	% Fe AAS	% Fe SF
1	0.32	0.29
2	0.27	0.31
3	0.21	0.23
4	0.35	0.32
5	0.18	0.21

Nakon urađenih uporednih analiza, rezultati su statistički obarađeni primenom F-testa i t-testa [12]. Da bi mogli da se primene F-test i t-test, prvo je izračunata standardna devijacija metoda koje se upoređuju. Rezultati su prikazani u tabeli 4.

Tabela 4. Rezultati standardnih devijacija metoda koje se upoređuju

Standardna devijacija za metodu atomske-apsorpcione spektrofotometrije	Standardna devijacija za spektrofotometrijsku metodu
0.071624	0.049193

Primenom F-testa ustanovljeno je da se standardne devijacije upoređivanih metoda ne razlikuju značajno jer je $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$ i da može da se primeni t-test. Rezultati su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Rezultati F-testa poređenja standardnih devijacija metoda koje se upoređuju

F_{exp}	F_{tab}	Rezultat
2.12	6.39	$F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$

Rezultati t-testa dati su u tabeli 6. Iz dobijenih rezultata se može videti da se spektrofotometrijska metoda može primeniti za određivanje gvožđa u elektroliti bakra jer je $t_{\text{exp}} < t_{\text{tab}}$.

Tabela 6. Rezultati t-testa poređenja srednjih vrednosti metoda koje se upoređuju

t_{exp}	t_{tab} na 95% nivou poverenja	rezultat
0.1544	2.78	$t_{\text{exp}} < t_{\text{tab}}$

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata prikazanih u ovom radu, predstavljena metoda dala je zadovoljavajuće rezultate. Odstupanja se kreću u dozvoljenim granicama za navedene koncentracije. Metoda spektrofotometrijske analize je razvijena kao alternativa metodi atomske apsorpcione spektrofotometrije u slučaju preopterećenosti ili kvara iste.

LITERATURA

- [1] <http://sr.wikipedia.org/sr->
- [2] <http://en.wikipedia.org/wiki/Iron>
- [3] M. Jovanović, Kvalitativna hemijska analiza, 1991, str 86.
- [4] D.Vitorović, Hemijska tehnologija, Beograd, 1973, str 201.

- [5] http://helix.chem.bg.ac.yu/~manojlo/Instrumentalna_analiza-PH/TEMA%209f-KOLORIMETRIJA%20I%20SPEKTROFOTOMETRIJA.ppt
- [6] <http://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometric>
- [7] P. Bugarski, Priručnik iz analitičke hemije bakra i njegovih pratilaca-praktikum, Bor, 1977, str. 175
- [8] J. Ćirić, D. Stojanović, D. S. Pešić, A. Gogola, J. Dobrosavljević, V. Antonijević, S. Kojčić, N. Kobilarov, Ž. Knežević, G. Hajduković, Hemijsko tehnološki priručnik broj 2- Analitika, Beograd, 1988.
- [9] LJ.Todorović, B. Anđelić, J. Petrović, Spektrofotometrijsko određivanje antimona u mesingu, Inovacije i razvoj, 1(2008)27.
- [10] LJ.Todorović, R.Todorović, N. Milošević, Određivanje kalaja u leguri CuSn4, Bakar, Vol.33, 2(2008)7.
- [11] Perkin Elmer, User manual, 1982.
- [12] J. Savić, M. Savić, Osnovi analitičke hemije - klasične metode, Svjetlost, Sarajevo, 1990.

UDK: 546.56:622.7(045)=861

STRUČNI RAD

OBLAST: HEMIJA

**UPOREDNI REZULTATI ANALIZE SADRŽAJA BAKRA U RUDI,
JALOVINI I KONCENTRATU BAKRA FLOTACIJE VELIKI KRIVELJ**

**COMPARATIVE RESULTS OF COPPER CONTENTS IN SAMPLES OF
ORE, SLAG AND COPPER CONCENTRATE FROM FLOTATION
VELIKI KRIVELJ**

Nevenka Mijatović, Jelena Petrović*, Ljubinka Todorović

Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor

Izvod

U ovom radu su predstavljene uporedne rezultate sadržaja bakra u rudi, jalovini i koncentratu bakara iz flotacije Veliki Krivelj. Zbog potreba brzih, bezbednijih i isplativijih analiza upoređuju se metode/tehnike koje se već dugo primenjuju u laboratoriji za hemijska ispitivanja Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru: elektrogravimetrija (EG) i spektrofotometrija (SF), i novoprimenjena tehnika rendgensko fluorescentna analiza (XRFA). Rezultati su statistički obrađeni i dokazano je da savremenija i brža XRFA tehnika može u potpunosti zameniti metode koje se do sada primenjuju za određivanje sadržaja bakra u pomenutim materijalima.

Ključne reči: bakar, rendgensko fluorescentna analiza, spektrofotometrija, elektrogravimetrija.

Abstract

This paper presents the comparative results of copper content in the ore, tailings and copper concentrate from the Flotation Plant Veliki Krivelj. Due to a need for faster, safer and cheaper analyses, the methods / techniques that have long been applied in the Laboratory for Chemical Analysis within the Mining and Metallurgy Institute Bor were compared: electrogravimetry (EG), spectrophotometry (SF) and newly applied technique of X-ray fluorescent analysis (XRFA). The results were statistically analyzed and it was proven that modern and faster XRFA technique could completely replace the methods that are now applied for determination the copper content in these materials.

Key words: copper, X-ray fluorescent analysis, spectrophotometry, electrogravimetry.

* E-mail: jelenapetrovic19210@yahoo.com

UVOD

U ovom radu vršena je uporedna analiza određivanja sadržaja bakra iz rude, koncentrata i jalovine bakra. Upoređene su metode/tehnike koje se već dugo primenjuju u laboratoriji, elektrogravimetrija (EG) i spektrofotometrija (SF) sa novoprimenjenom tehnikom rendgensko fluorescentne analize (XRFA).

Na osnovu statistički obrađenih rezultata, dobijenih pomoću XRFA sa jedne strane i elektrogravimetrije i spektrofotometrije sa druge strane i njihovim međusobnim upoređivanjem pomoću analitičkih testova ispitivano je koja je tehnika najpreciznija i najtačnija za određivanje sadržaja bakra iz rude bakra, koncentrata i jalovine.

Cilj je bio da se ustanovi da li novoprimenjena tehnika XRFA može zameniti SF i EG koje se već dugo primenjuju u Laboratoriji za hemijska ispitivanja Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru.

OPŠTI DEO

Tehnike za određivanje sadržaja bakra

Elektrogravimetrija

Elektrogravimetrija je umereno osetljiva i relativno brza metoda, a ubraja se u među najtačnije i najpreciznije metode u hemijskoj analizi. Relativne greške pri gravimetrijskim određivanjima su uglavnom oko nekoliko promila. Elektrogravimetrija ne zahteva upotrebu standardnih rastvora

Do redukcije ili oksidacije neke jonske vrste na elektrodi, doći će uvek kada se toj elektrodi *spolja* nametne makar i najmanje negativniji, odnosno pozitivniji potencijal od ravnotežnog potencijala elektrode za tu koncentraciju jona u rastvoru. Pri elektrogravimetrijskim određivanjima nastali proizvod (metal ili oksid metala), koji je izdvojen na radnoj elektrodi, nakon ispiranja i sušenja se meri. Na osnovu njegovog (poznatog) hemijskog sastava, iz razlike u masama se izračunava sadržaj određivane vrste u uzorku.

Da bi se jedna elektroliza odigrala potrebno je da se odgovarajuće reakcije odvijaju na obema *elektrodama*.

Minimalna elektromotorna sila koju treba nametnuti sistemu da bi došlo do trajne elektrolize naziva se napon razlaganja i dat je izrazom:

$$E_s = E_a + \eta_a - (E_k - \eta_k)$$

Ukoliko počne izdvajanje vodonika talog bakra će biti nekvalitetan što dovodi do grešaka u određivanju. Ako se u rastvor doda malo azotne kiseline,

odnosi se menjaju. Električni rad potreban za redukciju azotne kiseline na bakarnoj elektrodi, manji je od rada potrebnog za redukciju vodonikovih jona. Struja se ne sme prekidati sve dok se elektrode ne isperu sa destilovanom vodom iznad druge čaše i skinu sa stalka [1].

Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je apsorpciona metoda koja se zasniva na praćenju zavisnosti apsorbanca ili apsorbiviteta od talasne dužine zračenja koje je prošlo kroz analiziranu supstancu. Apsorpcija se može pratiti u UV, VIS, IC, MT i RF oblasti. U analitičkoj hemiji su od interesa oblasti od 200-1000 nm. Spektrofotometrija je kvalitativna i kvantitativna analiza.

Kvalitativna analiza se zasniva na činjenici da apsorpcioni spektar supstance zavisi od njenog sastava i strukture. Na osnovu zavisnosti apsorbiviteta od talasne dužine i vrednosti apsorbiviteta na određenoj talasnoj dužini moguće je identifikovati apsorbujuću supstancu.

Kvantitativna analiza sa zasniva na Beerovom zakonu:

$$A = abxc$$

Kod spektrofotometra b je jednako debljini kivete i konstantno je i onda apsorbanca zavisi samo od koncentracije i apsorbiviteta. Da bi se postigla moguća tačnost i osetljivost apsorbanca bitan je izbor talasne dužine merenja.

Ona mora da ispuni sledeće uslove:

- da se merenjem postiže maksimalna osetljivost,
- da male promene talasne dužine ne utiču na reproduktivnost,
- da važi Beerov zakon [1].

Rendgensko fluorescentna analiza (XRFA)

Rendgenski zraci predstavljaju vrstu zračenja koju emituju čvrsta tela kada budu pogođena katodnim zracima dovoljno velike brzine. Talasna dužina rendgenskih zraka je otprilike 10^4 puta manja od talasne dužine vidljive svetlosti [2].

Kada snop x-zraka, nastao u primarnom izvoru (rendgenska cev) dođe do uzorka, može u uzorku biti apsorbovan ili raspršen. Proces u kojem se zračenje apsorbuje i prenosi na unutrašnje elektrone naziva se fotoelektrični efekat. Ako je energija primarnog snopa dovoljno velika elektroni će biti izbačeni iz unutrašnjih orbitala te će nastati pomeranja. Pri povratku atoma iz pobuđenog u osnovno stanje elektroni iz viših orbitala vraćaju se na niže i pri tome se emituje x-zračenje talasne dužine koja odgovara razlici energija pobuđenog i osnovnog nivoa. Budući da svaki element ima jedinstven set energetskih nivoa, svaki element daje x-zrake jedinstvenog seta energija. Proces emitovanja karakterističnih x-zraka zove se rendgensko-fluorescentna analiza (X-ray Fluorescence) - XRFA [3].

Nastalo zračenje se sastoji iz dva dela: usporeno zračenje i karakteristično zračenje. Usporeno zračenje je jedna kontinualna traka polarizovanih zrakova nezavisna od materijala. Karakteristično zračenje predstavlja specifičan i nepolarizovani linijski spektar atoma iz materijala. Karakteristično zračenje je u vezi sa građom atoma. Prema Mosle-u rendgenski spektar atoma se sastoji od sistema linija. Svi elementi daju slično raspoređene grupe linija koje se označavaju kao K-, L-, M-serije. Različitosti elemenata ispoljavaju se jedino u spektralnom položaju ovih serija. Za nas su bitne K- i L-serije i one se sastoje od α i β linija. Spektre koje mi posmatramo su energetske spektri [2].

XRFA se koristi za određivanje elementarnog sastava uzoraka. Rendgensko-fluorescentna analiza (XRFA) je tehnika nedestruktivne kvalitativne i kvantitativne analize. Ona spada u grupu komparativnih ili relativnih analitičkih metoda gde se vrši upoređivanje dobijenih rezultata snimanja sa rezultatima sertifikovanih referentnih materijala. Referentni ili standardni uzorci treba da su što sličnijeg sastava kao i analizirani uzorak, tj. osnova treba da im je što sličnija [3].

EKSPERIMENTALNI DEO

Instrumenti i merenja

Za snimanje ruda, koncentrata i jalovine bakra korišćeni instrumenti su:

1. Spektrofotometar CECIL 2021
2. Elektrolizer EZ-05
3. XRFA analizator TEHRMO model NITON XL3t – 900

Spektrofotometar CECIL 2021

Za analiziranje uzoraka na spektrofotometru potrebno je napraviti standardni rastvor Cu 1 mg/ml. Potom se pravi serija standardnih rastvora Cu od 0, 5, 10, 15, 20 mg/ml, tako što se odmere 5, 10, 15, 20 ml standardnog rastvora Cu od 1 mg/ml. Nula standarda se pravi tako što se u odmerni sud od 100 ml doda sve sem standardnog rastvora Cu. Crta se kalibraciona kriva i određuje faktor:

$$F = \frac{C}{A}$$

gde je:

C-koncentracija standarda

A-apsorbanca koja se očitava na spektrofotometru

Nakon crtanja kalibracione krive, analizira se ispitivani uzorak.

Uslovi koji su korišćeni za snimanje su:

- debljina kivete 4 cm
- talasna dužina $\lambda=615$ nm
- normalni sudovi od 100 ml

Elektrolizer EZ-10

Za analiziranje uzoraka na elektrolizeru potrebno je pričvrstiti platinsku anodu i katodu po Fisher-u na mesta predviđena za to, a potom podesiti voltažu i amperažu na elektrolizeru. Elektroliza traje oko 90 min, pri čemu se rastvor meša staklenom mešalicom. Nakon ovog vremena dodaje se destilovana voda tako da cela katoda bude potopljena u rastvor i elektroliza se nastavlja, pa ako ne dolazi do naknadnog izdvojanja bakra na katodi, elektroliza se prekida. Nakon elektrolize katoda se osuši i meri se njena masa, a potom se izračunava količina bakra:

$$\%Cu = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100$$

gde je:

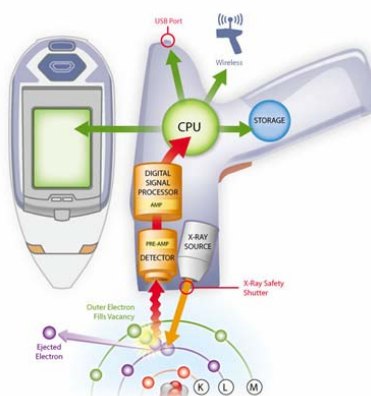
- m - masa uzorka za ispitivanje, u g
- m₁ - masa katode pre elektrolize, u g
- m₂ - masa katode posle elektrolize, u g

Uslovi koji su korišćeni za analizu su:

- jačina struje od 1,5-2 A
- napon struje od 2-2,5 mV

XRFA analizator THERMO model NITON XL3t – 900

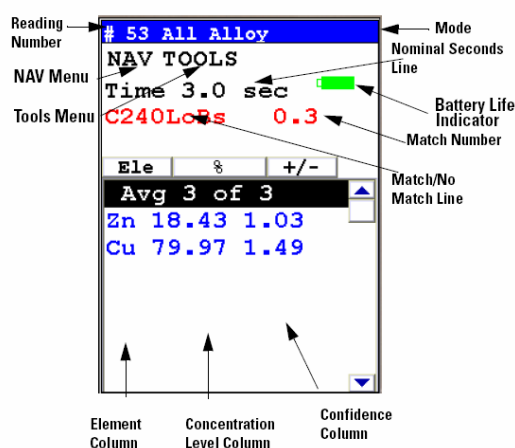
XRFA analizator TERMO model NITON XL3t – 900 (slika 1) je simultani kvantomer, ali sa prednošću što istovremeno pruža mogućnost i kvalitativne analize. Radi na principu koji je opisan u odeljku rendgensko fluorescentne analize (XRFA).



Slika 1. NITON XL3t-900

Analiza praškastih materijala

Pre svakog snimanja treba sačekati desetak minuta da se aparat stabilizuje i uraditi kalibraciju detektora, da bi proverili da li aparat može da analizira uzorak. Nakon toga se bira program u kom će se vršiti analiziranje u zavisnosti od koncentracije Cu u uzorku. Ukoliko je koncentracija Cu do 3% bira se *soil mode*, a ako je koncentracija preko 3% bira se *mining mode*, a zatim se unesu podaci o uzorku i može se početi sa snimanjem. Tokom snimanja na ekranu se non-stop prikazuju vrednosti i na kraju snimanja na ekranu se prikazuje vrednost koju je aparat očitao ili snimio (slika 2).



Slika 2. Prozor sa prikazanim rezultatima

Reagensi

1. Destilovana voda
2. Azotna kiselina, HNO_3 , p. a. čistoće, $\rho = 1,40 \text{ g/cm}^3$
3. Sumporna kiselina, H_2SO_4 , p.a. čistoće, $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$
4. Amonijak, NH_4OH , p.a. čistoće, $\rho = 0,91 \text{ g/cm}^3$
5. Amonijak, NH_4OH , razblažen (1:1)
6. Standardni rastvor bakra koji sadrži 1 mg/ml Cu.
Odmeri se $1.0000 \pm 0.0001 \text{ g}$ elektrolitičkog bakra, prenese u čašu pogodne zapremine i rastvori uz zagrevanje u 20 ml rastvora azotne kiseline. Zagrevanje se nastavi dok se ne odstrane oksidi azota, prebaci u odmerni balon od 1000 ml i dopuni do crte destilovanom vodom.
7. Tiourea, čvrsta
8. Etil-alkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%

Korišćena oprema, laboratorijsko posuđe i pribor

1. Peščano kupatilo
2. Stakleno laboratorijsko posuđe
3. Analitička vaga
4. Pipeta od 5 cm³ i 10 cm³
5. Rendgensko fluorescentni analizator, model NITON XL3t - 900
6. Spektrofotometar CECIL 2021
7. Elektrolizer EZ-05
8. Plastične kutijice za pakovanje uzoraka
9. Polietilenske folije od 4 ili 6 μm
10. Katoda i anoda po Fisher-u
11. Kvarcna kiveta od 4 cm
12. Odmerni sudovi od 100 ml

U zavisnosti od tehnike ispitivani uzorci zahtevaju i različitu pripremu.

Uzorci za analizu elektrogravimetrijom i spektrofotometrijom zahtevaju rastvaranje, tako da koncentracija rastvora bude približno najpovoljnija za metodu i tehniku kojom se analizira. Za XRFA tehniku je potreban dobro sprашen i izhomogenizovan čvrst uzorak [4].

REZULTATI I DISKUSIJA

Uparedna analiza - određivanje sadržaja bakra pomoću spektrofotometrije/elektrogravimetrije i XRFA

Za uporednu analizu određivanja sadržaja bakra sa spektrofotometrijom/elektrogravimetrijom i XRFA korišćeni su kao ispitivani materijali uzorci iz flotacije Veliki Krivelj. To su rude koje ulaze u proces proizvodnje tj. flotiranja- ulazni materijali i proizvodi flotacije- koncentracije i jalovine.

Uparedna analiza za sadržaj bakra iz ulaznih materijala flotacije Veliki Krivelj dobijenih SF i XRFA tehnikom

Rezultati uporedne analize određivanja sadržaja bakra iz ulaznih ruda iz Velikog Krivelja dobijenih sa spektrofotometrijom i XRFA dati su u tabeli 1.

Tabela 1. Prikaz vrednosti za sadržaj bakra u ispitivanim materijalima primenom spektrofotometrije i XRFA tehnike

%Cu U ISPITIVANIM MATERIJALIMA		TEHNIKA/METODA	
		SF	XRFA
1.	RM I smena 14.05.	0,23	0,177
2.	RM II smena 14.05.	0,19	0,176
3.	RM III smena 14.05.	0,21	0,172
4.	RM I smena 15.05.	0,27	0,217
5.	RM I smena 19.05.	0,23	0,163
6.	RM III smena 19.05.	0,25	0,176
7.	RM I smena 20.05.	0,21	0,172
8.	RM III smena 20.05.	0,24	0,205
9.	RM I smena 21.05.	0,22	0,179
10.	RM III smena 21.05..	0,17	0,136
11.	RM I smena 04.06.	0,27	0,221
12.	RM I smena 05.06.	0,24	0,197
13.	RM III smena 12.08.	0,27	0,2

Da bi mogli da poredimo rezultate jedne tehnike sa drugom primenjen je F-test tj. vršena su poređenja standardnih devijacija jedne tehnike sa drugom i date su u tabeli 2. Za izračunavanje F - testa korišćeni su podaci o standardnim devijacijama koji su dati u tabeli 3. [5]

Tabela 2. Prikaz F-testa, poređenje standardnih devijacija između tehnika / metoda

POREĐENJA	F _{eksp.} -vrednost	F _{tab.} -vrednost	REZULTAT
SF / XRFA	1,62	2,98	F _{eksp.} < F _{tab.}

Tabela 3. Prikaz izračunatih standardnih devijacija za rezultate dobijene pomoću spektrofotometrije i XRFA tehnike za ispitivane ulazne rude iz V. Krivelja

TEHNIKA/METODA	STANDARDNA DEVIJACIJA
SF	0,031
XRFA	0,023

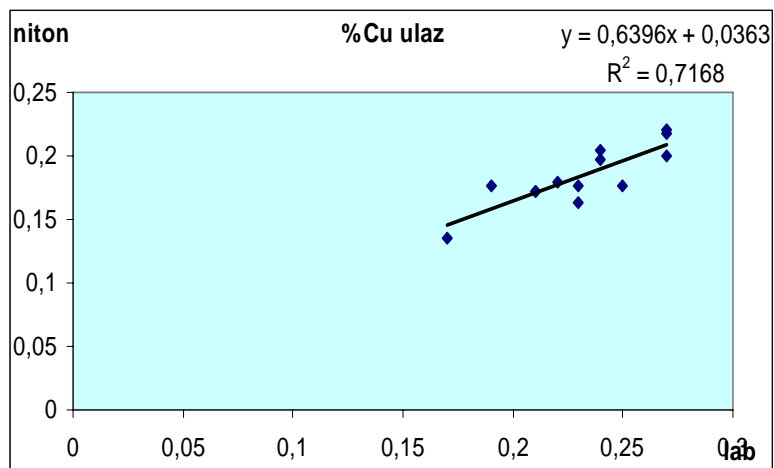
Iz tabele 3 se vidi da razlika standardnih vrednosti između tehnika/metoda nije značajna, te se može pristupiti t-testu za poređenje srednjih vrednosti između tehnika. Tabelarni prikaz t- testa dat je u tabeli 4.

Rezultati t-testa prikazanih u tabeli 4 pokazuju na 95%-tnom nivou poverenja da razlika između srednjih vrednosti nije značajna, pa se rezultati ovih tehnika/metoda mogu porediti.

Tabela 4. Prikaz *t*-testa, poređenje srednjih vrednosti između tehnika

POREĐENJA	\bar{s}	$t_{\text{eksp.}}\text{-vrednost}$	$t_{\text{tab.95\%}}\text{-vrednost}$	REZULTAT
SF / XRFA	0.027	0,72	1,77	$t_{\text{eksp.}} < t_{\text{tab.}}$

Da bi se lakše uočila razlika između rezultata uporedne analize, vrednosti rezultata iz tabele 1 su predstavljeni grafički. Grafički prikaz uporedne analize ispitivanih vrednosti bakra dobijenih SF i XRFA tehnikom predstavljen je slikom 3.



Slika 3. Grafički prikaz uporedne analize ispitanih vrednosti sadržaja bakra iz ulaznih ruda sa Velikog Krivelja dobijenih SF i XRFA tehnikom

Uporedna analiza za sadržaj bakra iz koncentrata iz Velikog Krivelja dobijenih EG i XRFA tehnikom

Rezultati uporedne analize određivanja sadržaja bakra u koncentratu bakra iz Velikog Krivelja dobijenih sa elektrogravimetrijom i XRFA dati su u tabeli 5.

Tabela 5. Prikaz vrednosti za sadržaj bakra u ispitivanim materijalima primenom elektrogravimetrije i XRFA tehnike

%Cu U ISPITIVANIM MATERIJALIMA		TEHNIKA/METODA	
		EG	XRFA
1	KF III smena 10.08.	11,57	11,54
2	KF I smena 11.08.	11,39	11,73
3	lot 290	15,59	15,93
4	lot 291	15,8	15,7
5	lot 292	17,3	17,46
6	lot 293	16,88	17,35
7	lot 294	14,87	15,19
8	KF I smena 10.08.	17,19	17,53
9	KF III smena 09.08.	15,9	15,77
10	KF II smena 08.08.	14,16	14,42
11	III smena	16,04	17,48
12	KF I smena 07.08.	14,68	16
13	KF I smena 14.08.	14,29	14,77
14	KF III smena 12.08.	9,27	9,34

Da bi mogli da poredimo rezultate jedne tehnike sa drugom primenjen je F-test tj. vršena su poređenja standardnih devijacija jedne tehnike sa drugom i date su u tabeli 6. Za izračunavanje F - testa korišćeni su podaci o standardnim devijacijama koji su dati u tabeli 7 [5].

Tabela 6. Prikaz F-testa, poređenje standardnih devijacija između tehnika / metoda

POREĐENJA	F _{eksp.} -vrednost	F _{tab.} -vrednost	REZULTAT
EG / XRFA	1,12	2,48	F _{eksp.} < F _{tab.}

Tabela 7. Prikaz izračunatih standardnih devijacija za rezultate dobijene pomoću elektrogravimetrije i XRFA tehnike za ispitivane koncentrate bakra iz Velikog Krivelja

TEHNIKA/METODA	STANDARDNA DEVIJACIJA
EG	2,37
XRFA	2,51

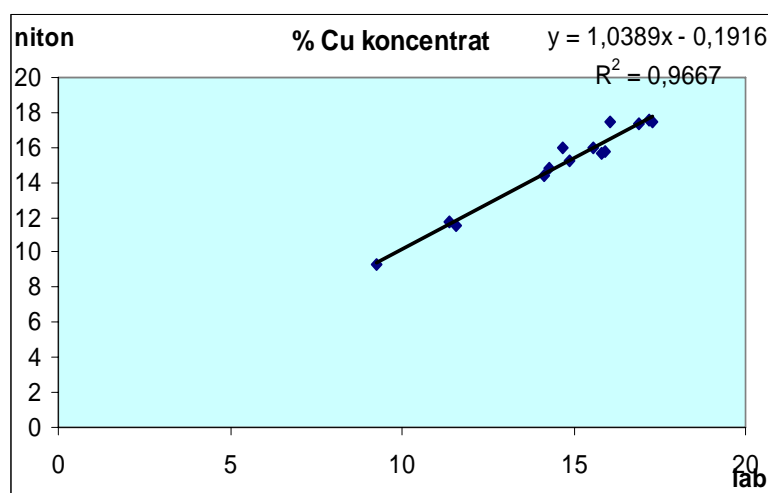
Iz tabele 7 se vidi da razlika standardnih vrednosti između tehnika/metoda nije značajna, te se može pristupiti t-testu za poređenje srednjih vrednosti između tehnika. Tabelarni prikaz t- testa dat je u tabeli 8.

Tabela 8. Prikaz t-testa, poređenje srednjih vrednosti između tehnika

POREĐENJA	\bar{s}	$t_{\text{eksp.}}\text{-vrednost}$	$t_{\text{tab.95\%}}\text{-vrednost}$	REZULTAT
EG / XRFA	2,44	0,05	1,76	$t_{\text{eksp.}} < t_{\text{tab.}}$

Rezultati t- testa prikazanih u tabeli 8 pokazuju na 95%-tnom nivou poverenja da razlika između srednjih vrednosti nije značajna, pa se rezultati ovih tehnika/metoda mogu porediti.

Da bi se lakše uočila razlika između rezultata uporedne analize, vrednosti rezultata iz tabele 5 su predstavljeni grafički. Grafički prikaz uporedne analize ispitivanih vrednosti bakra dobijenih EG i XRFA tehnikom predstavljen je slikom 4.



Slika 4. Grafički prikaz uporedne analize ispitanih vrednosti sadržaja bakra iz koncentrata sa Velikog Krivelja dobijenih EG i XRFA tehnikom

**Uporedna analiza za sadržaj bakra u jalovini iz Velikog Krivelja
dobijenih SF i XRFA tehnikom**

Rezultati uporedne analize određivanja sadržaja bakra u jalovini iz Velikog Krivelja dobijenih sa spektrofotometrijom i XRFA dati su u tabeli 9.

Tabela 9. Prikaz vrednosti za sadržaj bakra u ispitivanim materijalima primenom spektrofotometrije i XRFA tehnike

%Cu U ISPITIVANIM MATERIJALIMA		TEHNIKA/METODA	
		SF	XRFA
1.	J1 I smena 14.05.	0,04	0,031
2.	J2	0,03	0,023
3.	J3	0,16	0,156
4.	J1 II smena 14.05.	0,04	0,037
5.	J2	0,04	0,032
6.	J3	0,12	0,119
7.	J1 III smena 14.05.	0,03	0,022
8.	J2	0,03	0,023
9.	J3	0,23	0,242
10.	J1 I smena 15.05.	0,04	0,023
11.	J2	0,03	0,024
12.	J3	0,31	0,283
13.	J1 I smena 19.05.	0,04	0,027
14.	J2	0,04	0,027
15.	J3	0,11	0,124
16.	J1 I smena 20.05.	0,04	0,022
17.	J2	0,03	0,02
18.	J3	0,14	0,131
19.	J1 I smena 20.05.	0,06	0,038
20.	J2	0,1	0,056
21.	J3	0,16	0,132
22.	J1 III smena 20.05.	0,01	0,017
23.	J2	0,02	0,016
24.	J3	0,09	0,097
25.	J1 I smena 21.05.	0,03	0,024
26.	J2	0,03	0,023
27.	J3	0,12	0,113
28.	J1 III smena 21.05.	0,01	0,016
29.	J2	0,02	0,016
30.	J3	0,09	0,095
31.	J1 I smena 04.06.	0,03	0,021
32.	J2	0,03	0,019
33.	J3	0,16	0,16
34.	J1 I smena 05.06.	0,03	0,018
35.	J2	0,02	0,019
36.	J3	0,09	0,083
37.	J1 III smena 12.08.	0,05	0,041
38.	J2	0,05	0,041
39.	J3	0,2	0,172

Da bi mogli da poredimo rezultate jedne tehnike sa drugom primenjen je F-test tj. vršena su poređenja standardnih devijacija jedne tehnike sa drugom i date su u tabeli 10. Za izračunavanje F - testa korišćeni su podaci o standardnim devijacijama koji su dati u tabeli 11 [5].

Tabela 10. Prikaz F-testa, poređenje standardnih devijacija između tehnika / metoda

POREĐENJA	F _{eksp.} -vrednost	F _{tab.} -vrednost	REZULTAT
SF / XRFA	1,03	1,69	F _{eksp.} < F _{tab.}

Tabela 11. Prikaz izračunatih standardnih devijacija za rezultate dobijene pomoću spektrofotometrije i XRFA tehnike za ispitivanje jalovina iz Velikog Krivelja

TEHNIKA/METODA	STANDARDNA DEVIJACIJA
SF	0,068
XRFA	0,067

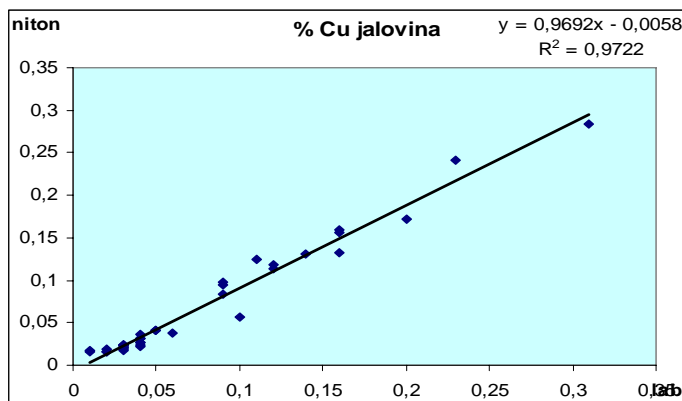
Iz tabele 11 se vidi da razlika standardnih vrednosti između tehnika/metoda nije značajna, te se može pristupiti t- testu za poređenje srednjih vrednosti između tehnika. Tabelarni prikaz t- testa dat je u tabeli 12.

Tabela 12. Prikaz t-testa, poređenje srednjih vrednosti između tehnika

POREĐENJA	\bar{s}	t _{eksp.} -vrednost	t _{tab.95%} -vrednost	REZULTAT
SF / XRFA	0,068	0,27	1,68	t _{eksp.} < t _{tab.}

Rezultati t- testa prikazanih u tabeli 12 pokazuju na 95%-tnom nivou poverenja da razlika između srednjih vrednosti nije značajna, pa se rezultati ovih tehnika/metoda mogu porediti.

Da bi se lakše uočila razlika između rezultata uporedne analize, vrednosti rezultata iz tabele 9 su predstavljeni grafički. Grafički prikaz uporedne analize ispitivanih vrednosti bakra dobijenih SF i XRFA tehnikom predstavljen je slikom 5.



Slika 5. Grafički prikaz uporedne analize ispitanih vrednosti sadržaja bakra iz jalovina sa Velikog Krivelja dobijenih SF i XRFA tehnikom

ZAKLJUČAK

U Laboratoriji za hemijska ispitivanja Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru se od 1938. godine vrše analize procesnog materijala i uvek se težilo da se ide u korak sa svetskim trendovima.

Po opremljenosti Laboratorija za hemijska ispitivanja ne zaostaje nimalo za svetskim laboratorijama specijalizovanim za ovu vrstu materijala.

Za analizu ove vrste materijala se u svetu koristi tehnika XRFA, jer je potrebna brza i precizna analiza.

Tehnikama EG/SF se kontroliše tehnika XRFA, jer se pri promeni mineraloškog sastava materijala ne dobijaju dobri tj. precizni rezultati sve dok se ne izvrši korekcija analitičkog programa.

Primena testova koji se koriste u analitičkoj hemiji su pokazali dobro slaganje između standardnih devijacija EG/SF i XRFA tehnike, kao i to da razlika između srednjih vrednosti nije značajna.

Stoga, na osnovu rezultata prezentovanih u ovom radu, XRFA tehnika može u potpunosti zameniti elektrogravimetriju i spektrofotometriju.

LITERATURA

- [1] P. Novak, Atomska spektroskopija - tehnike i metode, Analitička kemija 2, Školska knjiga, Zagreb, 2008.
- [2] Niton XL3t-900, User`s Guide, version 6.2.
- [3] P. Bugarski, Priručnik iz analitičke hemije bakra i njegovih pratilaca, Opšti deo, Knjiga I, Bor, 1977.
- [4] P. Bugarski, Priručnik iz analitičke hemije bakra i njegovih pratilaca, Praktikum, Bor, 1977.
- [5] J. Savić, M. Savić, Osnovi analitičke hemije, Klasične metode, Svjetlost, Sarajevo, 1990.

UDK: 622.224(045)=861

STRUČNI RAD

OBLAST: PRIPREMA MINERALNIH SIROVINA

DOBIJANJE WO₃ IZ POLIMETALIČNIH RUDA

TUNGSTEN OXIDE OBTAINING FROM POLYMETALIC ORE

Srdana R. Magdalinović*, Radojka R. Jonović,
Ljiljana R. Avramović, Dragan B. Milanović,

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

Volfram ima najvišu tačku topljenja od svih elemenata osim ugljenika. Čist volfram je sjajan beli metal veoma savitljiv i lak za obradu. Zadržava dobra mehanička svojstva i na vrlo visokim temperaturama. Zahvaljujući tome volfram i njegove legure i neka volframova jedinjenja ne mogu biti zamenjeni na različitim poljima moderne tehnologije. Redak je element koji se u zemljinoj kori javlja u niskim koncentracijama i isključivo u vidu minerala. U ovom radu prikazan je kompleksni put dobijanja volframa iz rude koja ga sadrži, preko niskosadržajnog flotacijskog koncentrata pa do volfram-trioksida. U prvom delu iz polimetalne rude dobijen je niskosadržajni koncentrat šelita, a u drugom delu je hemijskim tretiranjem koncentrata dobijen volfram-trioksid komercijalnog kvaliteta.

Ključne reči: volfram, flotacija, hemijski tretman, volfram-trioksid

Abstract

Tungsten, also known as wolfram has the highest melting point of all elements except carbon. Pure tungsten is a shiny white metal, very flexible and easy for processing. It also has the excellent high temperature mechanical properties. Based on these properties, tungsten and its alloys as well as some tungsten compounds could not be substituted in many important applications in different fields of modern technology. Tungsten occurs in the natural state only in the form of chemical compounds with other elements. This paper presents the procedure for obtaining the low-grade sheelite flotation concentrate in the first stage and, after that, in the second stage chemical treatment for WO₃ obtaining.

Key words: Tungsten, flotation, chemical treatment, tungsten oxide

UVOD

Volfram pripada VI b grupi periodnog sistema elemenata – prelaznim metalima. Ima najvišu tačku topljenja od svih elemenata osim ugljenika i ona iznosi od 3387-3422°C [1] u zavisnosti od izvora što određuje njegovu upotrebu. Redak je element koji se u zemljinoj kori javlja u niskim koncentracijama i isključivo u

* E-mail: srdjana.magdalinovic@irmbor.co.rs

vidu minerala. Njegovi ekonomski najznačajniji minerali su volframit (Fe, Mn)WO₄ i šelit CaWO₄. Čist volfram je sjajan beli metal veoma savitljiv i lak za obradu. Karakteriše ga visok modul elastičnosti i kompresije, visoka termička i elektroprovodljivost, veoma veliki koeficijent elektronske emisije. Zadržava dobra mehanička svojstva i na vrlo visokim temperaturama. Zahvaljujući tome volfram i njegove legure i neka volframova jedinjenja ne mogu biti zamenjeni na različitim poljima moderne tehnologije. Čelik legiran sa volframom zadržava tvrdoću i na visokim temperaturama pa se upotrebljava za izradu brzoreznih alata i tvrdih metala. Metalni volframov prah se izvlači u fine niti koje se koriste kao žaruće niti u električnim sijalicama. U elektronici se koristi za izradu kontakata, žica, koristi se u TV industriji, za izradu magnetrona za mikrotalasne rerne, itd. Metalurški zahtevi u pogledu kvaliteta koncentrata volframa su strogi i određeni kako u pogledu minimalnog sadržaja WO₃ tako i u utvrđivanju maksimalnog sadržaja ostalih pratećih nekorisnih i štetnih elemenata. Oko 90% proizvodnje volframa upotrebljava se u metalurgiji. U tabeli 1 prikazani su zahtevi za kvalitet koncentrata za upotrebu u metalurške svrhe [2].

Tabela 1: Uslovnii kvaliteti koncentrata u pojedinim zemljama

Sastav %		SAD (V.,H.,F.)	SAD	Kanada	SSSR	
			(šelitski)		(V.,H.)	(šelitski)
WO ₃	min	65,00	60,00	70,00	60-63	50-55
Zn	max	0,1	0,1	-	-	-
Cu	max	0,03	0,05	0,05	0,18-0,22	0,17-0,22
P	max	0,03	0,05	0,05	0,03-0,05	0,04-0,11
As	max	0,25	0,10	0,10	0,1-0,2	0,05-0,20
Bi	max	0,50	0,50	0,10		
Mo	max	0,40	0,40	0,10		
Sn	max	1,50	0,10	0,10	0,1-0,2	0,08-0,2
S	max	0,50	0,50	0,50	0,6-0,8	0,6-0,8
Sb	max	0,50	0,10	0,10		
Mn	max	-	1,00	1,00	15 (MnO)	-
Pb	max	0,10	0,10	0,10		
SiO ₂	max				5	10

Visoke zahteve za kvalitet koncentrata sve je teže ispuniti imajući u vidu da je sadržaj volframa u rudama sve niži. S toga je svaka ideja za unapređenje procesa koncentracije volframa u teorijskoj i industrijskoj praksi veoma značajna.

EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu prikazan je kompleksni put dobijanja volframa iz rude koja ga sadrži, preko niskosadržajnog flotacijskog koncentrata pa do volfram-trioksida. U prvom delu odabrani su parametri za dobijanje flotacijskog koncentrata, a u drugom delu metoda za dalju preradu koncentrata i dobijanje volframove kiseline a zatim i WO₃. Za eksperimente je korišćena rovna ruda rudnika „Rudnik”. Ruda ležišta „Rudnik” je kompleksnog polimetaličnog sastava gde se: olovo, cink, bakar i srebro javljaju kao glavni metali a kao prateći: bizmut, kadmijum, volfram, arsen, gvožđe, a u vidu pojave registruje se i zlato.

Za eksperimente je korišćena rovna ruda rudnika „Rudnik“ sa lokaliteta „Nova Jama”. Samo polimetalično orudnjenje (W, Bi, Ag, Pb, Zn, Cu) javlja se izvan eksploatacionih rudnih tela rudonosne zone „Nova Jama”, i nalazi se na kontaktu kvarclatitskog dajka i breče, u vidu žično-štokverknog tipa [3], moćnosti oko 6 m.

Fizičko-hemijske karakteristike uzorka

- Gustina rude	2.930 kg/m ³
- Nasipna masa na krupnoći 100% - 12, 7 mm	2.059 kg/m ³
- Nasipna masa na krupnoći 100% - 3, 35 mm	1.544 kg/m ³
- Bondov radni indeks u mlinu sa šipkama	19.49 kWh/t
- Bondov radni indeks u mlinu sa kuglama	16.48 kWh/t

Hemijski sastav uzorka prikazan je u tabeli 2.

Tabela 2: Hemijski sastav uzorka rovne rude lokaliteta „Nova Jama”

Element	Sadržaj	Element	Sadržaj
WO ₃	0,94%	Cu	0,015%
Pb	0,44%	Fe	1,76%
Zn	0,29%	SiO ₂	64,92%
Bi	0,41%	Al ₂ O ₃	13,61%
MgO	0,77%	Ag	64 g/t
CaO	2,92%	Au	0,02 g/t
K ₂ O	6,99%	S	0,96%
Na ₂ O	1,17%		

REZULTATI I DISKUSIJA

Dobijanje niskosadržajnog koncentrata volframa flotacijskom koncentracijom iz rude

Eksperimenti osnovnog flotiranja

Eksperimenti mlevenja uzorka u elipsoidnom mlinu sa kuglama zapremine 15,2 dm³. Masa šarže kugli na početku ispitivanja bila je 12 kg. Za jedan eksperiment mleveno je 970 g rude, pri sadržaju čvrstog od 70%. Svi eksperimenti osnovnog flotiranja izvršeni su u „Denver” flotacijskoj mašini zapremine komore 2,4 dm³ i brzinom obrtanja rotora od 1300 min⁻¹. Tokom ispitivanja izvedeno je nekoliko eksperimenata osnovnog flotiranja u cilju odabira najboljeg reagensa.

U tabeli 3. prikazani su upotrebljeni reagensi u flotiranju i ostvareni rezultati iskorišćenja šelita u osnovom koncentratu. Vidi se da je u osnovnom flotiranju najbolje iskorišćenje postignuto sa reagensom SCO 40.

Tabela 3: *Ostvareni tehnološki rezultati u osnovnom koncentratu sa različitim reagensima*

Reagensni režim	Sadržaj WO ₃ %	Iskorišćenje WO ₃ %
Petrolej i AP 485 N (po 250 g/t)	2,60	90,54
Petrolej i AP 485 N (po 150 g/t)	1,97	83,70
D₁ i AP 845 N	2,29	46,31
SCO 40 i Edenor	4,20	82,23
SCO 40	9,61	96,41
Edenor	25,07	72,39

Eksperiment sa prečišćavanjem osnovnog koncentrata

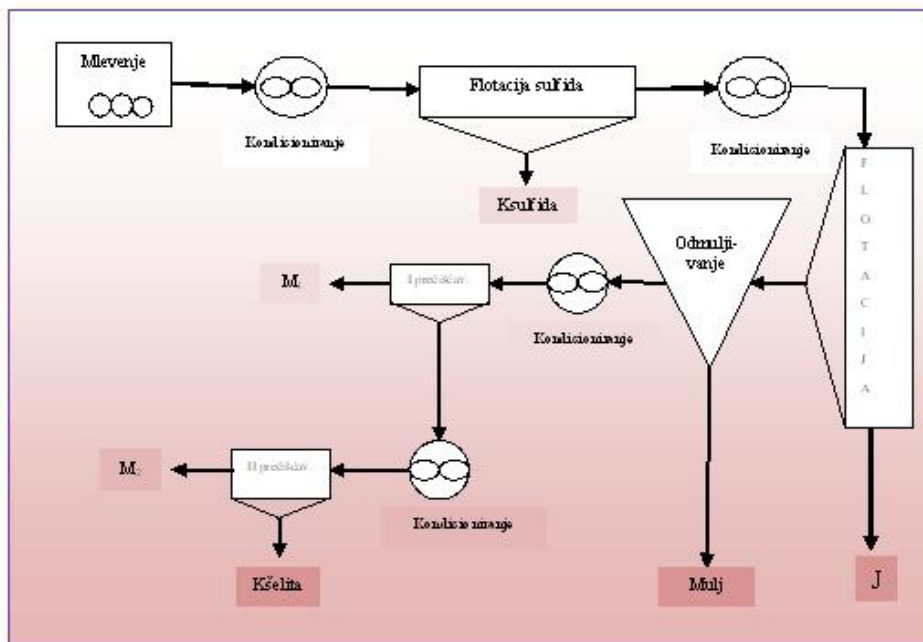
Eksperiment sa prečišćavanjem [4] osnovnog koncentrata dobijenog upotrebom najefikasnijeg reagensa je izveden u mašini „Denver” sa zapreminom komore od 4,5 dm³, brzinom obrtanja rotora od 1500 min⁻¹ i 1940 g rude. Tako su izvedena dva eksperimenta osnovnog flotiranja a skupni koncentrat je dva puta prečišćen.

Oba prečišćavanja osnovnog koncentrata su izvedena pod istim uslovima takođe u „Denver” mašini sa zapreminom komore od 2,4 dm³ i brzinom obrtanja rotora 1300 min⁻¹ a šema prema kojoj je izveden eksperiment prikazana je na slici 1.

U tabeli 4. prikazani su ostvareni rezultati u eksperimentu sa prečišćavanjem. Reagens SCO 40 je ostvario najveće iskorišćenje WO₃ i veoma dobar sadržaj u osnovnom koncentratu. Iz tih razloga izveden je i eksperiment sa prečišćavanjem. Dobijen je koncentrat šelita sa sadržajem WO₃ od oko 18% i iskorišćenjem oko 58%.

Tabela 4: Metal bilans u eksperimentu sa prečišćavanjem

Proizvod	M%	SADRŽAJ %				RASPODELA %			
		Zn	Pb	WO ₃	K ₂ O	R _{Zn}	R _{Pb}	R _{WO₃}	R _{K₂O}
Ksulfida	5,60	1,4	7,16	0,72	4,18	25,88	93,37	4,18	3,93
Mulj	5,14	0,28	0,12	1,83	5,84	4,75	1,44	9,74	5,03
M ₁	13,84	0,47	0,058	0,12	6,44	21,48	1,87	1,72	14,95
M ₂	2,43	0,62	0,037	6,42	4,85	4,98	0,21	16,16	0,01
Kšelita	3,12	1,03	0,16	17,94	1,21	10,61	1,16	57,99	0,63
J	69,87	0,14	0,012	0,141	6,44	32,30	1,95	10,21	75,45
Ruda	100,00	0,303	0,429	0,966	5,963	100,0	100,0	100,0	100,0



Sl. 1: Šema flotacijskog dobijanja koncentrata šelita

Razlaganje šelitnih koncentrata

Razlaganje kiselinom

Šelitni koncentrat volframa je razlagan po postupku prilagođenom preradi polimetalnog volframovog koncentrata. Za razlaganje šelitnog koncentrata korišćen je rastvor hlorovodonične kiseline. Proces [5, 6, 7] se odvijao uz grejanje uzorka na temperaturi od 90°C u staklenom reaktoru sa mešačem i automatskom regulacijom temperature. Kiselinsko razlaganje šelitnog koncentrata odvijalo se po reakciji (1).



Pri ovom procesu kalcijum prelazi u rastvor u vidu CaCl_2 a volfram se u vidu volframove kiseline, H_2WO_4 taloži i zajedno sa SiO_2 i nerastvornim primesama čini nerastvorni ostatak. Volframova kiselina, zajedno sa kvarcom i nerastvornim ostatkom nastalim u procesu kiselinskog razlaganja šelitnog koncentrata, lužena je rastvorom amonijumhidroksida, pri čemu se odvija reakcija (2):



Nakon filtriranja, nerastvorni silicijumdioksid ostaje u talogu, a u rastvoru je amonijumvolframat. Taloženje volframove kiseline odvija se uz dodatak vrelog rastvora hlorovodonične kiseline. Nakon filtriranja, pranja i sušenja, dobijena volframova kiselina je žarena na 900°C u trajanju od 2 h pri čemu je dobijen anhidrid volframove kiseline – **volfram trioksid**.

Na osnovu rezultata hemijske analize konstatovan je povećan sadržaj SiO_2 (0,22%) što je uslovalo dodatni proces prečišćavanja volfram trioksida. Nakon dvostepenog pretaložavanja volframove kiseline urađena je njena hemijska karakterizacija i prikazana u tabeli 5.

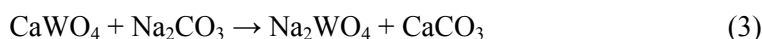
Tabela 5: Sadržaj primesa u volframovoj kiselini dobijenoj kiselinskim postupkom

Element	Sadržaj, %	Analitička metoda	Element	Sadržaj, %	Analitička metoda
Ag	0,0002	ICP-AES	Fe	Ø	ICP-AES
Al	Ø	ICP-AES	Zn	Ø	ICP-AES
Bi	Ø	ICP-AES	B	Ø	ICP-AES
Cd	Ø	ICP-AES	As	Ø	ICP-AES
Ni	Ø	ICP-AES	Cr	Ø	ICP-AES
Pb	Ø	ICP-AES	Sn	Ø	ICP-AES
Sb	Ø	ICP-AES	Ti	Ø	ICP-AES
V	Ø	ICP-AES	SiO_2	Ø	G
Cu	Ø	ICP-AES	Co	Ø	ICP-AES

Nakon filtriranja, pranja i sušenja, dobijena volframova kiselina je žarena na 900°C u trajanju od 2 h pri čemu je dobijen anhidrid volframove kiseline–volfram trioksid.

Pečenje sa natrijum-karbonatom

Po drugom postupku dobijanja volfram trioksida u procesu pečenja sa natrijum karbonatom [5, 8], u cevastoj peći uzorak šelitnog koncentrata je tretiran na temperaturi od 850°C u vremenu od 3 h. Reakcija razlaganja data je u jednačini (3).



Nastali produkt pečenja je lužen vodom pri čemu je dobijen rastvor natrijum-volframata, odakle je taložena volframova kiselina neutralizacijom rastvora sa hlorovodoničnom kiselinom. Hemijska karakterizacija volframove kiseline dobijene po ovom postupku data je u tabeli 6.

Tabeli 6: *Sadržaj primesa u volframovoj kiselini dobijenoj sodnim postupkom*

Element	Sadržaj, %	Analitička metoda	Element	Sadržaj, %	Analitička metoda
Ag	0,0046	ICP-AES	Fe	Ø	ICP-AES
Al	0,0071	ICP-AES	Zn	Ø	ICP-AES
Bi	Ø	ICP-AES	B	Ø	ICP-AES
Cd	Ø	ICP-AES	As	Ø	ICP-AES
Ni	Ø	ICP-AES	Cr	Ø	ICP-AES
Pb	Ø	ICP-AES	Sn	Ø	ICP-AES
Sb	Ø	ICP-AES	Ti	Ø	ICP-AES
V	Ø	ICP-AES	SiO ₂	0,59	G
Cu	Ø	ICP-AES	Co	Ø	ICP-AES
Ca	0,0093	ICP-AES	Mg	0,0007	ICP-AES

Razlaganjem šelita po postupku pečenja sa natrijum-karbonatom dobija se volframova kiselina sa većim sadržajem primesa u odnosu na postupak kiselinskog razlaganja šelita pa je tako kiselinski postupak u ovom radu određen kao prihvatljiviji.

ZAKLJUČAK

Uzorak rude ležišta Nova Jama rudnika „Rudnik“ sa sadržajem WO₃ 0,94% tretiran je postupkom flotacijske koncentracije u cilju dobijanja koncentrata šelita iz kojeg je moguće hemijskim putem izdvojiti volfram. Kako je reagens SCO 40 (alkil sulfosukcinat) u osnovnom flotiranju dao najbolje rezultate uz njegovu upotrebu je izveden eksperiment sa prečišćavanjem. Koncentrat šelita posle dva prečišćavanja imao je oko 18% WO₃. Iskorišćenje šelita je nisko ali treba očekivati da se optimizacijom parametara prečišćavanja može povećati pre svega u drugom prečišćavanju gde sa međuproizvodom M₂ odlazi oko 16% WO₃.

Razrađeni tehnološki postupak prerade koncentrata šelita i dobijanje volframtrioksida, na laboratorijskom nivou, sastoji se od sledećih tehnoloških faza: razlaganje šelitnog koncentrata kiselinskom postupkom, dobijanje volframove kiseline, prečišćavanje volframove kiseline, žarenje volframove kiseline i dobijanje volfram-trioksida komercijalnog kvaliteta.

ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije za finansijsku pomoć (Projekat TR: 19002).

LITERATURA

- [1] <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1201>
- [2] D. Draškić; Industrijska priprema mineralnih sirovina, Beograd, 1975. godine, 151-153 str.
- [3] Milanović, B. Dragan; Uticaj veličine čestica na fenomene flotabilnosti minerala šelita Doktorska teza, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Odsek za mineralne i reciklažne tehnologije, 2008.
- [4] D. Milanović, S. Magdalinović, R. Jonović, Lj. Avramović; Izbor reagensa za dobijanje niskosadržajnog koncentrata šelita; Rudarski radovi, broj 1, 2009. godine; 33-38 str.
- [5] R. Jonović, Lj. Avramović, S. Magdalinović, D. Milanović; Prerada koncentrata šelita poreklom iz polimetalne rude sa rudnog tela Nova Jama-AD Rudnik, I Međunarodni kongres: Inženjerstvo, materijali i menadžment u procesnoj industriji, Jahorina, 14-16. 10. 2009., 336-340str.
- [6] Gürmen S., Timur S., Arslan C., Duman I., Acidic leaching of scheelite concentrate and production of hetero-poly-tungstate salt, Hydrometallurgy, 1999, vol. 51, No 2, pp. 227-238
- [7] K. Srinivas, T. Sreenivas, R. Natarajan, Studies on the recovery of tungsten from a composite wolframite-scheelite concentrate, Hydrometallurgy, Volume 58, 2000, p. 43-50
- [8] Sun Pei, Li Hong, Zhao, Decomposing scheelite and scheelite-wolframite mixed concentrate by caustic soda digestion, J. Cent. South Univ. Technol., vol 10, No. 4, Dec. 2003.

UPUTSTVO AUTORIMA

Časopis BAKAR izlazi dva puta godišnje i objavljuje naučne, stručne i pregledne radove. Za objavljivanje u časopisu prihvataju se isključivo originalni radovi koji nisu prethodno objavljivani i nisu istovremeno podneti za objavljivanje negde drugde. Radovi se anonimno recenziraju od strane recenzenta posle čega uredništvo donosi odluku o objavljivanju. Rad priložen za objavljivanje treba da bude pripremljen prema dole navedenom uputstvu da bi bio uključen u proceduru recenziranja. Neodgovarajuće pripremljeni rukopisi biće vraćeni autoru na doradu.

Obim i font. Rad treba da je napisan na papiru A4 formata (210x297 mm), margine (leva, desna, gornja i donja) sa po 25 mm, u Microsoft Wordu novije verzije, fontom Times New Roman, veličine 12, sa razmakom 1,5 reda, obostrano poravnat prema levoj i desnoj margini. Preporučuje se da celokupni rukopis ne bude manji od 5 strana i ne veći od 10 strana.

Naslov rada treba da je ispisan velikim slovima, bold, na srpskom i na engleskom jeziku. Ispod naslova rada pišu se imena autora i institucija u kojoj rade. Autor rada zadužen za korespondenciju sa uredništvom mora da navede svoju e-mail adresu za kontakt u fusnoti.

Izvod se nalazi na početku rada i treba biti dužine do 200 reči, da sadrži cilj rada, primenjene metode, glavne rezultate i zaključke. Veličina fonta je 10, italic.

Cljučne reči se navode ispod izvoda. Treba da ih bude minimalno 3, a maksimalno 6. Veličina fonta je 10, italic.

Izvod i ključne reči treba da budu date i na engleski jezik.

Osnovni tekst. Radove treba pisati jezgrovito, razumljivim stilom i logičkim redom koji, po pravilu, uključuje uvodni deo s određenjem cilja ili problema rada, opis metodologije, prikaz dobijenih rezultata, kao i diskusiju rezultata sa zaključcima i implikacijama.

Glavni naslovi trebaju biti urađeni sa veličinom fonta 12, bold, sve velika slova i poravnati sa levom marginom.

Podnaslovi se pišu sa veličinom fonta 12, bold, poravnato prema levoj margini, velikim i malim slovima.

Slike i tabele. Svaka ilustracija i tabela moraju biti razumljive i bez čitanja teksta, odnosno, moraju imati redni broj, naslov i legendu (objašnjenje oznaka, šifara, skraćenica i sl.). Tekst se navodi ispod slike, a iznad tabele. Redni brojevi slika i tabela se daju arapskim brojevima.

Reference u tekstu se navode u ugličastim zagradama, na pr. [1,3]. Reference se prilažu na kraju rada na sledeći način:

[1] B.A. Willis, Mineral Processing Technology, Oxford, Pergamon Press, 1979, str. 35. (za poglavlje u knjizi)

[2] H. Ernst, *Research Policy*, 30 (2001) 143–157. (za članak u časopisu)

[3] www: <http://www.vanguard.edu/psychology/apa.pdf> (za web dokument)

Navođenje neobjavljenih radova nije poželjno, a ukoliko je neophodno treba navesti što potpunije podatke o izvoru.

Zahvalnost se daje po potrebi, na kraju rada, a treba da sadrži ime institucije koja je finansirala rezultate koji se daju u radu, sa nazivom i brojem projekta; ili ukoliko rad potiče iz magistarske teze ili doktorske disertacije, treba dati naziv teze/disertacije, mesto, godinu i fakultet na kojem je odbranjena. Veličina fonta 10, italic.

Radovi se šalju prevashodno elektronskom poštom ili u drugom elektronskom obliku.

Adresa uredništva je:

Časopis BAKAR
Institut za rudarstvo i metalurgiju
Zeleni bulevar 35, 19210 Bor
E-mail: nti@irnbor.co.rs ; ana.kostov@irnbor.co.rs
Telefon: 030/454-254; 030/454-108

Svim autorima se zahvaljujemo na saradnji.

SADRŽAJ
CONTENS

Z. Ljubomirović, M. Antonijević, M. Petrović, M. Radovanović UTICAJ KONCENTRACIJE 1-FENIL 5-MERKAPTO TETRAZOLA NA ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE MESINGA U RASTVORU BORAKSA INFLUENCE OF CONCENTRACION OF 1-PHENIL-5-MERCAPTO TETRAZOLE ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF BRASS IN BORAX SOLUTION.....	1
A. Milosavljević, A. Kostov, D. Živković, R. Todorović EKOLOŠKI BEZOLOVNI LEMOVI TIPa Cu1-5In9-45Sn90-50 ECOLOGICAL LEAD-FREE SOLDERS Cu1-5In9-45Sn90-50.....	9
E. Požega, L. Gomidželović, V. Trujić, D. Živković ANALIZA SAVREMENIH TEHNOLOGIJA U METALURGIJI BAKRA ANALYSIS OF ADVANCED TECHNOLOGIES IN COPPER METALLURGY.....	15
V. Trujić, S. Dimitrijević, M. R. Vujasinović UPOREDNA ANALIZA DEKORATIVNE POZLATE IZ KLASIČNOG CIJANIDNOG ELEKTROLITA (AUROCIN DPB) I NOVOG ORGANSKOG KOMPLEKSA NA BAZI MERKAPTOTRIAZOLA COMPARATION DECORATIVE GOLD PLATING FROM CLASIC CYANDE ELECTROLYTE (AUROCIN DPB) AND NEW ORGANIC COMPLEX BASED ON MERCAPTOTRIASOLE	25
Lj. Todorović, R. Todorović, M. Šteharik ODREĐIVANJE SADRŽAJA KADMIJUMA U LEGURAMA KALAJA TEHNIKOM ATOMSKE APSORPCIONE SPEKTROFOTOMETRIJE SA PLAMENOM ATOMIZACIJOM DETERMINATION OF CADMIUM CONTENT IN TIN ALLOYS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY TECHNIQUE WITH FLAME ATOMISATION	35
Lj. Todorović, J. Petrović SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE GVOŽĐA U ELEKTROLITU BAKRA I PROIZVODIMA REGENERACIJE ELEKTROLITA SPECTROFOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON IN COPPER ELECTROLYTE AND PRODUCTS OF ELECTROLYTE REGENERATION.....	41
N. Mijatović, J. Petrović, Lj. Todorović UPOREDNI REZULTATI ANALIZE SADRŽAJA BAKRA U RUDI, JALOVINI I KONCENTRATU BAKRA FLOTACIJE VELIKI KRIVELJ COMPARATIVE REZULTS OF COPPER CONTENTS IN SAMPLES OF ORE, SLAG AND COPPER CONCENTRATE FROM FLOTATION VELIKI KRIVELJ.....	49
S. R. Magdalinović, R. R. Jonović, Lj. R. Avramović, D. B. Milanović, DOBIJANJE WO₃ IZ POLIMETALIČNIH RUDA TUNGSTEN OXIDE OBTAINING FROM POLYMETALIC ORE	63
