

Cu

UDC 669.3

YU ISSN 0351-0212

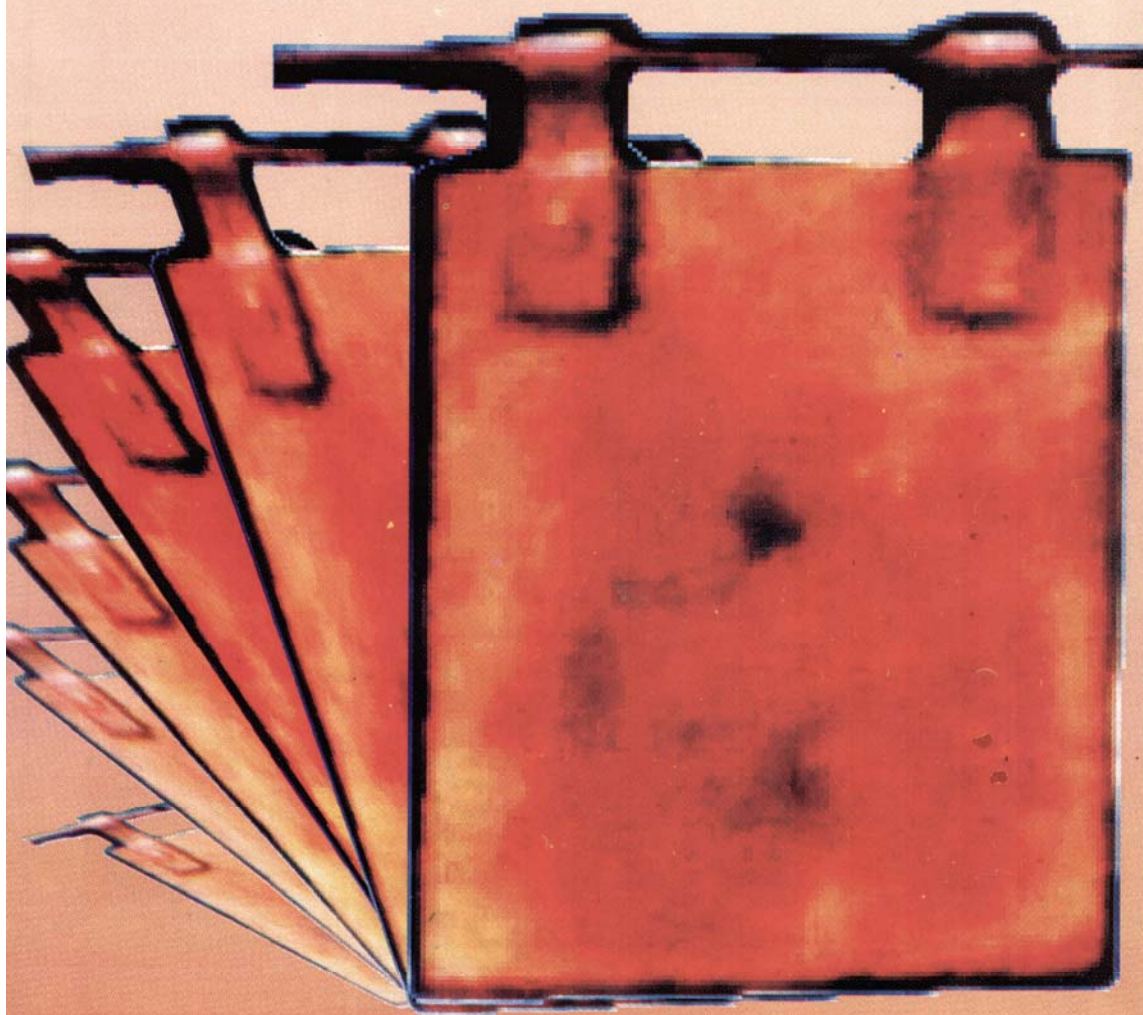
BAKAR

broj 2

volumen 32

2007

COPPER



UDC: 661.92:681.32(045)=861

**KONTROLA KVALITETA VAZDUHA U BORU (TEORIJA I PRAKSA)
(matematički aparat, informatička infrastruktura)**

**AIR QUALITY CONTROL IN BOR (TEORY AND PRACTICE)
(mathematical methods, information infrastructure)**

V. Tasić, D. Milivojević, M. Pavlov
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

Dugi niz godina Bor se suočava sa neželjenim posledicama odvijanja tehnoloških procesa rudarenja i metalurgije bakra. Sve vreme preduzimaju se mere za identifikaciju, merenje i smanjenje prisustva zagađujućih materija u okruženju. Posebna pažnja posvećena je kontroli kvaliteta vazduha (aerozagađenja). Aktivnosti na tom planu mogu da se posmatraju kao teoretske i empirijske. Teoretske metode se baziraju na modeliranju, simulaciji i prognozi, dok empirijske obuhvataju merenja i analize. Postupci merenja su u početku oslonjeni na diskontinualne metode, dok se zadnjih godina koriste nova tehnološka rešenja sa permanentnim praćenjem pojava u realnom vremenu. Članak sadrži osnovni opis teoretskih razmatranja i prikaz novih mernih metoda i rezultata baziranih na monitorskom sistemu sa distribuiranim resursima.

Ključne reči: *aerozagađenost, monitoring, distribuirani sistemi, ocena rizika*

Abstract

In a longer period of time, Bor is faced with unpleasant circumstances by technological process of mining and copper metallurgy. During all that time various numbers of activities are trying to reduce the percentage of toxic substance in the environment. Their primary goal is to improve the air quality in Bor County. Such activities could be considered separately, as theoretical and empiric. Theoretic methods are based on modeling, simulation and prognosis, while, on the other side, empiric methods consist of various measurement and analyses. The principles of measurement in the beginning of the process have relied mostly on the discontinuous methods, which was clearly improved during last few years, with the use of technological solutions that imply permanent observation and detection of any changes in real time. The article contains basic description of theoretical research, consideration of new methods of measurement and results, based on monitoring system with the distributed resources.

Key words: *air-pollution, monitoring, distributed systems, risk estimate*

UVOD

Prva faza u analizi rizika od aerozagađenja podrazumeva prikupljanje podataka o sredini koja se razmatra. Kako se ovaj rad odnosi na urbano industrijsku sredinu, biće razmatrana primena monitoring sistema za ocenu rizika od aerozagađenja sumpordioksidom i česticama iz metalurškog kompleksa RTB Bor na širem području grada Bora. Efekti rada gradske toplane ne mogu da se zanemare.

Pri razmatranju pojave zagađenja neophodno je uključiti geografske karakteristike terena, a zbog analize i prognoze efekata treba obuhvatiti i osnovne etnološke podatke. Opština Bor nalazi se na severoistoku Srbije u Timočkoj krajini. Njena površina je 856 km², a stepen naseljenosti 67,2 stanovnika po km². Veći deo teritorije je brdsko – planinski. Grad Bor nalazi se u dolini Borske reke i Borskog potoka na nadmorskoj visini od 350 – 400 metara. Teren je otvoren ka jugu, prema Zaječaru, dok je ka severu zaklonjen brdima i visovima. Na kvalitet vazduha značajan uticaj imaju meteorološki parametri: temperatura, padavine, vlažnost, vazdušni pritisak, oblačnost, osunčanost (insolacija), pravac, brzina i čestina vetra. Neki od ovih podataka sistematizovani su u tabeli 1.

Tabela 1. Meteorološki podaci za grad Bor (1991-2001)

Meseci / parametri	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	srednja vrednost
T (°C)	-0,1	1,8	6,5	11,4	16,2	19,2	22,2	22,6	16,4	11,4	4,6	0,8	11,0
Rv (%)	82	74	68	67	67	63	62	57	70	78	85	77	71
P (mbar)	973,9	971,3	971,0	968,5	969,5	971,6	970,2	972,3	968,7	976,6	974,4	973,5	971,8
Padavine (mm/m ²)	29,9	27,4	36,2	52,7	54,9	47,5	42,6	23,4	39,9	32,8	40,7	41,2	ukupno 469,2

Na disperziju zagađujućih materija poseban uticaj ima vetar, te je u tabeli 2 prokazno njegovo prisustvo, prosečna brzina i čestina za 20-godišnji period.

Tabela 2. Srednje vrednosti čestine i brzine vetra u Boru (1980. – 2001. god.)

Pravac	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW	Tišina
%	1,0	0,4	0,4	4,6	4,2	0,7	0,3	0,2	2,7	0,6	0,3	0,7	4,8	6,8	9,8	1,3	61,2
V (m/s)	1,5	1,7	1,8	1,6	1,6	0,8	0,9	1,0	1,5	1,2	1,1	1,2	1,8	2,3	2,4	1,8	

Iz tabele 2 uočava se da vetrovi najjače duvaju iz pravca NW sa srednjom brzinom u toku godine od 2,4 m/s i vetrovi iz pravca WNW sa srednjom brzinom 2,3 m/s. Pod uticajem dominantnih vetrova rasprostiranje zagađujućih materija se vrši najčešće u severnom, severozapadnom i jugoistočnom delu grada, dok se u periodu tišine ono javlja u starom gradskom centru.

Glavni izvori emisije zagađujućih materija u vazduh su: industrijski pogoni, motorna vozila i razni drugi urbani izvori zagađenja. Sastav i koncentracija emitovanih zagađujućih materija zavise od sirovina koje se prerađuju, tehnoloških postupaka, tipa goriva koje se koristi, konstrukcije kotlova i motora i uslova za njihovo korišćenje kao i karakteristike sistema za prečišćavanje.

Za potrebe proučavanja stanja životne sredine u Boru, RHMZ Srbije vršio je mikroaerološka i mikrometeorološka merenja u periodu od 1979. do 1983. godine [1]. Rezultati ovih merenja iskorišćeni su za proračun veličina koje karakterišu turbulenciju, stabilnost, difuziju i druge parametre prizemnog sloja atmosfere. U tabeli 3 prikazane su vrednosti koeficijenata disperzije σ_y i σ_z [1] koje su dobijene korišćenjem metode regresione analize oblika $Y = aX^b$ za različite klase stabilnosti i različite visine od tla. Koncentracije zagađujućih materija, koje su prisutne u vazduhu i koje se redovno prate u Boru je promenljiv i razlike se naročito uočavaju po godišnjim dobima. U letnjim mesecima verti-kalna strujanja vazduha koja su intenzivna u ranim prepodnevnom i popodnevnom časovima su izraženija i povećana. Konvektivna kretanja uslovljavaju da difuzno kretanje u atmosferi bude pojačano, a ono dalje dovodi do povećanja procenta razblaživanja zagađujućih materija i njihova koncentracija u vazduhu se smanjuje. U večernjim satima dolazi do hlađenja koje se produžava tokom cele noći, a najintenzivnije je u jutarnjim časovima pred izlazak Sunca. U tom vremenskom intervalu hlađenja, stvoreni su uslovi za obrazovanje inverznih slojeva koji ometaju vertikalno strujanje vazduha i zagađujuće materije se u atmosferi rasprostiru u horizontalnom pravcu.

Procesom prirodnog provetravanja mogu se ukloniti zagađujuće materije iz vazduha u Boru, ali tek pod uticajem vetrova srednje jačine. Obzirom na kotlinski položaj grada, njegovu lokaciju i mogućnosti prirodnog provetravanja, najnepovoljniji su pravci vetrova severozapadni (WNW) i južni (S) zbog položaja izvora zagađenja.

Tabela 3. Sračunate vrednosti koeficijenata disperzije σ_y i σ_z [1]

Visina (m)	σ_y					σ_z				
	100	500	1000	5000	10000	100	500	1000	5000	10000
Klasa										
B	38,7	138,2	239,3	854,4	1477,9	42,8	133,7	218,5	683,1	1116,0
C	32,2	115,3	199,7	714,3	1236,7	25,5	79,7	130,3	407,3	665,4
D	23,9	85,3	147,8	528,5	915,1	17,5	55,0	90,1	283,4	464,3
E	26,4	58,8	101,7	363,9	630,0	14,7	45,9	75,1	234,7	383,4
F	10,4	37,4	64,7	231,6	400,9	9,8	30,7	50,1	156,7	256,0
G	9,5	33,7	58,1	205,6	354,2	7,7	23,7	38,6	119,5	194,3

Kao najveći emiteri zagađujućih materija u atmosferu u okviru metalurškog kompleksa RTB Bor izdvajaju se pogoni: Topionica i rafinacija, Termoelektrana (Toplana i Energana), Livnica bakra i bakarnih legura, Fabrika bakarne žice, Fabrika soli plemenitih metala, i Fabrika lak žice [2]. Po obimu emisije zagađujućih materija i kontinuitetu u radu daleko najveći zagađivači su pogoni Topionica, Toplana i Energana. Iz tog razloga dalje će biti razmatran uticaj emitovanja zagađujućih materija samo iz ova tri pogona.

Pirometalurška prerada bakronosnog koncentrata vrši se u Topionici i rafinaciji i obuhvata četiri faze: prženje u fluosolid reaktoru, topljenje u plamenim pećima, oksidaciju u konvertorima, i oksidaciju i redukciju u pećima plamene rafinacije. Ovim tehnološkim procesima dobija se bakar, ali i sporedni proizvodi: gas, šljaka, lebdeća prašina i drugo. Najopasniji nusproizvod je upravo gas, koji se emituje u atmosferu i tako zagađuje životnu okolinu. Najveći deo otpadnih gasova nastalih u pogonima Topionice emituje se u atmosferu iz dva dimnjaka:

- Zidani dimnjak visine 100 metara, kroz koji se emituju gasovi plamenih peći posle njihovog otprašivanja u elektrofiltrima.
- Betonski dimnjak visine 150 metara, kroz koji se emituju gasovi sa konvertora, i reaktora u slučaju zastoja u radu fabrika sumporne kiseline.

Bor je jedan od gradova gde se najveći broj stanova (preko 95%) greje iz Gradske toplane. Ukupna instalisana snaga kotlova prevazilazi 150 MW. Svi kotlovi imaju zajednički (betonski) dimnjak visine 100 metara. Pogon Energane koristi se za proizvodnju toplote potrebne u tehnologiji proizvodnje bakra sa kotlovima snage oko 20 MW.

PREDVIĐANJE EMISIJE SUMPORDIOKSIDA I ČESTICA MATEMATIČKIM MODELIMA

U opštem slučaju, radi prognoze aerozagađenja, potrebno je odrediti koncentraciju zagađujućih materija u određenoj tački životne sredine u funkciji intenziteta emisije zagađujućih materija, meteoroloških parametara i konfiguracije terena. U literaturi [1] koncentracije sumpordioksida i prašine, određivane su kao funkcija pravca, čestine i brzine vetra i konfiguracije terena. Korišćen je matematički model podrobnije opisan u literaturi [3]. Pri modeliranju je razmatrano 16 osnovnih pravaca vetra. Za svaki pravac vetra određena je geometrija terena preko koga se rasprostiranje vrši za rastojanja od 1 do 15 km. Koncentracija zagađujuće materije određuje se na osnovu izraza 1.

$$C = \frac{k \cdot G}{x^2 \cdot \Psi^2 \cdot V_s + k \cdot Q} \cdot e^{\frac{-6,3 \cdot [y^2 + (z_d - z)^2]^{0,65}}{\Psi \cdot x^{1,3}}} + C' \quad (1)$$

pri čemu je:

C - koncentracija zagađujuće materije u posmatranoj tački (mg/m^3),

k - bezdimenzioni koeficijent čija je vrednost nezavisna od pravca vetra i utvrđuje se empirijski ($k = 5.6$),

x - rastojanje tačke u kojoj se utvrđuje aerozagađenje od izvora na pravcu vetra,

A_i - sadržaj zagađujuće materije u ukupnom protoku,

G - intenzitet emisije zagađujuće materije, $G_{SO_2} = A_{SO_2} Q$ (mg/s),

Ψ - ugao konusa rasprostiranja zagađujuće materije koji zavisi od parametara klime, u literaturi [1] je usvojeno da se određuje prema empirijskoj formuli, $\Psi = 0,05 \cdot V_s + 0,05$,

Q - protok (m^3/s),

V_s - prosečna brzina vetra za dati pravac vetra (m/s),

y - bočno rastojanje tačke od osnovnog pravca vetra (m),

Z_d - nadmorska visina dimnjaka (m),

Z - nadmorska visina tačke za koju se određuje koncentracija zagađivača (m),

C' - prirodni fon (mg/m^3)

Kota terena na kojem se nalazi zidani dimnjak Topionice (D1) iznosi 372 metra, za betonski dimnjak Topionice (D2) iznosi 353 metra, a za dimnjak Toplane (D3) iznosi 377 metra. U tabeli 4. dat je deo podataka o lokacijama objekata u Boru koji su potrebni kao ulazni podaci pri modeliranju. U ovoj

tabeli položaji objekata dati su u cilindričnom koordinatnom sistemu. Koordinate objekta M mogu se odrediti u pravougaonom koordinatnom sistemu na osnovu izraza 2 i 3.

$$x = R \cdot \cos[\delta - (180 + \gamma)] \quad (2)$$

$$y = R \cdot \sin[\delta - (180 + \gamma)] \quad (3)$$

pri čemu je:

γ - upadni ugao vetra u stepenima u odnosu na pravac severa u smeru okretanja kazaljki na satu,

δ - ugao objekta M u stepenima u odnosu na pravac severa u smeru okretanja kazaljki na satu (kada se tačkasti izvor zagađenja nalazi u koordinatnom početku),

R - rastojanje objekta od izvora zagađenja.

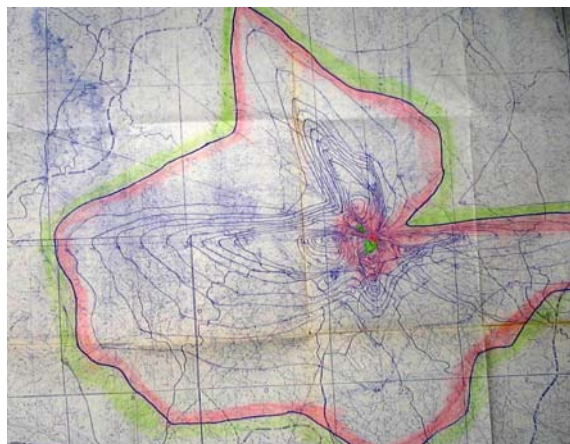
Kako je srednje dnevna granična vrednost imisije (GVI) za $\text{SO}_2 = 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a za prašinu $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, uz poznavanje svih potrebnih parametara na osnovu izraza (1) mogu se sračunati koncentracije ovih zagađujućih materija u proizvoljnoj tački prostora. Maksimalni domet zagađujućih materija na osi vetra sa koncentracijama iznad GVI određuje se iz jednakosti (4) i (5).

$$C_{GVI} = \frac{k \cdot G}{x_{\max}^2 \cdot \psi^2 \cdot V_S + k \cdot Q} + C' \quad (4)$$

$$x_{\max} = \sqrt{\frac{k \cdot G}{\psi^2 \cdot V_S} \cdot \left(\frac{1}{C_{GVI} - C'} - 1 \right)} \quad (5)$$

Na slici 1 prikazan je deo karte šireg gradskog područja Bora sa hipsometrijom zagađenja sumpordioksidom koja je dobijena modeliranjem [1]. Rezultati dobijeni primenom ovog modela navode na sledeće zaključke:

- domet zagađenja sumpordioksidom do granice GVI iznosi do 15 kilometara,
- u zavisnosti od topografije terena vrednosti koncentracija sumpordioksida su veće na višim kotama,
- maksimalna zagađenja su na pravcima vetra sa najvećom čestinom i srednjom brzinom: pravac zapad, severozapad, istok i jugoistok,
- rezultati dobijeni primenom modela pokazuju visok stepen slaganja sa izmerenim vrednostima koncentracija na terenu, pa se stoga smatra da model daje prihvatljive rezultate.



Sl. 1. Hipsometrija koncentracija sumpor dioksida za šire područje Bora dobijena modeliranjem [1]

U slučaju postojanja većeg broja tačkastih izvora, potrebno je za svaki izvor posebno, pomoću istog matematičkog aparata, sračunati očekivane koncentracije zagađujuće materije u posmatranoj tački prostora. Kada se projekcije konusa rasprostiranja aerozagađenja iz izvora poklapaju u posmatranoj tački, i ako se pri tom radi o istim zagađujućim materijama, onda se ukupno zagađenje koje se očekuje može sračunati kao zbir koncentracija zagađujuće materije od svakog tačkastog izvora na posmatranom mestu.

Modeliranje rasprostiranja zagađujućih materija za šire područje Bora vršeno je i primenom SCREEN3 i TSCREEN modela u cilju poređenja sa rezultatima prikazanim u literaturi [1]. Ovi Gausovi modeli spadaju u prostije modele koji se koriste za grubu procenu uticaja zagađenja od jednog ili više bliskih izvora na kvalitet atmosferskog vazduha. Pri proračunu se podrazumeva da je intenzitet izvora stalan u posmatranom periodu. Koristeći parametre izvora i meteorološke parametre ovi modeli daju procenu rasprostiranja za slučaj najnepovoljnijih meteoroloških uslova. Osnovna jednačina za određivanje koncentracije koju koriste navedeni SCREEN modeli data je izrazom 6.

$$\begin{aligned}
 X = Q / (2\pi u_s \sigma_y \sigma_z) \cdot \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{(z_r - h_e)}{\sigma_z} \right)^2 \right] + \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{(z_r + h_e)}{\sigma_z} \right)^2 \right] + \right. \\
 \left. + \sum_{N=1}^k \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{(z_r - h_e - 2Nz_i)}{\sigma_z} \right)^2 \right] + \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{(z_r + h_e - 2Nz_i)}{\sigma_z} \right)^2 \right] + \right. \right. \\
 \left. \left. \right\} \right.
 \end{aligned} \tag{6}$$

$$+ \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{(z_r - h_e + 2Nz_i)}{\sigma_z} \right)^2 \right] + \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{(z_r + h_e + 2Nz_i)}{\sigma_z} \right)^2 \right] \right] \left. \right\}$$

Pri čemu je:

X = koncentracija (g/m^3),

Q = snaga izvora (g/s),

$\pi = 3.141593$,

u_s = brzina vetra na visini dimnjaka (m/s),

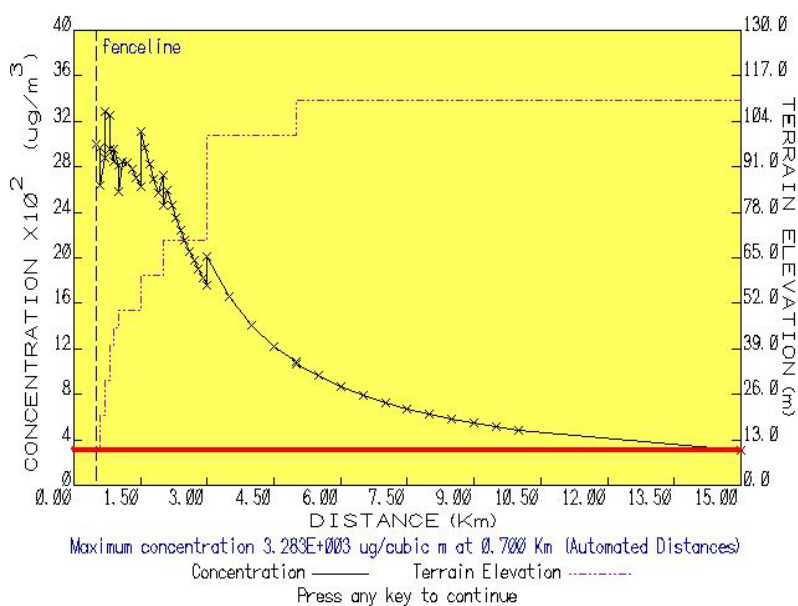
σ_y = lateralni parametar disperzije (m),

σ_z = vertikalni parametar disperzije (m),

z_r = visina receptora iznad nivoa tla (m),

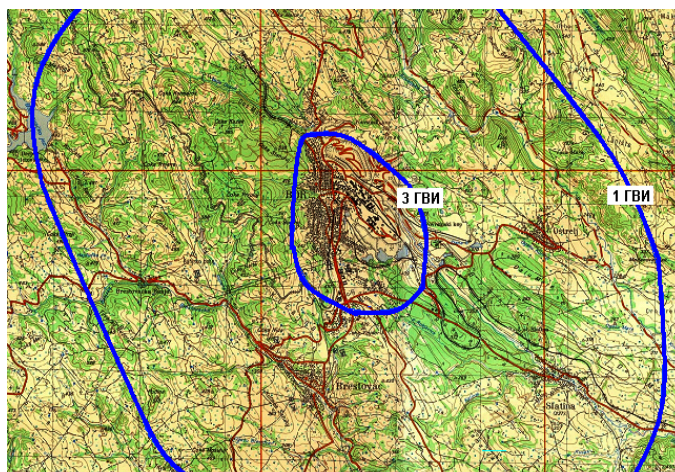
h_e = visina srednje linije dimne perjanice (m),

z_i = visina mešanja (m), $k \leq 4$.



Sl. 2. Grafički prikaz koncentracija sumpordioksida šireg gradskog područja Bora dobijen primenom TSCREEN modela

Na slikama 2 i 3 prikazana je koncentracija i hipsometrija sumpordioksida dobijena modeliranjem pomoću TSCREEN modela, pri čemu su korišćeni isti parametri izvora i ostali ulazni podaci kao u literaturi [1].



Sl. 3. Hipsometrija koncentracija sumpordioksida šireg gradskog područja Bora dobijena primenom TSCREEN modela. (razmera 1: 100000)

Na osnovu upoređivanja dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

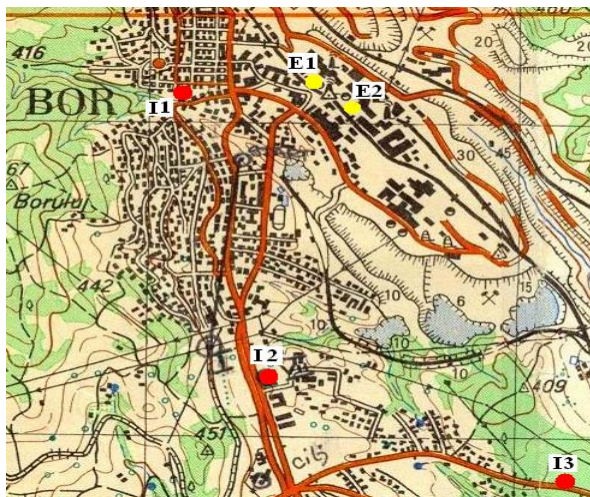
- domet zagađenja sumpor dioksidom do granice GVI iznosi do 15 kilometara,
- maksimalna zagađenja su na pravcima vetra sa najvećom čestinom i srednjom brzinom: pravac zapad, severozapad, i jugoistok,
- maksimalne koncentracije sumpor dioksida mogu se javiti pri minimalnim brzinama vetra, kada je stanje atmosfere u granicama između neutralnog i vrlo stabilnog (klase stabilnosti D – F),

Rezultati dobijeni primenom TSCREEN modela nisu primenljivi u slučaju kada je topografija terena složena, tako da se u tom slučaju, realnija predstava o rasprostiranju zagađujućih materija dobija primenom modela iz literature [1].

IZBOR MERNIH MESTA ZA KONTINUALNA MERENJA

Iz svega navedenog proizilazi potreba za kontinualnim praćenjem stanja kvaliteta vazduha u gradu, kako bi se održao kvalitet vazduha u zakonom propisanim granicama. Praćenje stanja kvaliteta vazduha na području Bora treba ostvariti tako što bi se na najvećim izvorima emisije zagađujućih materija instalirala oprema za automatsko merenje emisije sumpordioksida i prašine. U gradskoj sredini i okolini treba permanentno prati imisiju ovih zagađujućih materija, zajedno sa meteorološkim parametrima. S obzirom na visinu investicionih ulaganja u nabavku potrebne opreme za realizaciju ovakvog sistema, u literaturi [2] i [4] predložen je fazni pristup za ostvarivanje automatskog distribui-

ranog sistema monitoringa kvaliteta vazduha. Ako se ima u vidu modularnost ovakvih sistema, njihovo proširenje i dogradnja se podrazumevaju.



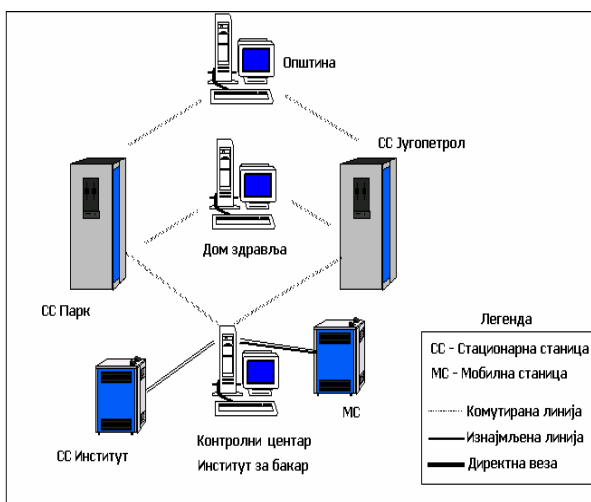
Sl. 4. Predložena mesta za merenje emisije i imisije sumpordioskida i prašine u Boru [4] (I1-Opština, I2-Institut za bakar, I3-Elektroistok)

Merna mesta, na kojima bi se vršila kontinualna merenja, prikazana su na slici 4. Ovakav raspored treba da obezbedi ravnomernu pokrivenost gradske teritorije automatskom mernom opremom. Usled nedostatka finansijskih sredstava realizovana je samo jedna automatska meteorološko-ekološka stanica sredinom 1997. godine zahvaljujući entuzijazmu i velikoj upornosti inženjera iz odeljenja za Industrijsku informatiku i odeljenja za kontrolu kvaliteta životne sredine Instituta za bakar (I2 na slici 4). Ova stanica je locirana u krugu Instituta za bakar i u operativnom radu je i danas.

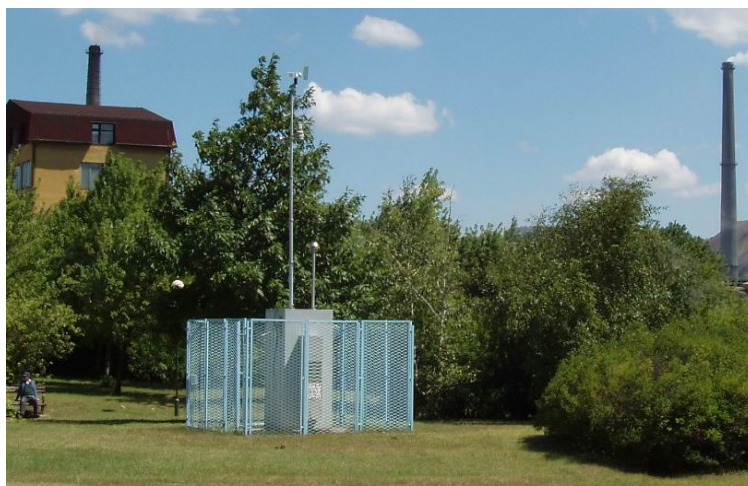
REALIZACIJA DISTRIBUIRANOG MONITORSKOG SISTEMA

Na osnovu pozitivnih iskustava u primeni automatske meteorološko-ekološke stanice [5], u više navrata pokretana je inicijativa za proširenje sistema automatskog monitoringa opremom za merenje koncentracije zagađujućih gasova (naročito sumpordioskida), i povećanje broja mernih mesta opremljenih automatskim analizatorima. U tom cilju urađeni su i odgovarajući idejni i glavni projekti [2,4] koji nisu realizovani usled loše finansijske situacije investitora (SO Bor i RTB Bor). Rad na formiranju distribuiranog sistema monitoringa kvaliteta vazduha u realnom vremenu koji je proistekao iz projekta UNEP-a (*Clean Up of Environmental Hotspots YUG 00-R71*) počeo je krajem 2002. godine. Projektom je predviđeno da UNEP bude isporučilac opreme, SO Bor vlasnik opreme, a Institut

za bakar Bor je preuzeo obavezu, upravljanja i održavanja sistema. Formiran je Stručni tim za monitoring od predstavnika iz Opštine Bor, Medicinskog centra i Instituta za bakar. Ovaj tim je imao zadatak da definiše način raspolaganja rezultatima rada sistema, definiše formu i sadržaj izveštaja o radu, i način njihove distribucije i prezentacije.



Sl. 5. Konfiguracija sistema za monitoring kvaliteta vazduha u Boru

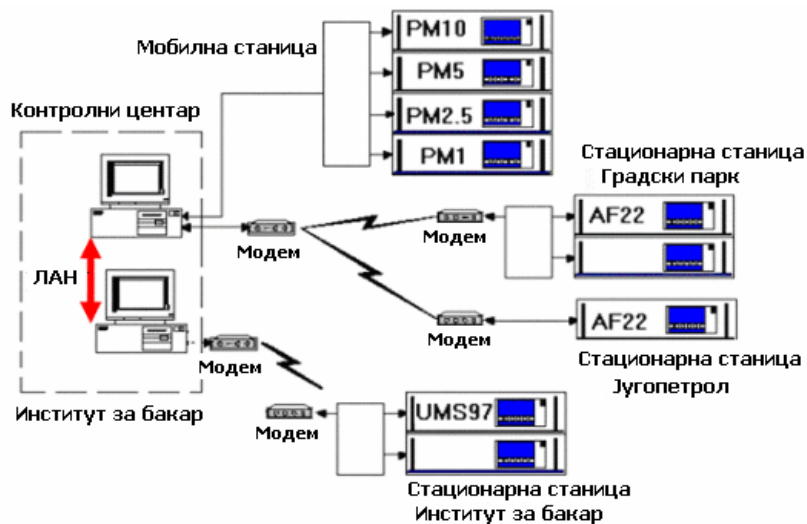


Sl. 6. Automatska merna stanica u gradskom parku

Pošto UNEP nije obezbedio svu opremu predviđenu projektom, iznuđeno je rešenje sa jednom stacionarnom stanicom (sa merenjem meteo parametara) u gradskom parku (I1) i drugom na stovarištu Jugopetrola (I3), slika 4. Zvanična primopredaja monitorskog sistema izvršena oktobra 2003. Nakon testiranja, i umeravanja uveden je u funkcionalan rad početkom 2004.

Konfiguracija automatskog monitorskog sistema za kontrolu kvaliteta vazduha i način njegovog rada svrstavaju ga u klasu distribuiranih nadzornih sistema. On, u osnovi, nije bio namenjen kontinualnoj (permanentnoj) izmeni podataka u okviru mreže, već njihovom povremenom preseljenju sa mernih stanica na nadređeni PC. Zbog toga je trebalo izvršiti određena prilagođenja, naročito u komunikacionom podsistemu. Sada se u Kontrolnom centru, situiranom u Institutu za rudarstvo i metalurgiju, uredno prikupljaju 15-minutni podaci sa fiksnih mernih stanica posredstvom komutiranih telefonskih veza. Merenje koncentracije lebdećih čestica (PM_{10}) vrši se na više lokacija korišćenjem mobilnog analizatora. Izbor ovih privremenih mernih mesta diktiran je planiranom aktivnošću proizvodnih pogona i meteorološkim predviđanjima. Rezultati merenja ove stanice povremeno se prebacuju na nadzorni računar u Kontrolnom centru direktnim povezivanjem njihovih komunikacijskih priključaka. Nadzorni računar postojeće automatske meteorološko-ekološke stanice u Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor povezan je u LAN mrežu sa računarom za nadzor stacionarnih analizatora za merenje koncentracije sumpordioksida (slika 7).

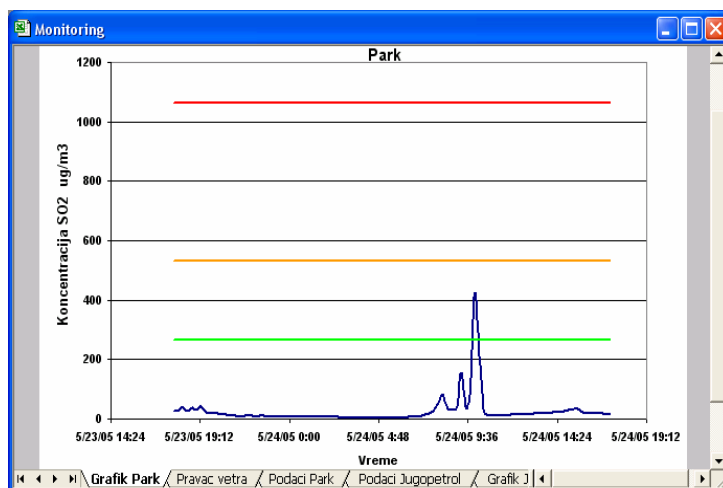
Na nadzornim računarima (radne stanice pod Windows XP operativnim sistemom - *klijenti*) instaliran je najelementarniji softver neophodan za prenos podataka i interakciju. Za interaktivan rad sa analizatorima sa udaljene lokacije (*remote*) koristi se program *Contact* koji pruža mogućnost zadavanja svih naredbi i pregleda rezultata merenja na istovetan način kao u lokalu (na samim analizatorima) Tekstualne datoteke u koje se upisuju rezultati merenja na RS ažuriraju se svakih 15 minuta novim slogovima (*append record*) koji imaju format prikazan u Tabeli 4 .



Sl. 7. Šema konfiguracije monitorskog sistema

Tabela 4. Format tekstualnih datoteka kreiranih programom WinLoad

Datum i vreme	Status	SO ₂	Brzina vetra	Prava c vetra	Temperatur a	Vlažnost vazduha	Vazdušni pritisak
		µg/m ³	m/s	deg	°C	%	mbar
12/5/2005 0:00	M	15	1,3	296	2,7	96,6	968,2
12/5/2005 0:15	M	16	1,4	215	2,5	96,8	968,1
12/5/2005 0:30	M	16	0,6	195	2,4	96,5	968,0
12/5/2005 0:45	M	16	0,6	206	2,2	96,4	968,2



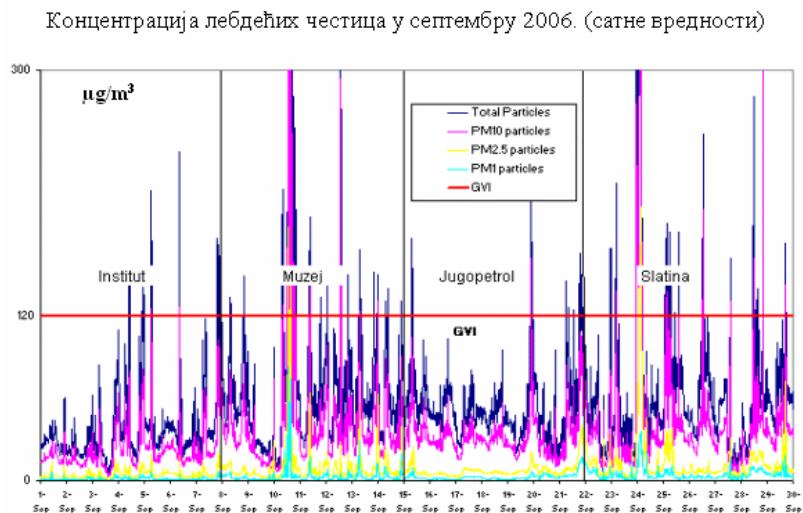
Sl. 8. Grafički prikaz koncentracije sumpordioksida u realnom vremenu

Na nadzornom računaru u Institutu, program *MeteoMon* prikazuje rezultate merenja u realnom vremenu (na 15 minuta) i sadrži procedure za podršku komunikacija i formiranje grafičkih i tabelarnih prikaza, slika 8.

Osim prikaza u realnom vremenu, ustanovljeni su nedeljni, mesečni, i kvartalni izveštaji. Rezultati sa mobilne stanice za praćenje čestičnog zagađenja prikazuju se samo kao mesečni i kvartalni izveštaji (tabela 5.). Nedeljni izveštaj o izmerenim koncentracijama sumpordioksida treba da sadrži grafičku prezentaciju usrednjenih petnaestominutnih vrednosti koncentracija, ružu vetrova za posmatrani period, kao i podatke o dnevnoj proizvodnji sumpordioksida u Topionici. Granične vrednosti nivoa zagađenja za 15-minutne usrednjene vrednosti koncentracija sumpordioksida preuzete su iz standarda propisanih za Veliku Britaniju (UK). Pored ovih podataka nedeljni izveštaj treba da sadrži i tabelu sa procentualnim iznosom prekoračenja graničnih vrednosti za sva merna mesta.

Tabela 5. Deo sadržaja mesečnog i kvartalnog izveštaja

Merno mesto	Olovo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Bakar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mangan ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Nikl (ng/m^3)	Arsen (ng/m^3)	Kadmijum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Živa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Institut 01.-08.09.	0,4	ø	ø	ø	0,0	0,012	ø
Muzej 08.-15.09.	0,2	ø	ø	ø	0,0	0,003	ø
Jugopetrol 15.-22.09.	0,2	ø	ø	ø	0,0	0,015	ø
Slatina 22.-30.09.	0,2	0,6	ø	ø	133	0,010	ø
GVI	1	-	1	2,5	2,5	0,010	1



Sl. 9. Izgled dela mesečnog izveštaja o koncentracijama lebdećih čestica

ZAKLJUČAK

Poređenje rezultata primenjenih matematičkih modela, i automatskog merenja, pokazuje zadovoljavajuću podudarnost rezultata.

Matematičko modeliranje i metodi simulacije koriste se kada ne postoji realna mogućnost ostvarenja kompletnih mernih sistema, ili kao pripremna faza za projektovanje automatskog monitoringa u realnom vremenu. U konkretnom slučaju obe ove uloge su bile zastupljene (prisutne).

Naravno da se novo rešenje, koje podrazumeva permanentno praćenje parametara relevantnih za ovu pojavu, pokazalo vrlo efikasnim u dokumentovanju aktuelnog stanja kvaliteta vazduha u životnoj sredini. Poseban konfor pruža u kreiranju izveštaja i analitičkom razmatranju. Njegovu dogradnju treba posmatrati u dva smera: horizontalno širenje dodavanjem novih mernih mesta i vertikalno, koje podrazumeva povezivanje sa novim lokalnim i udaljenim kontrolnim centrima i službama. Upravo su u toku akcije proširenja sistema novim merenjem u Brezoniku i povezivanjem Kontrolnog centra u Institutu sa Agencijom Ministarstva za zaštitu životne sredine.

Kada bi se najveći izvori emisije opremili automatskim mernim mestima i rezultati merenja prosleđivali u sistem monitoringa kvaliteta vazduha dobila bi se prilika i mogućnost za neposredni uticaja na tok proizvodnog procesa. Do tada merenje imisije u životnoj sredini će predstavljati posrednu kontrolu i služiće kao provera i potvrda poštovanja usvojenih standarda.

Literatura

1. Zaštita i unapređenje prirode i čovekove sredine na regionu Zaječar, Projekat, Tema1: Meteorološka istraživanja, Beograd, 1984.
2. Grupa autora, Sistem za praćenje i kontrolu emisija štetnih materija iz pogona RTB Bor, Glavni projekat, Institut za bakar, Bor 1998.
3. Nikitin V.S., Bitkolov N.Z. Provetravanje karerov , Nedra, Moskva, 1975.
4. Milivojević D., Milošević N., Tasić V., Monitorski sistem za kontrolu kvaliteta vazduha u Boru i okolini, projekat, Institut za bakar, Bor, 2002.
5. Tasić V., Milivojević D., Radojković M., Jojić G., Lalović S.: Računarska mreža za praćenje meteoroloških i ekoloških parametara u realnom vremenu, Simpozijum YUINFO'98, Zbornik radova, strana 712-714. Kopaonik, 1998.

UDC: 551(045)=861

**GEOLOŠKA ISTRAŽIVANJA U KOMPLEKSU
„CEROVO – CEMENTACIJA“**

**GEOLOGICAL INVESTIGATION
IN THE CEROVO – CEMENTACIJA**

V. Ljubojev, M. Bugarin, S. Krstić
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

Ležište „Cerovo - Cementacija“ nalazi se u severnom delu hidrotermalno izmenjene zone „Mali Krivelj-Cerovo“. Prva geološka istraživanja ležišta obavljena su šesdesetih godina prošlog veka.

U radu su prikazana geološka istraživanja, kompleksa „Cerovo- Cementacija“ u poslednjih trideset godina.

Ključne reči: ležište bakra, geološke karakteristike, geološka istraživanja, površinski kop.

Abstract

The „Cerovo - Cementacija“ deposit is located in the north hydrothermal altered zone „Mali Krivelj- Cerovo“. The first geological investigation was carried out in 1960.

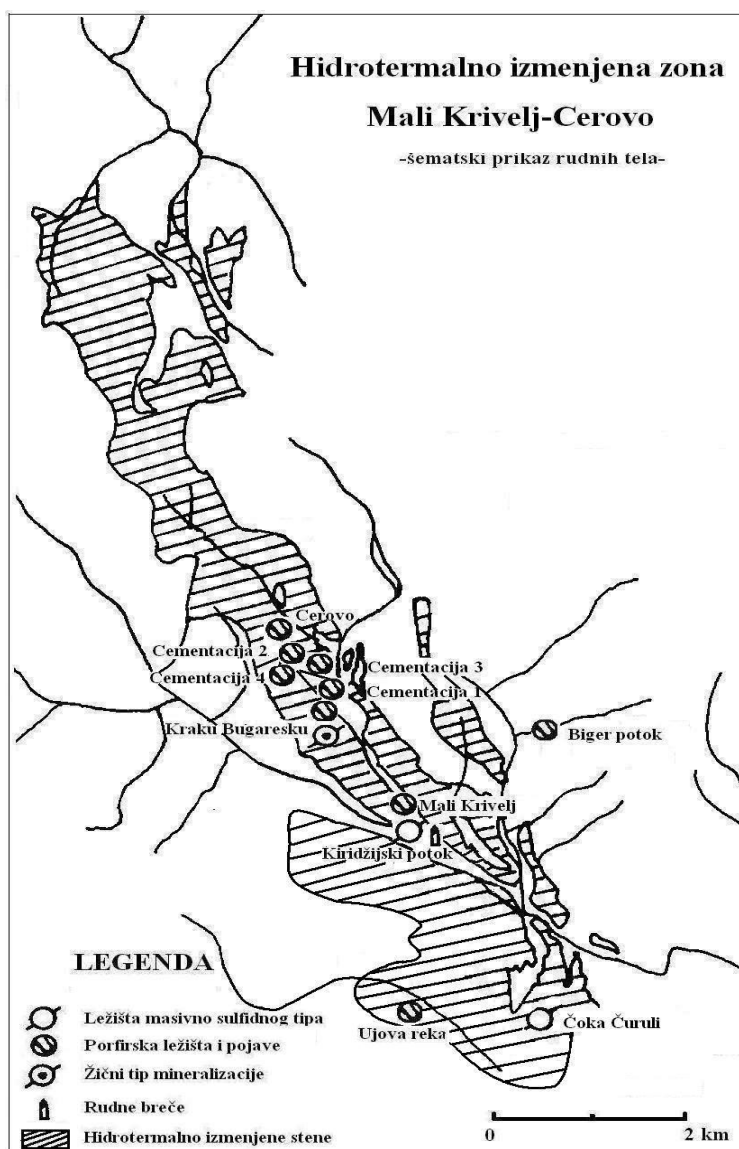
This work presens the results of geological investigation in the complex „Cerovo - Cementacija“ for last 30 year.

Key words: copper deposit, geological characteristics, geological investigation, open pit.

UVOD

Rudno polje „Mali Krivelj – Cerovo“ nalazi se oko 10 km severozapadno od Bora, u slivu Kriveljske reke. Ovo rudno polje je genetski veoma interesantan prostor na kome je pronađen veliki broj različitih genetskih tipova ležišta, od kojih su neka i ekonomski interesantna. Zbog toga je rudno polje „Mali Krivelj – Cerovo“ istraživano uz primenu različitih metodoloških postupaka. U njegovom severnom delu nalazi se nekoliko ležišta bakra, (slika 1), koja su u literaturi poznata kao „Cerovo - Cementacija kompleks“, to su:

- ležište „Cerovo“,
- „Kraku Bugaresku“ (žica),
- „Kraku Bugaresku“–sever;

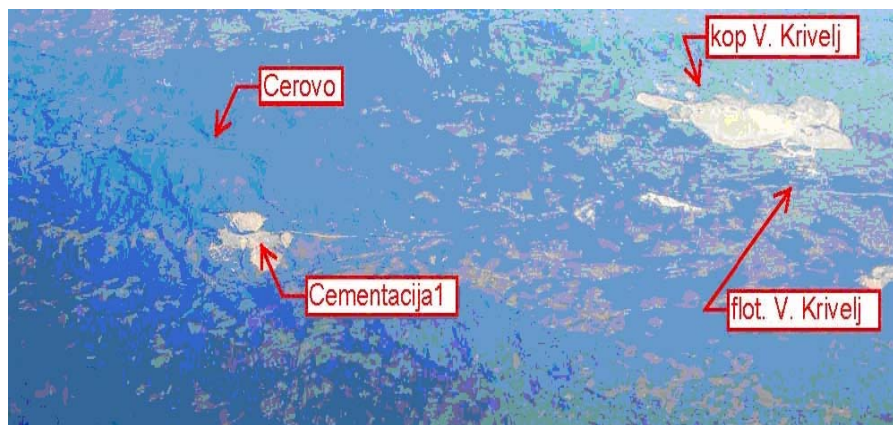


Sl. 1. Šematski prikaz rudnih tela u rudnom polju „Mali Krivelj - Cerovo“

„Cementacija - Kraku Bugaresku“, gde su u okviru jednog ležišta okonturena 4 rudna tela koja predstavljaju delove jednog ležišta koje je erozija naknadno razdvojila;

„Balačonja“, lokalitet, i

„Biger potok“, lokalitet.



Sl. 2. Panoramski snimak prostora Cerovo – Veliki Krivelj u martu 2007. godine.

GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ŠIREG PODRUČJA „CEROVO-CEMENTACIJA KOMPLEKS“

Šire područje je deo Timočkog magmatskog kompleksa (TMK), u kome, pored gornjokrednih vulkanogeno-sedimentnih tvorevina, učestvuju i stene skoro svih geoloških doba i perioda, i to: proterozoika, paleozoika, mezozoika i kenozoika.

U ovom delu TMK-a uglavnom je razvijen vulkanizam prve faze, u kojoj su česte rudne pojave i ležišta.

Geneza ležišta bakra “Cerovo” nije detaljnije proučavana. Sličnost sa poznatim ležištima bakra “Veliki Krivelj” i “Majdanpek”, ukazuje da ono pripada grupi porfirskih ležišta (po Jankoviću, 1981).

Hidrotermalno izmenjene i orudnjene stene

Hidrotermalno izmenjene i orudnjene stene zauzimaju znatno prostranstvo i kontinuirano se pružaju od Čoka Čuruli na jugu, preko Malog Krivelja i Cerova do Kulmea Pogari na severu. Dužina ove zone iznosi nešto više od 10 km, dok je prosečne širine oko 1-2 km i predstavlja jednu od najvećih zona hidrotermalno promenjenih i mineralizovanih stena u TMK.

Proces nastajanja vulkanita i vulkanoklastita pratile su intezivne hidrotermalne izmene, uz mineralizaciju okolnih stena. Hidrotermalne promene se ogledaju u intezivnoj kaolinizaciji i piritizaciji, koje često prati silifikacija, uz neznatne pojave limonitizacije i hloritizacije. Intezitet hloritizacije se sa dubinom povećava. Mineralizacija se javlja u delovima izrazite kaolinizacije i silifi-

kacije i često je vezana za pojave kvarcnih, tj. kvarcno-sulfidnih žica. Osim vulkanita i vulkanoklastita izmenjene su i druge gornjokredne stene. Tako su stene sedimentne serije pretvorene delom u kornite i skarnove.

PRIMENJENA METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Geološka istraživanja u kompleksu „Cementacija“ (severni deo slike 1) odvijala su se pre i posle drugog svetskog rata. Pedesetih godina prošlog veka započeta su geofizička i geohemijska ispitivanja, kao i sistematsko geološko kartiranje rudnog polja. Od 1965. godine vršena su intenzivna geološka istraživanja.

GEOLOŠKA ISTRAŽIVANJA

Kraku Bugaresku (žica)

Žično rudno telo „Kraku Bugaresku“ se nalazi u neposrednoj blizini škole u selu Mali Krivelj. Istraživanja na ovom rudnom telu su izvedena sistemom rudarskih istražnih radova (istražni hodnici) i istražnim bušenjem, u periodu od 1938-1957. godine, kao i u toku 1997/98. godine. Mineralizaciju čini više tankih žica debljine do 0,5 m, smeštenih u razlomnoj zoni širine 10–15 m. Jamskim istražnim radovima (potkop) mineralizacija je praćena oko 800 m, dok je po padu (oko 100 m) istraživana istražnim bušenjem iz jame i sa površine.

Kraku Bugaresku – sever

Na grebenu Kraku Bugaresku, oko 50 m južnije od ležišta „Cementacija-Kraku Bugaresku“, nalazi se rudno telo „Kraku Bugaresku-sever“, masivno-sulfidnog tipa. Formirano je u tektonskoj zoni, na kontaktu vulkanoklastita i brečiziranih i hidrotermalno izmenjenih vulkanita andezitskog sastava. Rudno telo je istraženo sistemom istražnih bušotina sa površine terena, po mreži 50×50 m, u periodu od 1978. do kraja 1979. godine.

Ležište „Cerovo“

Ležište „Cerovo“ nalazi se na udaljenosti od oko 13 km, vazдушnom linijom, od grada Bora. U proteklom periodu istraživanja, severozapadni deo ležišta „Cerovo“ tretiran je kao „Cerovo-primarno“, a njegov jugoistočni deo kao „Cerovo-Drenova“. Pošto su ova dva lokaliteta u jedinstvenoj konturi graničnog sadržaja 0,1% bakra, prilikom izrade Elaborata, navedeni prostori su objedinjeni u jedinstveno ležište pod nazivom „Cerovo“.

Ležište bakra „Cerovo“ pripada porfirskim ležištima velikih razmera, koja

su formirana oko i iznad intruziva porfirne strukture, a karakteriše se štokverno-impregnacionim varijetetom rude i zonalnim rasporedom hidrotermalnih alteracija. Ležište „Cerovo“ je smešteno unutar hidrotermalno izmenjene i mineralizovane zone pravca pružanja SZ-JI. Rudonosni prostor dug je oko 6 km. Ležište je sistematski istraživano istražnim bušotinama dubine između 500 i 900 m, pri čemu je istraženo i okontureno porfirsko ležište „Cerovo“. Nabušeno je 1965. godine bušotinama (B-1 i B-7), koje su bile prospekcijskog karaktera. Od 1976 – 1978. godine traje period najintenzivnijeg bušenja u sklopu osnovnih i detaljnih geoloških istraživanja. Kasniji radovi (posle 1978) bili su manjeg obima, a izvođeni su sa ciljem doistraživanja pojedinih delova ležišta. Tokom 1995-1996. godine, sa 13 bušotina, istraživan je krajnji jugoistočni deo ležišta, na lokalnosti Drenova. Od 1965. do 1996. godine izbušene su ukupno 73 bušotine, sa oko 34.670 m.

„Cementacija - Kraku Bugaresku“

Iznad siromašne porfirne mineralizacije na lokalnosti Kraku Bugaresku, SZ od Malog Krivelja, obrazovano je ležište sekundarnog sulfidnog obogaćenja, „Cementacija – Kraku Bugaresku“. U okviru ležišta „Cementacija – Kraku Bugaresku“, okonturena su 4 rudna tela, koja predstavljaju delove jednog ležišta, naknadno razdvojena erozijom.

Rudno telo *Cementacija 1 – Kraku Bugaresku* je istraživano u periodu od 1980. do 1991. godine. Ukupno je izbušeno 150 bušotina, odnosno 34.265,0 m bušenja.

Rudno telo *Cementacija 2 – Kraku Bugaresku* nalazi se severozapadno od rudnog tela „Cementacija 1“, na oko 700 m. Istraženo je vertikalnim istražnim bušotinama po mreži 50×50 m i 70×70 m, u dva navrata, u toku 1991. i 1992. godine, kao i 1999-2000. godine.

Rudno telo *Cementacija 3 – Kraku Bugaresku* nalazi se između rudnih tela „Cementacija 1“ i „Cementacija 2“. Istraženo je vertikalnim istražnim bušotinama po mreži 50×50 m tokom 1999-2000. godine. Izbušeno je ukupno 36 bušotina, odnosno 3.713,40 m.

Rudno telo *Cementacija 4 – Kraku Bugaresku* nalazi se u južnom obodnom delu rudnog tela „Cementacija 2“, i predstavlja nastavak ovog rudnog tela ka jugu. Istraživanje rudnog tela izvođeno je sistemom vertikalnih istražnih bušotina, po mreži 50×50 m. Istraživanja su izvedena tokom 1999-2000. godine. Izbušeno je ukupno 32 bušotine, odnosno 3.696,50 m.

Balačonja

Balačonja se nalazi na području između izvorišnog dela Božine reke i potoka Balačonje od ležišta Cerovo na oko 2 km. Na površini od oko 2 km², okontureni su hidrotermalno izmenjeni i piritisani hornblenda-biotitski andeziti timocitske asocijacije, u kojima je konstatovan porfirski tip mineralizacije bakra. Intezitet hidrotermalnih izmena je promenljiv i dobrim delom maskiran descentnim izmenama. Od hidrotermalnih izmena prisutne su kaolinizacija, hloritizacija, sericitizacija i silifikacija. Posle otkrivanja porfirske mineralizacije, obavljeno je intezivno istraživanje u pravcu SZ i za samo godinu dana izbušeno 13 bušotina dužine od 5.676,30 m.

Biger potok

Lokalitet Biger potok je po mnogo čemu specifičan. Nalazi se istočno od hidrotermalno izmenjene zone „Mali Krivelj – Cerovo“, unutar serije krednih sedimenata. Istraživanja su sprovedena sistemom istražnog bušenja sa površine terena, u toku šesdesetih godina prošlog veka. Stepenn istraženosti je nizak, s obzirom na mali obim istražnih radova.

REZULTATI GEOLOŠKIH ISTRAŽIVANJA

Geološka isstraživanja (geofizička, geohemijska istražno bušenje) dala su pozitivne rezultate u kompleksu „Cementacija“.

„Kraku Bugaresku“ (žica)

Na lokalitetu „Kraku Bugaresku“ utvrđeno je da rudna žica dostiže dubinu oko 100 m. Mineralna parageneza se sastoji od: pirita, halkozina i kovelina, pri čemu sadržaji bakra variraju od 0,4 do 1,2%.

„Kraku Bugaresku – sever“

Proračunate rudne rezerve iznose: 1.660.000 t rude sa: 0,64% Cu; 16,84% S; 0,64 g/t Au i 2,28 g/t Ag. Glavni sulfidni mineral je pirit, dok se kao najzastupljeniji mineral bakra javlja enargit, podređeno bornit, halkopirit, halkozin i kovelin.

Ležište „Cerovo“

Prvi proračun rezervi u ležištu „Cerovo“ izvršen je 1978. godine. Ovim proračunom utvrđene su količine od 238.141.000 t rude, 878.478 t bakra, 195.188 kg srebra i 17.469 kg zlata.

Elaborat o rezervama ležišta bakra „Cerovo" (stanje 31.12.2006.) urađen je u prvoj polovini 2007. godine.

„Cementacija - Kraku Bugaresku“

U okviru ležišta „Cementacija – Kraku Bugaresku“, okonturena su 4 rudna tela, koja predstavljaju delove jednog ležišta, naknadno razdvojena erozijom.

„Cementacija 1 – Kraku Bugaresku“

Po završenom istraživanju urađen je „Elaborat o rudnim rezervama“ 1991. godine i overene su rezerve od 20.100.000 t vlažne rude, sa 0,682% Cu; 2,58% S; 0,07 g/t Au i 1,5 g/t Ag. U rudnom telu je 1992. godine započeta eksploatacija rude bakra površinskim kopom. Eksploatacijom rude, od 1992. do 2002. godine, otkopano je 20.850.000 t rude sa 0,630% Cu, odnosno sa ukupno 133.000 t Cu, te 21.000.000 t jalovine, i prerađeno je 19.940.000 t rude sa 0,611% Cu, odnosno, dobijeno je 121.865 t Cu u koncentratu.

Na površinskom kopu „Cementacija 1 – Kraku Bugaresku“ eksploatacija je završena krajem 2002. godine.

„Cementacija 2 – Kraku Bugaresku“

Nakon geoloških istraživanja urađen je „Elaborat o rudnim rezervama“ i overene su rudne rezerve. One iznose: 19.000.000 t vlažne rude sa 0,365% Cu; 3,04% S; 0,08 g/t Au i 1,10 g/t Ag.

„Cementacija 3 – Kraku Bugaresku“

Preliminarni proračun rudnih rezervi za oba tipa rude bakra urađen je posle završenih geoloških istraživanja. i proračunato je oko 7.500.000 t rude sa oko 0,34% Cu; 0,11 g/t Au i 1,81 g/t Ag.

„Cementacija 4 – Kraku Bugaresku“

Preliminarne rudne rezerve iznose oko 4.500.000 t vlažne rude sa oko 0,35% Cu.

Izrada Elaborata o rudnim rezervama ležišta bakra „Cementacija – Kraku Bugaresku“ je u toku.

Balačonja

Geološka istraživanja lokaliteta Balačonja dala su negativne rezultate.

Biger potok

Rezultati istraživanja ukazali su na prisustvo siromašne porfirske rude bakra. Rezultati istraživanja ukazuju da treba nastaviti istraživanja na ovom lokalitetu, jer su konstatovani pojedinačni duži intervali u istražnim bušotinama sa sadržajem do 0,28% Cu, ali i sa povišenim sadržajima srebra (preko 200 g/t Ag).

Literatura

1. Cocić S., Jelenković R., Živković P., 2002: Vodič za ekskurzije - Excursion guide - Simpozijum Bor 100 godina, Bor.
2. Janković S., 1981: Ležišta mineralnih sirovina – Geneza rudnih ležišta - Rudarskogeološki fakultet, Beograd, 529 s.
3. Janković S., Milovanović D., 1985: Ekonomska geologija i osnovi ekonomike mineralnih sirovina - Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 403s.
4. Krstić S., Sinteza geoloških istraživanja bakra, zlata i srebra u Timočkom magmatskom kompleksu – 2002, Zavod za geologiju, Bor, 80-135s.

UDC: 661.85:541.135(045)=861

**BIOHIDROMETALURŠKI POSTUPAK DOBIJANJA BAKRA IZ
OTPADNIH RASTVORA POGONA ELEKTROLIZE**

**BIOHYDROMETALLURGICAL PROCESS OF COPPER PRODUCING
FROM TANKHOUSE WASTE SOLUTION**

V. Conić, V. Gardić, Ž. Gojković
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

Cilj istraživanja je dobijanje bakra iz otpadnih rastvora pogona elektrolize (rafinacije, zlatare, regeneracije i bakarnog praha) primenom sledećih postupaka: taloženje bakra u obliku bakar(II)-sulfida, bioluženje bakra uz pomoć mezofilnih bakterija. Hemijskim postupkom je dobijen CuS mulj, granulacije -1 μ m, sa sadržajem bakra 62%. Bioluženjem sulfidnog mulja u trajanju od 28 dana, dobijen je lužni rastvor sa sadržajem bakra 15,25 g/l i iskorišćenjem bakra 92,12%.

Proizvedeni biolužni rastvor dalje se može tretirati postupcima solventne ekstrakcije i elektrolizom bakra.

Ključne reči: *rastvori elektrolize, bioluženje, Tiobacillus Ferooxidans i Tiobacillus Tiooxidans*

Abstract

The aim of this work was investigation copper production from metallurgical effluent streams (tank house, doree plant, copper sulphate plant and copper powder plant) using following steps: copper precipitation in the copper (II) sulphide, copper bioleaching using mesophilic bacteria. CuS slime was produced by chemical precipitation with hydrogen sulphide, granulation below 1 μ m, with copper content 62%. Results of bioleaching of sulphide slime during the period of 28 days are: leaching solution with copper content 15,25 g/l and copper recovery of 92,12%.

Produced bioleaching solution could be further processed by solvent extraction and electrowining.

Key words: *tank house solutions, bioleaching, Tiobacillus Ferooxidans i Tiobacillus Tiooxidans*

UVOD

Svake godine, a u zavisnosti od proizvodnje bakra, određena količina bakra se gubi putem otpadnih rastvora iz pogona elektrolize (rafinacije, zlatare, regeneracije i bakarnog praha).

U tabeli 1 dati su gubici bakra sa rastvorima u navedenim godinama pri određenoj produktivnosti pogona elektrolize.

Tabela 1. Gubitak bakra sa otpadnim vodama u zavisnosti od proizvodnje katodnog bakra elektrolize

Godina	2001	2002	2003	2004	2005
Proizvodnja katodnog bakra (t)	32.364	35.896	14.029	11.997	31.283
Gubitak bakra sa otpadnim vodama (t)	56,658	64,939	56,281	44,220	76,295

Sadržaj bakra i ostalih elemenata u rastvorima pogona regeneracije prikazan je u tabeli 2.

Tabela 2. Sadržaj elemenata u otpadnim rastvorima pogona elektrolize

Oznaka uzorka Element	Elektroliza	Zlatara	Regeneracija	Analitička metoda
g/dm ³ Cu	3,37	3,07	17,02	EG
g/dm ³ Fe	0,039	0,089	0,37	AAS
g/dm ³ Ni	0,061	0,020	2,56	"
g/dm ³ As	0,015	0,069	0,49	ICP-AES
g/dm ³ Pb	0,0027	0,0048	0,0030	AAS
g/dm ³ Sb	0,003	0,002	0,084	ICP-AES
g/dm ³ Ag	<0,0001	<0,0001	<0,0001	AAS
g/dm ³ Au	<0,0001	<0,0001	<0,0001	"
g/dm ³ H ₂ SO ₄	10,48	25,16	352,25	VT

Jasno je da postoje opravdani razlozi za istraživanja u smislu minimiziranja gubitaka bakra, tj. iznalaženja tehnološkog rešenja za regeneraciju bakra iz osiromašenih otpadnih voda pogona Elektrolize.

EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Eksperimentalna istraživanja na laboratorijskom nivou podrazumevala su tretman otpadnih voda iz regeneracije u prvom stepenu sa ciljem kvantitativnog taloženja bakra u obliku bakar (II)-sulfida. Svaki postupak tretmana praćen je analitičkom kontrolom dobijenih produkata. U prvom stepenu tretmana dobijene su:

- korisna čvrsta faza sa određenim sadržajem bakra,
- tečna faza, odbakreni rastvor.

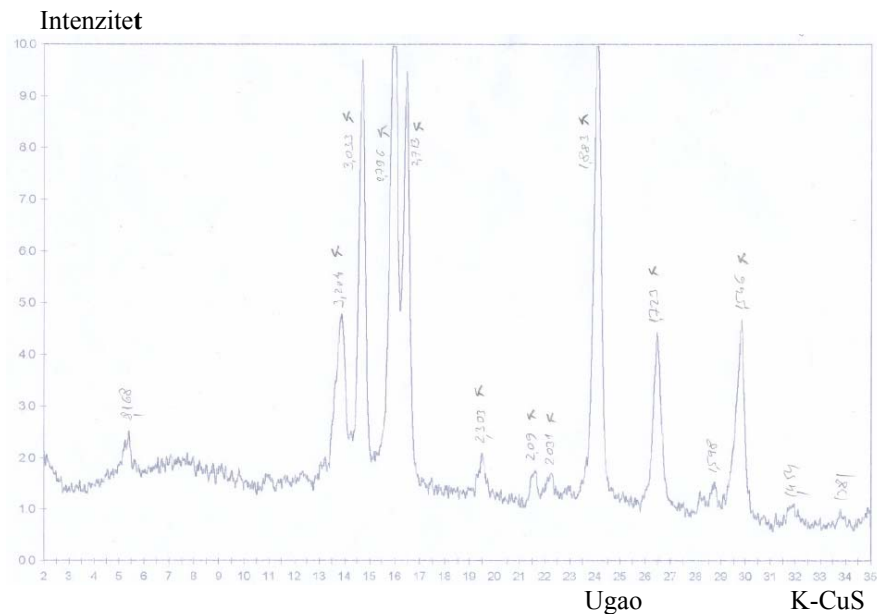
Granulacija proizvedenog bakar-sulfidnog taloga bila je ispod 1 μ i podvrgnuta je hemijskoj i mineraloškoj analizi. Rezultati hemijske analize

prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3. *Hemijska analiza čvrste faze*

Element	Cu	S _{ukupni}	Fe	Ni	Pb	Zn	Ca	Mg
Sadržaj (%)	62	14,01	0,18	0,02	0,022	0,013	0,033	0,019

Mineraloška analiza nije mogla da se uradi zbog mikronskih dimenzija bakar-sulfidnog taloga. Zbog toga je uzorak podvrgnut reno-difrakcionoj analizi čiji su rezultati prikazani na slici 1.



Sl. 1. *Rezultati reno-difrakcione analize*

Rezultat reno-difrakcione analize pokazali su da koncentrat sadrži najveći procenat kovelina.

Rezultat hemijske analiza odbakrenog rastvora prikazan je u tabeli 4, a cilj je bio da se odrede eventualni gubici bakra putem otpadnih voda nakon procesa taloženja.

Tabela 4. Hemijska analiza tečne faze nakon taloženja CuS

Element	Oznaka uzorka	Sastav tečne faze	Analitička metoda
g/dm ³ Cu		6,7	EG
g/dm ³ Fe		0,29	AAS
g/dm ³ Ni		1,47	"
g/dm ³ As		0,45	ICP-AES
g/dm ³ Pb		0,0025	AAS
g/dm ³ Sb		0,072	AAS
g/dm ³ H ₂ SO ₄		238,73	VT
g/ dm ³ Zn		0,031	AAS

Dobijena čvrsta faza u drugom stupanju tretmana podvrgava se procesu bioluženja. Za sam proces bioluženja bilo je neophodna pulpa sa 8% (w/w) čvrste faze, kojoj je dodata propisana količina nutrient - rastvora (9K), neophodnog za rad i rast bakterija koje su subjekti bioluženja. Za podešavanje potrebne zapremine pulpe, a radi postizanja određene gustine, korišćena je destilovana voda, dok je za podešavanje optimalne pH vrednosti sredine od 1,6 do 1,7 korišćena sumporna kiselina. Bakterije koje su primenjivane u procesu bioluženja su tipa *Tiobacillus Ferrooxidans* i *Tiobacillus Tiooxidans*. Optimalna temperatura za njihov rad i razvoj je 32°C i ova temperatura je održavana tokom celog procesa bioluženja grejanjem rastvora. U bioreaktor je uvedena određena količina kiseonika i ugljen-dioksida uz pomoć kompresora.

Uvođenje ove dve komponente je neophodno za normalnu aktivnost bakterija, čak se (po nekim autorima) količinom unetog kiseonika i ugljen-dioksida može uticati na povećanje efikasnosti procesa bioluženja.

Radi postizanja veće efikasnosti bioluženja (održavanje konstantne temperature u svim delovima bioreaktora, ravnomerna distribucija kiseonika i ugljen-dioksida, održavanje konstantne gustine pulpe) neophodno je mešanje pulpe, što je postignuto upotrebom magnetne mešalice.

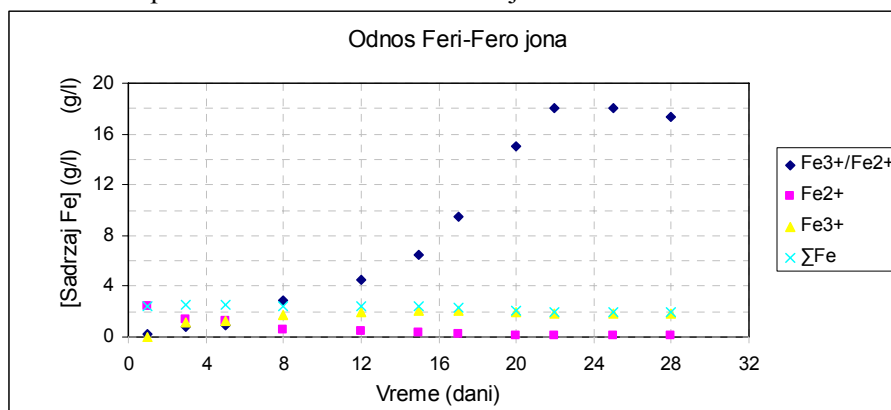
REZULTATI I DISKUSIJA

Tokom trajanja eksperimenta praćena je promena koncentracije Fe²⁺ i Fe³⁺ jona, a proračunat je i njihov odnos. Rezultati su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Promena koncentracije Fe^{2+} , Fe^{3+} i odnosa Fe^{2+}/Fe^{3+} jona sa vremenom

	1	3	5	8	12	15	17	20	22	25	28
ΣFe	2,4	2,54	2,54	2,4	2,4	2,4	2,3	2,1	2	2	1,8
Fe^{2+}	2,4	1,38	1,28	1,16	1	0,2	0,15	0,11	0,1	0,11	0,1
Fe^{3+}	0	1,16	1,26	1,24	1,4	2,2	2,1	1,99	1,9	1,99	1,7
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,2	0,84	0,98	1,06	1,4	11	14,3	18,09	19	18,09	17

Grafički prikaz rezultata iz tabele 6 dat je na slici 2.

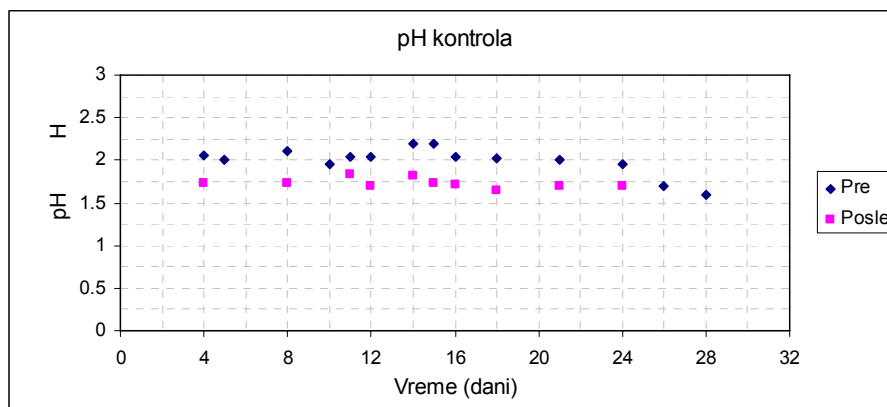


Sl. 2. Promena koncentracije Fe^{2+} , Fe^{3+} jona i odnosa Fe^{3+}/Fe^{2+} sa vremenom

Promena pH vrednosti tokom eksperimenta pre i nakon korekcije sumpornom kiselinom prikazani su u tabeli 6 i grafički na slici 3.

Tabela 6. Promena pH vrednosti tokom eksperimenta pre i nakon korekcije

Dani		4	5	8	10	11	12	14	15	16	18	21	24	26	28
pH	Pre	2,06	2,00	2,10	1,96	2,04	2,04	2,20	2,20	2,04	2,02	2,00	1,95	1,70	1,60
	Posle	1,73		1,74		1,84	1,7	1,82	1,73	1,71	1,64	1,70	1,70		

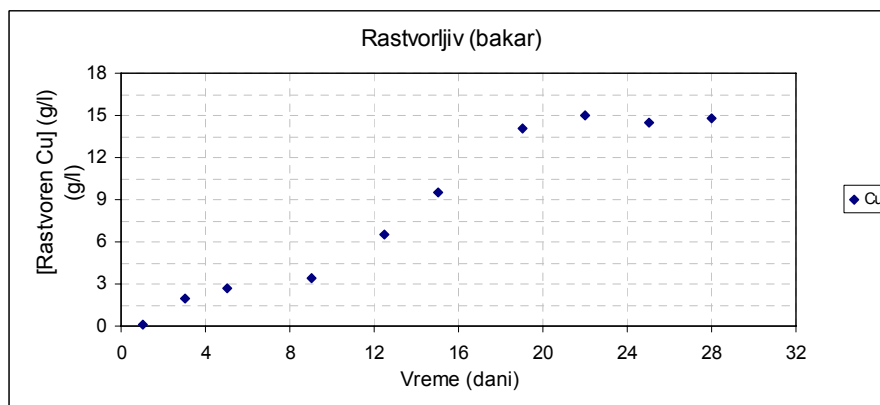


SI. 3. Promena pH vrednosti sa vremenom pre i posle korekcije sumpornom kiselinom

Promena koncentracije bakra u lužnom rastvoru sa vremenom prikazana je u tabeli 7 i grafički, na slici 4.

Tabela 7. Promena koncentracije bakra u lužnom rastvoru sa vremenom

Vreme (dani)	1	3	5	9	15	19	22	24
Cu (g/l)	0,00	1,96	2,64	3,45	9,50	14,10	15,00	15,25

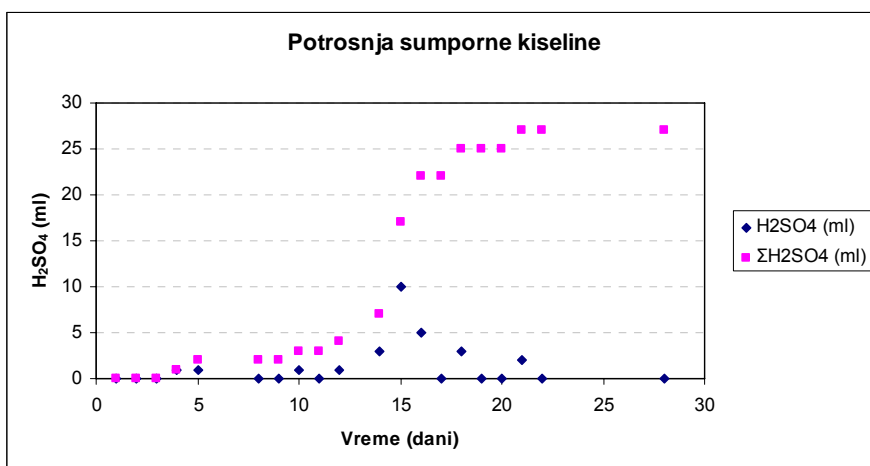


SI. 4. Promena koncentracije bakra u lužnom rastvoru sa vremenom

Potrošnja sumporene kiseline tokom procesa bioluženja i ukupna potrošnja dati su u tabeli 8 i grafički, na slici 5.

Tabela 8. *Potrošnja sumporene kiseline tokom procesa bioluženja i ukupna potrošnja*

vreme (dani)	1	2	3	4	5	8	9	10	11	12	14	15	16	17	18	19	20	21	22
H ₂ SO ₄ (ml)	0	0	0	1	1	0	0	1	0	1	3	10	5	0	3	0	0	2	0
ΣH ₂ SO ₄ (ml)	0	0	0	1	2	2	2	3	3	4	7	17	22	22	25	25	25	27	27


Sl. 5. *Potrošnja sumporene kiseline tokom procesa bioluženja i ukupna potrošnja*

Nakon 28 dana, koliko je tajao proces bioluženja, procenat izluženja bakra je 92,12%.

Hemijska analiza lužnog rastvora i čvrstog ostatka posle luženja prikazana je u tabeli 9.

Tabela 9. *Hemijska analiza lužnog rastvora i čvrstog ostatka nakon luženja*

Element	Oznaka uzorka	Sastav tečne faze g/dm ³	Sastav tečne faze %	Analitička metoda
Cu		13,34	10,86	EG
Ni		0,005		AAS
As		0,028		ICP-AES
Pb		0,0015		AAS
Sb		0,003		ICP-AAS
Zn		0,0025		AAS
Fe ²⁺		0,67		VT
Fe ³⁺		0,61		VT
pH		2,46		pH-metar

Iz tabele 5 i sa slike 2 može se zaključiti da posle 15 dana bioluženja dolazi do naglog porasta koncentracije Fe^{3+} jona, što se poklapa sa momentom naglog porasta koncentracije bakra u lužnom rastvoru. To ukazuje na povezanost efikasnosti procesa bioluženja sa prisustvom i koncentracijom Fe^{3+} jona. Dobijeni rezultati poklapaju se sa objavljenim rezultatima drugih istraživača iz ove oblasti [1, 2, 3].

ZAKLJUČAK

U ovom radu pokazano je da se biohemijским luženjem bakarnog koncentrata, u čiji sastav ulazi 96% kovelina (sintetički dobijen iz otpadnih rastvora regeneracije) može uspešno izlužiti bakar sa 92,12% efikasnosti procesa za vreme od 28 dana. Neophodno je nastaviti sa laboratorijskim ispitivanjima u cilju povećanja efikasnosti procesa i povećanja brzine rastvaranja bakra.

Literatura

1. V. Cvetkovski, S. Stanković, K. Pavlović, M. Šteharik, Enrichment of *Mesophilic Acidophiles* from The Underground Copper Mine Bor, 36th IOC on Mining and Metallurgy, (2004), 430.
2. V. Cvetkovski, S. Stanković, A. Golob, M. Vuković, Bioleaching of The Tilva Ros Concentrate, Rudarski Radovi 1 (2005), 87.
3. E Zhou, Jiankang Wen, Renman Ruan, Dianzuo Wang, Process Enhancement of Bioleaching of Covellite Concentrate through Modification of Solution Potential, Advanced Materials Research Vols. 20-21 (2007) pp 152-155.

UDC: 543.068:669.3:622.765(045)=861

**ANALIZA REZULTATA HEMIJSKE KONTROLE KVALITETA
UVOZNOG KONCENTRATA BAKRA**

**ANALYSIS OF CHEMICAL QUALITY CONTROL RESULTS OF
IMPORTED COPPER CONCENTRATE**

N. Petrović¹, B. Anđelić¹, C. Ristić²

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, ²Marketing RTB- Bor

Izvod

Kvalitet uvoznog koncentrata bakra koji se prerađuje u Boru, kontroliše se na sadržaj bakra, srebra i zlata. Analitičke metode koje se koriste su: elektrogravimetrija, za određivanje Cu, i kupelacija, za određivanje Ag i Au. U radu su prikazani rezultati analize naše laboratorije, Instituta za rudarstvo i metalurgiju (IRM), rezultati inostrane laboratorije i, u slučaju neslaganja, arbitražni rezultati. Tačno su definisane dozvoljene razlike dve laboratorije. Navedene su smetnje prilikom analize različitih vrsta koncentrata bakra i pokušaj da se one uklone.

Metodom slučajnog izbora urađena je uporedna analiza ekološkog uzorka na sadržaj štetnih elemenata: arsena, selena, antimona, žive, olova, cinka, kadmijuma, nikla. Rezultati naših ispitivanja i kuće Alex Stewart, pokazuju dobro slaganje.

Ključne reči: koncentrat bakra, analiza Cu, Ag i Au, arbitraža, ekologija

Abstract

Quality control of imported copper concentrate, processed in Bor, is carried out on copper, silver and gold content. The used analytical methods are: electrogravimetry for Cu determination and cupellation for Ag and Au determination. This work presents the analysis results of our laboratory in Copper Institute Bor, the results of foreign partner and the arbitrary results in a case of disagreement. The differences between two laboratories are exactly defined. The obstacles in analyzing various types of copper concentrate are given as well an attempt for their overcoming.

By the use of a random selection method, a comparative analysis was carried out on content of harmful elements: arsenium, selenium, antimony, mercury, lead, zinc, cadmium and nickel. The results of our analyses and Alex Stewart firm are in good concordance.

Key words: copper concentrate, Cu, Ag and Au analysis, arbitration, ecology

UVOD

Posle pauze duže od dve godine, krajem 2004. ponovo počinje prerađa uvoznog koncentrata bakra u Topionici RTB-a. Time i potreba za hemijskom analizom koja se obavlja u laboratoriji IRM. U zavisnosti od potrebe, postoji više vrsta hemijske analize jednog istog uzorka koncentrata bakra. Prva je *bilansna* analiza kojom se utvrđuje sadržaj Cu, Ag i Au [1,2,7]. Druga je

ekološka kojom se utvrđuje sadržaj štetnih elemenata: As, Se, Sb, Hg, Pb, Zn, Cd, Ni [3,4,5,6]. I za potrebe Topionice analiza *kompozita* kojom se određuje sadržaj Al₂O₃, SiO₂, CaO, S [7].

U ovom radu zadržaćemo se na analizi rezultata za period od 2004 do 2006. god. na sadržaj Cu, Ag i Au. Koncentrat bakra iz desetak zemalja, po lotovima, analiziran je u našoj laboratoriji i laboratoriji u inostranstvu koju je angažovao prodavac. U slučaju neslaganja rezultata, konačnu ocenu daje arbitraž. Poznavanje hemijskih elemenata koje sadrži koncentrat i koji utiču na tačnost analize, objašnjenje međusobnih hemijskih reakcija, njihovo uklanjanje u slučaju smetnji, utiču da uzorci što manje idu na arbitražu, a ako odu da potvrde rezultate naše analize. Izgubiti arbitražu znači platiti izradu analize, a što je najvažnije, znači izgubiti renome same laboratorije.

Zahtevi za ekologijom su sve više pooštreni, pa se poslednjih godina, pre prerade koncentrata najpre radi ekološka analiza [6]. U radu su prikazani rezultati naše analize elemenata bitnih za ekologiju i rezultati inopartnera.

EKSPERIMENTALNI DEO

Sadržaj bakra određuje se elektrogravimetrijski [1,7] na mrežastoj platinskoj elektrodi iz rastvora zakiseljenog azotnom i sumpornom kiselinom. Elektroliza se obavlja pri naponu struje od 2,3 V i jačini od 2A.

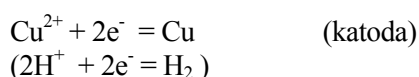
Dokimastička metoda (tzv. metoda kupelacije) [2,7] se koristi za utvrđivanje sadržaja srebra i zlata. Topljenjem koncentrata bakra na određenoj temperaturi sa oksido-redukcionim topiteljima i olovnim oksidom dobija se olovni regulus tj. metalno olovo koje kao kolektor sadrži legirane plemenite metale. Procesom kupela-cije (zagrevanje u magnezitnim kupelama), olovo se udaljava i dobija se zrno koje sadrži srebro i zlato. Zrno se tretira azotnom kiselinom, te se srebro rastvara i odvaja od zlata.

Za određivanje elemenata važnih za ekologiju razrađene su validne metode naše kuće [6], koristeći instrumentalne optičke metode: atomsko emisione spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (AES-ICP) i atomsko apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS).

REZULTATI I DISKUSIJA

Bakar

Bakar se kvantitativno izdvaja iz razblaženog kiselog rastvora delovanjem elektromotorne sile od 2V. Tom prilikom na elektrodama se vrše sledeće reakcije:





Elektroliza se obavlja iz rastvora koji je zakiseljen sumpornom i azotnom kiselinom. Aciditet ne treba da bude suviše visok, jer se u tom slučaju bakar ne izlučuje kvantitativno, a i prevlaka nije kompaktna. Prisustvo azotne kiseline obezbeđuje čvrste bakarne prevlake koji dobro prijanjaju zato što azotna kiselina deluje na katodu kao depolarizator.



Reduktivni potencijal nitratnog jona je manji od potencijala pražnjenja vodonika, pa se zbog toga vodonik ne oslobađa u elementarnom stanju.

Azotna kiselina koja se koristi, mora da bude oslobođena azotovih oksida jer oni usporavaju izlučivanje prevlake i oksidiše bakar na katodi. Azotovi oksidi se mogu razoriti kuvanjem azotne kiseline pre upotrebe, ili, u rastvoru pre početka elektrolize, dodavanjem karbamida (uree).

Bakar treba da se izluči kao glatka, čvrsta prevlaka, karakteristične bakarne boje. Crna prevlaka znači da je bakar oksidovao ili da se izlučio neki drugi metal. Spužvasta prevlaka znači da je gustina struje bila prevelika zbog lošeg mešanja ili loše regulisane amperaže, da stepen kiselosti nije bio odgovarajući ili da je bio odsutan nitratni (NO_3^-) jon.

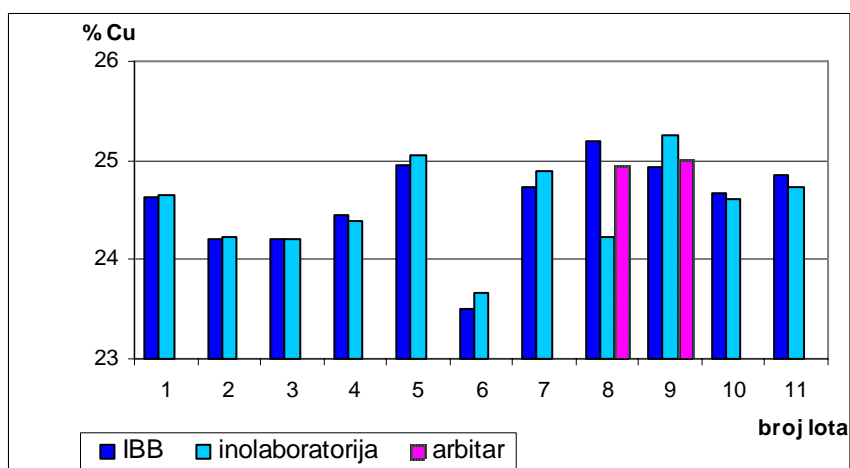
U rastvoru koji se koristi za određivanje bakra ovom metodom ne smeju biti prisutni metali koji u elektrohemijskom nizu leže ispod bakra. Olovo ne smeta jer se, uz određene uslove aciditeta, izlučuje na anodi kao olovo-oksidi.

Ovo su uslovi koje moramo da poštujemo da bi rezultat bakra bio ispravan. U tabeli 1 prikazani su uporedni rezultati analize bakra između naše laboratorije (IRM), laboratorije iz inostranstva (inolaboratorije, u daljem tekstu I.L.) koje su registrovane da rade na Londonskoj berzi metala i arbitraže na koncentrate različitog porekla, a time i različite vrste.

Tabela 1. *Uporedni rezultati različitih vrsta koncentrata bakra na sadržaj bakra*

Poreklo koncentrata	% Cu		
	IRM	Inolaboratorija	Arbitraža
Turska	19,77	20,23	19,85
Rumunija I	32,26	30,66	30,72
Gruzija	19,51	19,89	19,74
Čile	30,58	30,50	-
Jermenija	25,55	25,90	25,62
Bugarska I	24,09	24,15	-
Bugarska II	14,06	14,61	14,15
Rumunija II	18,53	18,88	18,69
Makedonija	19,15	19,51	19,08
G.Milanovac	19,86	19,80	-

Iz tabele 1 se vidi da rezultati bakra naše laboratorije (IRM) potvrđuje arbitražna kuća. Jedino je u uzorku Rumunija I, povećan sadržaj Cu naše analize. Utvrdili smo da potiče od prisustva Bi (2,5%) u uzorku. Naime, zbog bliskog elektrodnog potencijala bakra (+ 0.34 V) i bizmuta (+0.22V), na katodi se, pored bakra, hvatao i bizmut, što je uzrokovalo povećanu masu prevlake. Rezultati uzoraka iz Čilea, Bugarske I i iz Gornjeg Milanovca se međusobno slažu, pa arbitraža nije ni potrebna. Veće razlike rezultata u uzorku Bugarska II, potiču od samog uzorka. To je koncentrat koji sadrži okside metala (koncentrat dobijen od šljake), pa je za rastvaranje neophodna smeša kiselina (HCl, HNO₃, H₂SO₄).



SI 1. Uporedni rezultati iste vrste koncentrata bakra na sadržaj Cu

Na slici br. 1, grafički su prikazani uporedni rezultati koncentrata Cu istog porekla, iz Bugarske II. Od 11 lotova, samo su lot br. 8 i 9 išli na arbitražu jer je razlika na sadržaj bakra veća od 0,3%. Vidi se da su rezultati arbitraže bliži našim analizama.

Srebro i zlato

Zlato i srebro ekstraktuju se iz uzorka pomoću olova koje se zajedno sa uzorkom, nalazi u rastopljenom stanju. Zlato i srebro odvajaju se od olova kupelacijom. Posle odvajanja ovih metala od olova meri se njihova masa, a zatim rastvaranjem u kiselini, odvaja srebro od zlata.

Ako uzorak sadrži više od 5% sumpora mora se pržiti radi njegovog uklanjanja, jer sumpor smeta prilikom topljenja i odvajanja šljake od olovnog regulusa. U slučaju većeg sadržaja arsena i antimona, prženje se obavlja uz dodatak samlevenog drvenog uglja.

Važno za ovu metodu je to da se dobijeno zrno srebra i zlata posle kupelacije rastvara razblaženom azotnom kiselinom. Ali, srebro se može ukloniti na ovaj način kvantitativno, ako je odnos $Ag : Au = 3 : 1$. Ako je ovaj odnos manji od $3 : 1$ pre rastvaranja legure potrebno je obaviti dolegiranje poznatom količinom srebra. Iz našeg iskustva, takvi su uzorci iz Makedonije (tabela 3).

Tabela 3. Srebro i zlato u različitim koncentratima bakra – uporedni rezultati

Poreklo koncentrata	Ag (g/t)			Au (g/t)		
	IRM	I.L.	Arbitar	IRM	I.L.	Arbitar
Turska	29,0	/	/	3,2	3,6	3,5
Rumunija I	81,4	79,0	/	1,4	1,8	1,7
Gruzija	22,0	/	/	10,0	10,8	10,3
Bugarska I	173	210	170	6,8	7,9	7,3
Čile	80,0	80,0	/	0,7	/	/
Rumunija II	58,6	70,0	68,0	2,4	3,0	2,7
Bugarska II	52	56	/	2,8	3,3	3,0
Makedonija	25	/	/	11,7	13,6	12,0

Takođe se, iz tabele 3, vidi šarolikost rezultata. Naime, za razmenu rezultata analize srebra i zlata potrebno je da sadržaj pomenutih elemenata bude određenog nivoa koncentracije. Tako se koncentrat iz Turske, Gruzije i Makedonije nije razmenjivao na sadržaj srebra, a koncentrat iz Čilea na sadržaj zlata.

Prema standardu, zavisno od sadržaja srebra i zlata u uzorku, dozvoljene razlike između dve laboratorije za Ag iznose 10 g/t, a za Au 0,3g/t. Ta vrednost za zlato je mala s obzirom na niske granice određivanja. U tabeli 4 je dat primer za zlato. Jednu istu vrstu koncentrata bakra, u zavisnosti od isporučioaca, analizirale su naša laboratorija i dve različite inostrane laboratorije. Zbog prirode zlata i njegove neravnomerne raspodele u uzorcima, osetljivosti same metode i jako male vrednosti dozvoljene razlike, vidi se da je razlika (Δ) u odnosu na naše rezultate u prvom slučaju negativna, a u drugom pozitivna.

Tabela 4. *Uporedni rezultati Au (g/t) iste vrste koncentrata bakra između IBB i dve različite inostrane laboratorije*

Ozlaka lota	Au (g/t)			Ozlaka lota	Au (g/t)		
	IRM	I.L. I	Δ		IRM	I.L. II	Δ
1	7,3	8,1	-0,8	1	5,2	4,0	+1,0
2	7,3	8,0	-0,7	2	5,0	4,2	+0,8
3	7,4	7,9	-0,5	3	5,2	4,0	+1,2
4	7,4	8,4	-1,0	1'	6,1	5,0	+1,1
5	7,4	8,1	-0,7	2'	5,9	5,2	+0,7
6	6,7	7,6	-0,9	3'	5,6	5,1	+0,5
7	6,5	7,2	-0,7	1''	5,9	5,4	+0,5
8	6,6	7,2	-0,6	2''	5,3	4,4	+0,9
9	6,7	7,1	-0,4	3''	5,8	5,4	+0,4

Ove razlike možemo prepisati sistematskim greškama koje se u analitičkoj hemiji uočavaju prilikom uporednih analiza.

As, Se, Sb, Hg, Pb, Cd, Zn, Ni

Ove elemente određujemo iz jedne odvage, kiselinskim rastvaranjem sa obrnutom carskom vodom. As, Se i Sb rađeni su metodom atomske emisijne spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (AES-ICP), živa analizatorom žive injektiranjem u protoku (FIMS), a Pb, Zn, Cd i Ni atomsko-apsorpcionom spektrofotometrijom u plamenu (AAS). U tabeli 5 dati su uporedni rezultati koncentrata bakra rađeni u našoj laboratoriji i laboratoriji iz Londona Alex Steward.

Tabela 5. *Uporedni rezultati koncentrata bakra iz Bugarske između naše laboratorije i Alex Steward*

Laboratorija	% As	% Cd	% Sb	% Pb	% Zn	% Se	% Ni	g/t Hg
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor	0,02	<0,002	0,005	0,07	0,14	0,02	<0,002	0,3
Alex Stewart	0,03	Trag	0,04	0,08	0,16	0,03	Trag	<5

Iz izveštaja iz Londona, trag znači <0,01%

ZAKLJUČAK

Prosečan godišnji broj uzoraka uvoznog koncentrata bakra za period od dve godine (2004 – 2006) je 500. Zato smo u ovom radu prikazali po jedan primer rezultata analize uzorka poreklom iz zemlje iz koje dolaze.

Dozvoljene razlike između dve laboratorije na sadržaj bakra iznose 0,20 %. Posmatrajući uporedne rezultate, primećujemo da su dobijene vrednosti u granicama dozvoljene razlike. U slučaju većih odstupanja, arbitraža potvrđuje rezultate analize naše laboratorije, što dokazuje da smo kuća sa velikim iskustvom i poverenjem.

Sadržaj srebra i zlata kreću se na nivou ppm-a, pa su dozvoljene razlike između dve laboratorije za Ag-10 g/t, i za Au-0,3 g/t. Zato su i uporedni rezultati na sadržaj zlata ponekad van granice dozvoljene razlike, ali drastično ne prelaze pomenutu razliku.

I analizom elemenata koji su bitni za ekologiju, jednostavno i precizno možemo obaviti kontrolu kvaliteta koncentrata bakra. To nam pokazuje analiza uporednih rezultata.

Literatura

1. Jugoslovenski standard za rude i koncentrate bakra, određivanje bakra, Beograd, 1981
2. Jugoslovenski standard za rude i koncentrate bakra, određivanje srebra i zlata, Beograd, 1983
3. Z. Živković, N. Petrović, B. Nešić: „Određivanje niskih sadržaja elemenata u koncentratu bakra“, XXX OSRIM, D. Milanovac, knjiga saopštenja (1998), 559

4. N. Jerenić, R. Kovačević, N. Petrović, A. Golob: „Određivanje selena u koncentratu bakra tehnikom ICP i GFAAS“, XXX OSRIM, D. Milanovac, knjiga saopštenja (1998), 556
5. A. Golob, N. Petrović, B. Nešić: „Određivanje kadmijuma u koncentratu bakra metodom AAS sa plamenom i sa grafitnom kivetom“, XXX OSRIM, D. Milanovac, knjiga saopštenja (1998), 562
6. Nevenka Petrović, Renata Kovačević: „Hemijska analiza toksičnih elemenata koncentrata bakra koji se prerađuje u Boru“, Zbornik radova Ekološka istina, Sokobanja, (2007), 111
7. Analitička hemija bakra i njegovih pratilaca, Pavle Bugarski, Institut za bakar, Bor, 1977

**HEMIJSKA ANALIZA TROKOMPONENTNOG SISTEMA
ZLATO-PLATINA-RODIJUM**

**CHEMICAL ANALYSIS OF THE THREE-COMPONENT SYSTEM OF
GOLD-PLATINUM-RHODIUM ALLOY**

B. Anđelić, N. Petrović, R. Kovačević
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

Razrađene su analitičke metode za određivanje elemenata u trokomponentnom sistemu legure zlato-platina-rodijum u procentualnom odnosu Au : Pt : Rh = 70 : 29 : 0,5. Zlato je rađeno gravimetrijski (G), taloženjem sa oksalnom kiselinom. Platina je taložena sa amonijum-hloridom i određena, takođe, gravimetrijski. Iz pojedinačnih filtrata, posle taloženja ovih metala, zaostalo zlato i platina određeni su tehnikom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS), i konačan sadržaj prikazan kao zbir rezultata G i AAS. Rodijum je određen tehnikom AAS, korišćenjem metode radne krive.

Analizirani su čvrsti uzorci, legure istrošenih dizni za tekstilnu industriju, kao početni uzorci za utvrđivanje procentualnog odnosa trokomponentnog sistema. Rastvaranjem celokupne količine materijala dobijen je bilansni uzorak, na osnovu čijih je analiza sačinjen obračun izdvojenih (redukovanih) metala.

Pored sadržaja zlata, platine i rodijuma, u radu su prikazani ICP-AES rezultati za sadržaj prisutnih primesa u uzorku dizni.

ključne reči: zlato, platina, rodijum, metode određivanja

Abstract

The analytical methods were developed for determination of elements in the three-component system of gold-platinum-rhodium alloy in a percentage ratio Au : Pt : Rh = 70 : 29 : 0.5. Gold was done by the use of gravimetric analysis (G) by deposition with oxal acid. Platinum was deposited with ammonium-chloride and it was also determined by the use of gravimetric analysis. From some filtrates, upon deposition of those metals, the residual gold and platinum were determined by the use of atomic absorption spectrophotometry (AAS), and final content is presented as the sum of G and AAS results. Rhodium was determined by the AAS technique using the method of operation curve.

The analyses were carried out from the hard sample, the alloys of spent nozzles for textile industry as a starting sample for determination the percentage ratio of three-component system. The analysis of solution, obtained by dissolution the complete quantity of material, presents a balance sample, that was a base for calculation the separated (reduced) metals from its analysis results.

This work presents the results of AAS and AES-ICP analyses for the present ingredients in a nozzle.

Key words: gold, platinum, rhodium, determination methods.

UVOD

U industriji viskoze iz Loznice koriste se dizne za izvlačenje vlakana na bazi plemenitih metala: Au, Pt i Rh. Tokom upotrebe, one se habaju, pa se nakon izvesnog vremena moraju zameniti novim. S obzirom na to da su napravljene od plemenitih metala čija je cena na tržištu veoma visoka, neophodna je njihova prerada. U Institutu za rudarstvo i metalurgiju radi se rafinacija pomenutih metala. Rafinaciju prati hemijska kontrola polaznih sirovina (istrošenih dizni) i rastvora (dobijenog rastvaranjem poznate količine sirovine) koji služi kao reprezentativni uzorak za konačni obračun zlata, platine i rodijuma u trokomponentnoj leguri.

Cilj našeg rada je da se pronađu adekvatne analitičke metode za određivanje sadržaja navedenih elemenata. Za ovaj deo posla literarni podaci [1,2] mogu nam poslužiti samo kao osnova za iznalaženje sopstvenih postupaka koji su karakteristični za sastav našeg trokomponentnog sistema. Naša iskustva u radu sa plemenitim metalima pomažu u izboru analitičkih metoda. Iz istrošenih katalizatora hemijske industrije razrađen je postupak za određivanje platine, paladijuma i rodijuma [3]. Na nosaču Al_2O_3 , iz istrošenih katalizatora naftne industrije, razrađena je metoda za platinu i renijum [4]. Kod analize plemenitih metala, uvedena je metoda za određivanje platine tehnikom AAS u plamenu i kivetu [5]. Razrađena je metoda za određivanje platine u Adamsovom katalizatoru [6]. Izbor različitog redukcionog sredstava za određivanje zlata u uzorcima hidrata aurohlorovodonične kiseline [7] je poslužio za redukciju zlata u našem slučaju. Određen je rodijum u termoparovima [8] i paladijum i rodijum u njihovim legurama sa platinom [9] upotrebom atomske emisijone spektrometrije sa induktivno - kuplovanom plazmom (ICP-AES).

EKSPERIMENTALNI DEO

Reagensi

Reagensi koji se koriste za gravimetrijsko određivanje su kiseline odgovarajuće koncentracije: hlorovodonična kiselina (1:1), carska voda ($HCl : HNO_3 = 3:1$). Za redukciju zlata korišćena je oksalna kiselina (zasićen rastvor), a za taloženje platine čvrst amonijum-hlorid u aloholnom rastvoru.

Korišćeni standardni rastvori za Au, Pt i Rh su komercijalni rastvori za AAS od 1.000 ppm, naziv firme (Carlo Erba, MBH...). Serija standardnih rastvora je pravljen razblaživanjem primarnih standarda od 1000 ppm. Bidestilovana voda je služila za sva razblaženja, a hemikalije su bile visoke čistoće p.a..

Oprema

Atomsko-apsorpcioni spektrofotometar Perkin Elmer 2380 za analizu Rh i atomsko emisijski spektrometar sa induktivno kuplovanim plazmom, Spectro Ciros Vision^{CCD} za analizu nečistoća u polaznoj leguri i uobičajno laboratorijsko posuđe za gravimetriju.

Postupak rastvaranja

Izmeriti tačno definisanu odvagu uzorka i rastvarati, najpre sa razblaženom hlorovodoničnom kiselinom, a zatim rastvaranje nastaviti carskom vodom. Dobijeni rastvor kompletirati u odmerni balon poznate zapremine. Iz balona uzeti posebno alikvot za Au, Pt i Rh.

Određivanje zlata

Iz uzetog alikvota, zlato taložiti zasićenim rastvorom oksalne kiseline, na toplo, uz intenzivno mešanje. Staloženo zlato filtrirati, ispirati, žariti i meriti do konstantne težine. Filtrate od staloženog zlata uparavati uz dodatak sumporne kiseline i, metodom AAS, odrediti eventualno zaostalo zlato.

Određivanje platine

Za određivanje platine uzeti alikvot koji treba tretirati tako da u rastvoru ne bude prisutna azotna kiselina. Sa čvrstim amonijum-hloridom iz alkoholnog rastvora taložiti platinu. Talog diamonijum-heksaplatinata, nakon stajanja od 24^h, filtrirati. Talog na filter papiru rastvoriti hlorovodoničnom kiselinom, i ponovo taložiti platinu po gore opisanom postupku. Novodobijeni talog diamonijum-heksaplatinata, posle ispiranja etil alkoholom, preneti u odmereno lonče, osušiti, spaliti i žariti do konstantne težine. Filtrate, nakon staložene platine, uparavati, uz isterivanje amonijumove soli i eventualno nestaloženu platinu odrediti metodom AAS.

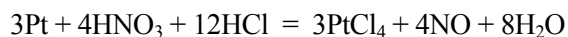
Određivanje rodijuma

Odgovarajuće kalibracione rastvore od 2-10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ i ispitivane uzorke uvoditi u plamen vazduh-acetilen, gde se joni prevode u aerosol. Slobodni atomi rodijuma apsorbuju energiju na talasnoj dužini od 343,4 nm, koja se emituje iz monohromatskog izvora, šuplje katodne cevi od rodijuma. Na osnovu oslabljene prvobitne energije zraka koja je proporcionalna koncentraciji rodijuma u uzorku, određuje se sadržaj ispitivanog metala.

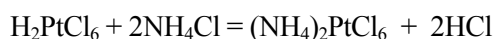
REZULTATI I DISKUSIJA

Osnova skoro svih analitičkih metoda koje se koriste za određivanje plemenitih metala je činjenica da se veoma lako redukuju do elementarnog stanja. S druge strane, određivanje ovih elemenata otežano je zbog toga što za njih ne postoje tipične reakcije i karakteristični reagensi. Isto tako veliku smetnju pri njihovom određivanju čine promene ponašanja ovih elemenata u zavisnosti od relativnih odnosa zastupljenosti pojedinih elemenata. To znači da će kod odnosa Pt : Pd : Rh = 90 : 5 : 5 (primer) moći da se koriste jedne metode, ako se ovaj odnos promeni, te iste metode biće neupotrebljive.

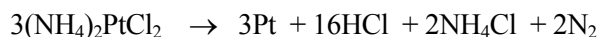
U našem slučaju rastvaranje je, obavljeno carskom vodom i procesi koji se odigravaju pri rastvaranju platine su sledeći:



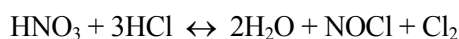
Platina iz hloroplatinaste kiseline taloži se zasićenim rastvorom amonijum-hlorida prema reakciji:



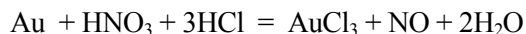
Pošto postoji mogućnost koprecipitacije prisutnih primesa na talog platine, potrebno je platinu pretaložiti. Nakon pretaloživanja, talog diamonijum-heksaplatinata žari se na 900°C i pri tom se platina redukuje do elementarne:



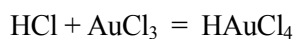
Pre prikazivanja dejstva carske vode na zlato, prikazimo šta se dešava kod mešanja ove dve kiseline:



Dejstvo carske vode na zlato možemo predstaviti jednačinom:



Na zlato, zapravo deluje hlor u nascentnom stanju i posredno NOCl koje je karakteristično jedinjenje, pošto otpušta hlor. Treba dodati da se reakcija između zlata i carske vode, pored osnovnog procesa, nastavlja kroz sledeće reakcije:



Zlato iz aurohlorovodonične kiseline redukovano je sa oksalnom

kiselinom. HOOC-COOH (dikarbonska zasićena kiselina) poznata je kao jako redukciono sredstvo. Iz filtrata posle odvajanja zlata, morali smo ukloniti prisutnu oksalnu kiselinu koja smeta plamenu prilikom određivanja zlata tehnikom AAS. Otklanjanje se vrši uz zagrevanje u prisustvu sumporne kiseline, pri čemu se oksalna kiselina razlaže na CO, CO₂ i H₂O.

Rastvaranje trokomponentnog sistema Au : Pt : Rh u relativnom odnosu 70: 29 : 0,5 sa mineralnim kiselinama (HCl i carska voda) pokazalo se kao jednostavno i kvantitativno. Iz dobijenog rastvora rađena su sva tri elementa. Zlato i platina gravimetrijski, a rodijum tehnikom AAS. Reagensi za odvajanje zlata od platine i rodijuma i platine od zlata i rodijuma izabrani su kao selektivni. Smetnje od prisustva zlata i platine pri određivanju rodijuma tehnikom AAS, proverene su metodom standardnog dodatka. Rezultati rodijuma dobijeni metodom radne krive i metodom standardnog dodatka, prikazani su u tabeli 1. Kako razlike nije bilo, rodijum smo snimali u svim ostalim uzorcima metodom radne krive.

Tabela 1. Sadržaj trokomponentnog sistema u prvoj seriji dizni (L₁) i rastvoru od njih

Oznaka	% Au	% Pt	% Rh
L ₁ - dizne	G 70,610	G 28,06	SD 0,44
	<u>AAS 0,325</u>	<u>AAS 0,44</u>	R.K. 0,45
	Σ 70,935	Σ 28,50	
L ₁ – rastvor	G 7,670	G 3,33	SD 0,040
	<u>AAS 0,048</u>	<u>AAS 0,04</u>	R.K. 0,039
	Σ 7,718	Σ 3,37	

U tabeli 1 za sadržaj Au i Pt dat je pojedinačni rezultat gravimetrije (G) , AAS i konačni koji je zbir obe tehnike. U narednim uzorcima sadržaj Au i Pt prikazani su kao zbir G i AAS.

Kod druge serije uzoraka (L₂) bile su zastupljene dve vrste dizni, manje i veće. Analizirane su posebno (tabela 2). Veće dizne su bile sastava kao prva serija, kod manjih se malo odnos promenio, ali je zbir tri elementa bio oko 100%. Nečistoće koje su bile prisutne u uzorcima dizni prikazane su u tabeli 3.

Tabela 2. Rezultati analize druge serije (L_2) trokomponentnog sistema

Oznaka	% Au	% Pt	% Rh
Dizna mala	59,29	39,67	0,008
Dizna veća	70,56	28,65	0,45
L_2 - rastvor	6,55	2,87	0,026

Tabela 3. Nečistoće iz uzoraka dizni L_2 u ppm

Oznaka	Ag	Al	Cu	Pb	Sb	Si
Dizna mala	235	30	47	344	10	66
Dizna veća	96	27	44	419	8	69

Zbog nehomogenosti i neravnomerne istrošenosti dizni, kao reprezentativni uzorak u svim serijama ispitivanja bio je rastvor dobijen rastvaranjem njihove celokupne količine. U tabeli 4 prikazani su rezultati analize Au, Pt i Rh u trećoj (L_3) i četvrtoj (L_4) seriji određivanja.

Tabela 4. Sadržaj Au, Pt i Rh u trećoj (L_3) i četvrtoj (L_4) seriji uzoraka

Oznaka	% Au	% Pt	% Rh
Rastvor L_3	6,35	2,83	0,026
Rastvor L_4 /I	6,11	2,30	0,027
Rastvor L_4 /II	6,47	2,75	0,027

Dva rezultata kod uzoraka L_4 (tabela 4) potiču od dva različita uzorkovanja. Kod rastvora L_4 /I, dobijeni sadržaj sva tri metala u uzorku bio je manji od početne količine rastvorenih dizni. Verovatno rastvor nije bio dobro izmešan, pa je došlo do raslojavanja. Kod drugog uzorkovanja L_4 /II, dobijene su veće vrednosti za Au i Pt, što se i očekivalo. Treba naglasiti da smo sva određivanja radili u triplikatu.

Urađena je statistička obrada rezultata od šest određivanja uzorka L_2 za sva tri elementa. U tabeli 5 data je srednja vrednost (sv), standardno odstupanje (s) i interval poverenja (ip) za verovatnoću od 95% .

Tabela 5. Statistička obrada rezultata trokomponentnog sistema Au-Pt-Rh

Statističke vrednosti	Au	Pt	Rh
sv	6,52	2,86	0,026
s	0,045	0,034	0,0015
ip _{05%}	0,028	0,021	0,001

ZAKLJUČAK

Za analizu čvrstog uzorka – dizni, legure od Au, Pt i Rh, pokazalo se da je rastvaranje u carskoj vodi potpuno. Iz rastvora, zlato i platina su odvojeni i određeni selektivnim reagensima, gravimetrijski. Zlato zasićenim rastvorom oksalne kiseline, a platina amonijum-hloridom. Izabrani reagensi su potpuno, bez međusobnih smetnji taložili plemenite metale. Eventualno zaostalo zlato, odnosno platina, iz filtrata određeni su tehnikom AAS i njihov rezultat pridodat je gravimetrijskom rezultatu. Zbog nižeg sadržaja u ispitivanim uzorcima, rodijum je određen tehnikom AAS.

Kako nismo imali sertifikovani referentni materijal, za proveru tačnosti dobijenih rezultata koristili smo se činjenicom da su prikazani rezultati potvrdili bilans metala.

Prikaz analize hemijske kontrole kvaliteta rafinisanog Au, Pt i Rh, zaokružio bi jednu celinu, od analize polaznog materijala (istrošenih dizni), do analize čistih metala. Neka to bude tema nekog drugog rada.

Literatura

1. F.E. Beamich, The Analytical chemistry of the noble metals, 1966
2. S. I.Ginzburg i saradnici, Analitičkaja himija platinovih metalov, 1972
3. B. Anđelić, M. Jovanović, N. Jeremić, N. Petrović: Određivanje paladijuma, platine i rodijuma iz mase istrošenih katalizatora, zbornik sinopsisa III savetovanja o primeni naučnih istraživanja u metalurgiji, Bor, 1997, str. 98
4. N. Petrović: Određivanje Pt i Re u istrošenim katalizatorima metodom AAS, Glasnik rudarstva i metalurgije, 29 (1) 1993, 131
5. N. Petrović, D. Buđelan, S. Cokić, B. Anđelić: Određivanje platine iz legura plemenitih metala metodom AAS, izvod radova XL Savetovanja SHD, Novi Sad, 2001, str 30
6. Brankica Anđelić, Nevenka Petrović, Milka Jovanović: Određivanje platine u adamsovom katalizatoru, Hemijska industrija, 57 (1), 2003, str 15
7. B. Anđelić, M. Jovanović: Određivanje sadržaja zlata u uzorcima hidrati aurohlorovodonične kiseline, izvod radova XL Savetovanja SHD, Novi Sad, 2001

8. R. Kovačević, A. Kandić, N. Jeremić, B. Nešić: Application of internal standardisation in determination of higher concentration of paladijum and rhodijum in their alloys with platinum using AES-ICP, Euroanalysis 10, Basel, Swiss, Abstract Book, CHINIA, 1998, p.414
9. R. Kovačević, B. Potkonjak: Determination of rhodium in termocouples with inductively coupled pasma, Euroanalysis XIV, Belgium, 2007

**NOVE TITANSKE POVRŠINSKI AKTIVIRANE ELEKTRODE SA
OKSIDNIM METALNIM SLOJEM**

**THE NEW TITANIUM ELECTRODE SURFACES ACTIVATED BY
OXIDE METAL LAYER**

B. Pešovski, V. Cvetkovski, M. Spasojević*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, *Agronomski Fakultet Čačak

Izvod

U radu je predložen tehnološki postupak za izradu AOMS elektroda (elektrode mešanih oksida). AOMS elektrode su proizvedene nanošenjem rastvora soli platinskih metala na specijalno pripremljeni titanski substrat. Zatim je pripremljeni Ti-substrat podvrgnut višefaznom termičkom tretmanu. Ovakvim postupkom se postiže vrlo dobra vezivna struktura između nanesenih slojeva i titanskog substrata, koja doprinosi dugom periodu rada ovih elektroda.

Proizvodnja AOMS elektroda sastoji se od tri glavna, međusobno povezana procesa. Tim procesima se omogućava dobijanje aktivirane površine elektrode koja u prvom sloju sadrži mešavinu oksida rutilne strukture, RuO₂ i TiO₂, a u drugom sloju Pt i IrO₂.

Ove aktivirane metalne elektrode imaju odlične elektrokatalitičke osobine i visoku elektroprovodljivost. Maksimalna gustina struje i debljina nanesenog sloja zavisice od otpornosti i hemijskih osobina elektrolita.

Ključne reči: titanska elektroda, elektrolitičko platiniranje, površinski aktivirane elektrode, prevlake oksida metala

Abstract

Technological process is proposed in this paper for production of MMO coated electrode (Mixed Metal Oxide Coated Electrodes). MMO coated electrodes are produced by applying a solutions of precious metal salts on a specially treated precious metal titanium substrate. Then the MMO coated substrate will undergo multiple thermal treatments at elevated temperatures. This process will achieve very good bonding properties between the mixed metal oxide coating and the titanium substrate, which yields very long life time to activated titanium metal electrodes.

Production of MMO coated electrodes are consisted of three mutual connecting processes. With these processes are attained activated electrode surface that in first layer contain mixed solution of rutile structure, RuO₂ and TiO₂ and in a second layer Pt and IrO₂.

These activated metal electrodes are having excellent electrocatalytic properties and high current outputs. Depend upon the resistivity and the chemical property of the electrolyte, the maximum current density and the MMO coating wear rate will vary.

Key words: titanium electrode, electroplating, surface activated electrodes, oxide metal layers

UVOD

Savremena istraživanja u oblasti elektrohemijskog ponašanja različitih elektrodnih materijala, pre svega nerastvornih anoda, otvaraju nove mogućnosti primene platinskih metala za njihovu proizvodnju [5,6,7]. Imajući u vidu dosadašnja znanja iz ove oblasti, treba napomenuti da je asortiman odgovarajućih materijala za proizvodnju nerastvornih anoda u ranijim periodima istraživanja uključivao upotrebu [6]:

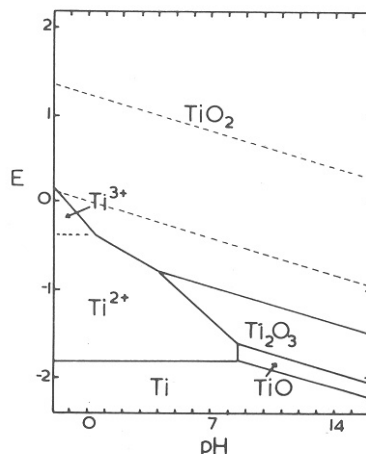
- a) grafitnih anoda;
- b) različitih fero-legura:
 - gvožđe sa hromom,
 - magnetit (bilo kao kompaktni anodni materijal ili površinski oksidisan gvožđe),
 - gvožđe sa visokim sadržajem silicijuma,
 - nerđajući čelik;
- c) olovnih anoda (Pb-PbO₂ anode);
- d) platinskih anoda;
- e) titanskih anoda:
 - platiniziranih titanskih anoda,
 - niobium i tantal anodnih supstrata,
 - aktiviranih titanskih anoda (AOMS elektrode, ili anode mešanih oksida).

Mnogi elektrohemijski procesi, posebno oni koji se odvijaju u ekstremno nepovoljnim uslovima (hlor-alkalna elektroliza, elektrohemijska depozicija plemenitih metala), nameću potrebu za razvojem i primenom novih, nerastvornih i elektrokatalitički aktivnih anoda, što predstavlja novo područje razvoja moderne elektrohemije. Kako platina, zbog svoje plemenitosti i katalitičkih sposobnosti, može da izdrži rad u ekstremno nepovoljnim korozionim uslovima, njena upotreba kao anodnog materijala našla je u prvo vreme primenu kod elektrohemijskog platiniziranja titanskih anoda [1,2,3,6]. Zbog svojih fizičko-hemijskih osobina titan predstavlja pogodan anodni materijal koji se kao supstrat koristi i kod platiniziranih i kod aktiviranih titanskih anoda. Sa tog stanovišta je interesantna elektrohemija titana na kojoj je dosta rađeno poslednjih decenija [6].

Elektrohemija titana

U normalnoj upotrebi titan se smatra baznim metalom (Ti²⁺/Ti, E⁰ = -1,63 V), ali kad se koristi u hemijskim i elektrohemijskim uslovima koji omogućavaju formiranje jedinstvenog oksida TiO₂, on može imati i plemeniti

karakter, osetljiv na amodifikacije, te je zbog toga interesantan anodni materijal. Dijagram potencijal-pH (sl. 1.) pokazuje da je oksid TiO_2 stabilan u punom opsegu pH vrednosti u anodnim uslovima, osim u HF uz katalitičko učešće minimalnih količina platine u rastvoru



Sl. 1. Dijagram potencijal-pH za sistem $\text{Ti-H}_2\text{O}$ na 25°C

Titan se primenjuje u mašinskoj industriji za proizvodnju ventila, na čijoj se površini u toku rada formiraju oksidni filmovi debljine od 170 nm/V do 200 nm/V, (zavisno od potencijala pasivacije), koji odlično štite bazni metal od korozije u agresivnim sredinama. Potencijal pasivacije u rastvorima koji sadrže hloridne jone, uključujući tu i morsku vodu, obično ima vrednost 5–20 V. Zbog ove osobine, kao i ostalih fizičkih osobina, titan je postao interesantan konstrukcioni materijal, uprkos visokoj ceni na tržištu.

Kada se upotrebljava u elektrohemiji, loša strana ove elektrode je visok elektrodni potencijal izdvajanja i kiseonika i vodonika. Međutim, galvanskim nanošenjem tankog sloja platine, ona anodno štiti titan od korozije u rastvorima i omogućava veću električnu provodljivost od TiO_2 -filma formiranog na površini titanske elektrode. Ove osobine titana takođe se mogu postići i:

- dodavanjem katjona platinskih metala elektrolitu,
- legiranjem titana sa platinskim metalom.

Odavno je poznato da platinski joni u rastvoru mogu da deluju kao inhibitori korozije titana. Istraživanja su pokazala da su tragovi platine (10^{-6} g jona/ dm^3) dovoljni da se korozija titana smanji do zanemarljivog stepena. U tu svrhu u početku su korišćeni Pt, Pd i Au. U daljoj fazi istraživanja smatralo se da je legiranje titana sa plemenitim i platinskim metalima najpogodnija metoda primene ovih metala za oplemenjivanje titana. Zahtevani iznos legiranih metala

iznosio je 0,1 - 0,5 % u zavisnosti od odabranog metala [6]. Međutim, kako je očigledno da se samo traže svojstva površine titanske elektrode, a ne ukupne njene mase, legiranje se pokazalo kao neekonomičan metod za zaštitu titanskih anoda.

Platinizirani titan

Na platiniziranju titana radilo se intenzivno početkom sedamdesetih godina prošlog veka. Razrađen je čitav niz elektrolita za tu svrhu, a upotreba svakog od njih zahtevala je pripremu titanske osnove pre galvanskog nanošenja sloja platine. Ova priprema u početku se svodila samo na pažljivo uklanjanje postojećeg oksida sa površine titana, što se postizalo nagrivanjem u koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini. Zatim je sledila elektrodepozicija platine iz rastvora. Kako bi prevlaka platine bila što postojanija (bez pukotina i naprslina), bilo je neophodno uvesti i termički tretman platiniziranih elektroda. Ovim postupkom koji se svodi na izlaganje platiniziranog titana visokim temperaturama (400 – 800 °C) u određenom vremenskom trajanju, postiglo se bolje difundovanje dela platine iz elektrolitički nanetog sloja u titanski supstrat. Ove elektrode su u to vreme našle primenu u proizvodnji hlora [5,6].

Na titanski supstrat se hemijskim putem može naneti tanak sloj Pt–Ir, premazivanjem osnove odgovarajućim rastvorima ovih platinskih metala. Postupak dalje zahteva dodatni termički tretman koji omogućava bolje prijanjanje i veliku postojanost nanetog tankog platinskog sloja. Ovo prevlačenje je mikroporozno i nije od bitne važnosti da se titanski supstrat idealno pokrije. Debljina nanetog sloja Pt-metala iznosi $1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ m. Ova metoda se koristi i za nanošenje platinskih metala na supstrate tantala.

Niobium i tantal substrati

U ekstremnim slučajevima rada sa visokokorozionim rastvorima moguće je upotrebiti tantal i niobium supstrate kao zamenu za titansku osnovu. Ovo se odnosi pre svega na rastvore sa visokim sadržajem hlorida, kao što je morska voda ili hlorovodonična kiselina, a takođe i na njihovu upotrebu kao anode u procesima izdvajanja hlora. Titan, niobium i tantal imaju slične fizičke i hemijske karakteristike, pa se kao supstrati mogu zameniti u procesima platiniziranja. Međutim, potencijal prenapetosti na anodi za titan u hloridnim rastvorima obično iznosi od 8 do 20 V, dok za niobium može biti i preko 100 V. Prednost titana je, ipak, u njegovoj znatno nižoj ceni i maloj gustini.

Aktivirane titanske anode

Moderna elektrohemijaska istraživanja poslednjih decenija otvorila su mogućnost za razvoj posebnog pravca istraživanja prevlaka od mešanih oksida. Ova grupa elektrodnih površina poznata kao dimenziono stabilne anode, ili anode mešanih oksida, ispitivana je prvenstveno u procesima elektrosinteze hlorata i hlorata gde se traže visoke gustine i iskorišćenja struje. Zbog njihovih dobrih osobina kao što su: koroziona i uopšte hemijska stabilnost, katalitičke sposobnosti, mehanička čvrstoća i relativno laka izrada, one se danas koriste u raznim elektrohemijaskim procesima, što ujedno ubrzava i njihov dalji razvoj.

Beer je u svom patentu 1970. godine obrazložio njihov sastav čiju suštinu čini elektroda od provodljivog metala kao što je: Ti, Ta, Zr, Bi, Nb, W ili njihovih legura, na čijoj se površini formira oksidni film. Površina ovih metala prevučena je mešavinom kristalnog oksida koji sadrži oko 50% (molarno) filmovanog oksida zajedno sa platinskim metalima kao što su: Ru, Rh i Pt, mogući su još i Ni, Cu, i Pb. Tipičan način proizvodnje u ranom periodu njihovog proučavanja uključuje primenu hlorida titana i rutenijuma ($TiCl_3$ i $RuCl_3$ u mešavini metanola i vode) kojima se premazuju prethodno pripremljene titanske elektrode (peskarenje, odmašćivanje, nagrizanje). Zatim sledi otparavanje rastvarača i termički tretman u trajanju od 15 minuta do 2 sata pod različitim temperaturnim režimima rada (od 300 do 800°C). Faktori koji utiču na radni vek ovih elektroda su: sastav mešavine oksida, veličina njihovih čestica, ukupna debljina oksidnog sloja kao i režim žarenja. Prisustvo $TiCl_3$ u mešavini je potrebno jer TiO_2 na površini povećava adheziju RuO_2 , ali, takođe, povećava i električni otpor [5,6,7]. Pored primene u hlor-alkalnoj elektrolizi, danas se ove elektrode sve više primenjuju u različitim galvanskim procesima kod kojih se zahtevaju čisti elektroliti i čistiji katodni depoziti metala. Prenapetost izdvajanja kiseonika na ovim anodama je znatno niža, što utiče na veće iskorišćenje struje, pa time i na veće energetske uštede.

Aktivirane titanske anode se danas sve više primenjuju kao zamena za sve druge vrste dimenziono stabilnih elektroda, pre svega skupih anoda sa galvanskim prevlakama platine i legure platine i iridijuma. Savremena elektrohemija je i danas usmerena na njihovo istraživanje primenom različitih postupaka i različitih kombinacija platinskih metala, najčešće na titanskom supstratu. Imajući u vidu ograničene sirovinske izvore, kao i visoku cenu platine, težnje u daljim istraživanjima usmerene su na što ekonomičniju potrošnju platinskih metala, uz postizanje što boljih rezultata njihove primene.

EKSPERIMENTALNI DEO

Zbog svega rečenog, platina se, osim za specijalne laboratorijske potrebe, ne koristi u celokupnoj svojoj masi za poluindustrijske i industrijske procese. Ovo je bio jedan od razloga za rad na novim elektrodnim materijalima koji uključuju primenu malih količina platine i platinskih metala koji se specijalnim postupcima nanose na titanski supstrat.

Proces njihove proizvodnje obuhvata nekoliko faza [7].

I Priprema titanske osnove

1. Elektroda je titanska ploča debljine 2–3 mm i željenog oblika, širine i dužine. Ovom prilikom je rađeno sa malim elektrodnom površinama za primenu u instrumentalnim elektrohemijskim istraživanjima.
2. Glatka titanska osnova je peskarenjem rapavljena radi povećanja realne površine.
3. Pločice su dalje hemijski odmaščivane zaranjanjem deset minuta u zasićeni rastvor NaOH u etanolu na sobnoj temperaturi, a posle toga sledi ispiranje u običnoj, pa u destilovanoj vodi.
4. Sledeća faza je nagrivanje u vreloj 20% HCl, oko 5 minuta, a onda takođe ispiranje u običnoj i destilovanoj vodi da bi se faza pripreme titanskih pločica završila se njihovim sušenjem na 105 °C.

II Priprema rastvora za aktiviranje titana

1. Na titansku osnovu nanosi se prevlaka u dva sloja: RASTVOR A (sloj RuO_2 i TiO_2) i RASTVOR B (sloj Pt i IrO_2). Potrebna količina odgovarajućih metala data je po 1m^2 elektrodne površine titana i računata je na čiste metale. Takođe je, pri formiranju oba RASTVORA A i B poštovan potreban odnos oksida RuO_2 i TiO_2 , kao i odnos Pt i IrO_2 , po 1m^2 površine elektrode.
2. RASTVOR A je formiran od, po prethodno datom osnovu obračunatih masa $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i TiCl_3 , rastvorenih u 20% HCl. Potrebne mase zavise od: a) veličine elektrodne površine i b) količine kristalne vode. Rastvor je nakon toga zagrevan do potpunog uparavanja rastvarača. Zaostali suvi talog se rastvara u 2-propanolu do određene koncentracije (računato takođe na čiste metale).
3. RASTVOR B je formiran od potrebnih masa PtCl_4 i $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Hloridi Pt i Ir su, takođe, rastvoreni u 20% HCl. Dalje formiranje RASTVORA B vršeno je kao u tački 2.

III Nanošenje rastvora i termička obrada elektroda

1. Rastvor je nanošen na elektrode premazivanjem površine četkom pri čemu se posebno vodilo računa o ravnomernosti premazivanja.
2. Elektrode su, zatim, sušene do potpunog otparavanja rastvarača.
3. Posle toga su kraće termički tretirane na temperaturi iznad 400°C.
4. Postupak nanošenja rastvora i termičkog tretmana elektroda je ponovljen sve dok nije utrošena proračunata količina RASTVORA A. Zatim je postupak ponovljen na isti način sa potrebnom količinom RASTVORA B. Nakon poslednjeg nanošenja rastvora, elektrode su zagrevane duže vreme na temperaturama do 500°C.

Ovaj postupak je zaštićen u Zavodu za patente. U patentu su dati detaljni podaci o svim fazama rada procesa izrade ovih elektroda.

Zahvalnost

Autori ovog rada zahvaljuju se Ministarstvu nauke Republike Srbije za finansijsku podršku u realizaciji projekta br. 6727 za 2007. godinu.

ZAKLJUČAK

Novo aktivirane titanske elektrode sa oksidnim metalnim slojem izrađene su po sopstvenoj tehnologiji. Zbog mnogih prednosti kao što su: koroziona stabilnost, mehanička postojanost, visoko iskorišćenje struje u elektrohemijским procesima, ušteda energije, elektrokatalitička svojstva i jon selektivnost, one danas imaju višestruku primenu. Poboľšane radne i proizvodne karakteristika AOMS - elektrode uslovile su njihovu primenu u mnogim elektrohemijским procesima koji se odvijaju u nepovoljnim korozionim uslovima, ili zahtevaju primenu nerastvornih anoda radi sprečavanja kontaminacije radnog elektrolita (elektrohemijška depozicija plemenitih metala, hromiranje i td.). Naš doprinos razvoju ove nove oblasti elektrohemije je upravo predloženi jedinstveni postupak za proizvodnju aktiviranih elektroda. S obzirom na to da je oblast istraživanja novih elektrodnih materijala i ispitivanja njihovog elektrohemijškog ponašanja danas vrlo interesantna. Rad na osvajanju novih postupaka proizvodnje daje mogućnost izrade sve savremenijih materijala sa direktnom primenom u industrijskim procesima, povećavajući ekonomičnost rada i bolju zaštitu životne sredine. Sve pomenute osobine novih elektroda omogućavaju njihovu direktnu primenu u elektrometalurškim procesima, odnosno u elektrolitčkim procesima gde se zahteva dimenziono stabilna anoda i čist elektrolit, a njihova elektrokatalitička svojstva omogućila bi selektivnu katodnu depoziciju metala iz

kompleksnih elektrolita.

Literatura

1. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, 251-267, Zagreb (1982.)
2. G. Brauer, H.-J. Grube, Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie, 1704-1751, Stuttgart (1981.)
3. Njekrasov, Opšta hemija, 600-611, Moskva (1963.)
4. N. Radošević, Priručnik za hemičare i tehnologe, Beograd (1962.)
5. Ashok K. Vijh, Oxide and Oxide Films (Volume 6) New York (1981.)
6. D. R. Gabe, Oxide films on anodes during electrodeposition, 147-250, England (1981.)
7. M. Spasojević i ostali, Aktivirane elektrode sa oksidnim metalnim slojem, patent, Beograd (2007.)

**RENDGENO-DIFRAKCIONA ANALIZA ELEKTROHEMIJSKI
FORMIRANIH OKSIDNIH VRSTA NA BAKARNOJ OSNOVI**

**X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF OXIDE FORMATION ON
COPPER BASE BY ELECTROCHEMICAL METHOD**

R. Marković, R. Jonović, Lj. Avramović
Institut za rudarstvo i metalurgiju

Izvod

Cilj ovog rada bio je da se primenom rendgeno-difrakcione analize utvrdi sastav oksidnih vrsta dobijenih elektrohemijским postupkom na osnovi od bakra, pri konstantnoj vrednosti anodne gustine struje i različitim vrednostima temperature elektrolita.

Za proces anodne oksidacije bakra korišćen je vodeni rastvor Na_2SO_4 , koncentracije 1 mol/dm^3 , čija je pH vrednost održavana u granicama 6,5-7,5. Ispitivanja su obuhvatila tri različite vrednosti temperature elektrolita i to: 298, 323 i 348 K. Vrednost anodne gustine struje bila je konstantna i iznosila je 20 mA/cm^2 . Katodni bakar, čistoće 99,99 % Cu dobijen u pogonu elektrolitičke rafinacije bakra u Boru, predstavljao je osnovu za formiranje oksida.

Rezultati rendgeno-difrakcione analize pokazali su da je Cu(I) faza registrovana u svim uzorcima. Uočena je i pojava slabih refleksija koje su odgovarale Cu(II) oksidnoj vrsti, čime je pokazano da je na površini bakra formiran mešoviti oksid.

Posmatrajući intenzitet refleksija koje karakterišu Cu(I) oksid, uočeno je da sa povećanjem temperature elektrolita dolazi do njihove intenzifikacije.

ključne reči: *rendgeno-difrakciona analiza, elektrohemijska metoda, temperatura, Cu(I), Cu(II).*

Abstract

This work presents the investigation results of X-ray diffraction analysis of oxide formation on pure copper by electrochemical method for the constant value of anode current density and different electrolyte temperature values.

Electrochemical process was conducted in aqueous solution Na_2SO_4 , concentration of 1 mol/dm^3 and pH value was in range from 6.5-7.5. Value of anodic current density was 20 mA/cm^2 . The investigation values of electrolyte temperature were 298, 323 and 348 K.

Electrolytic copper, purity 99,99 % Cu, produced in Copper Refinery Plant Bor, was used as base for oxide formation.

The results of X-ray diffraction analysis were shown that the presence of Cu(I) oxide type was registered in all samples. The reflections which characterize Cu(II) oxide type have also appeared but with considerable low intensity. Intensity of reflection, which is characteristic for Cu(I) oxide, are intensified by an increase of electrolyte temperature. For temperature of 348 K, the intensity of reflection which is characteristic for monovalent copper oxide is the stronger.

Key words: *X-ray diffraction analysis, electrochemical method, temperature, Cu(I), Cu(II).*

UVOD

Interes za formiranje oksida na osnovi od bakra znatno je povećan posle pronalaska visokotemperaturnih superprovodnih keramičkih materijala.

Istraživanja su intenzivno nastavljena, što je rezultiralo dobijanjem materijala na bazi Y-Ba-Cu-O [1]. Visoke vrednosti kritičnih parametara ovog materijala inicirale su ispitivanja u oblasti sinteze i daljeg oblikovanja [2,3]. Raspored u kristalnoj rešetki ovog materijala daje objašnjenje za povećani interes iznalaženja što jednostavnijih metoda za formiranje oksida bakra. Da se superprovodni elektroni nalaze u ravnima i lancima bakarnih i kiseoničnih atoma, dokazano je merenjem električne provodljivosti unutar bakar-kiseoničnih ravni. Na osnovu toga je dokazano da je ona nekoliko stotina puta veća od provodljivosti u ravni koja ne sadrži nepopunjene kiseonične položaje. Ova pojava dokazuje da oksidni slojevi bakra predstavljaju jednu od veoma važnih komponenata za formiranje superprovodljivosti navedenih materijala.

EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanja su izvedena pri konstantnoj vrednosti anodne gustine struje od 20 mA/cm^2 , pri različitim vrednostima temperature elektrolita od: 298, 323 i 348 K. Vodeni rastvor Na_2SO_4 , koncentracije 1 mol/dm^3 , bez prisustva jona bakra, čija je pH vrednost održavana u granicama 6,5-7,5, korišćen je kao elektrolit. Proces je prekidan u momentu pojave praha oksida na površini elektrode ili nakon pojave zamućenja rastvora.

Aparatura koja je korišćena za ispitivanja sastojala se od elektrohemijske ćelije, izvora konstantne jednosmerne struje i sistema za termostatiranje.

Troelektrodna elektrohemijska ćelija bila je sastavljena od: tela ćelije, poklopca ćelije, radne, referentne i pomoćne elektrode, kao i termometra. Telo elektrohemijske ćelije predstavljao je sud cilindričnog oblika sa ravnim dnom, ukupne zapremine 100 ml. Sud je bio sa duplim zidovima od vatrostalnog stakla. Kroz međuprostor, cirkulisala je voda za termostatiranje. Radi stalne kontrole radne temperature rastvora, korišćen je živin termometar opsega do 398 K. Poklopac ćelije izrađen od teflona imao je pet konusnih otvora za elektrode i termometar. Slobodan otvor iskorišćen je za odvodjenje gasova koji nastaju tokom procesa. Kao radna elektroda korišćen je katodni bakar, čistoće 99,99%, aktivne površine 1 cm^2 , a kao referentna elektroda, SCE sa stalnim potencijalom od 0,242 V na temperaturi od 298 K. Platinska žica oblika spirale, prečnika 0,8 mm i dužine 30 cm korišćena je kao pomoćna elektroda.

Kao izvor jednosmerne struje, korišćen je potenciostat - galvanostat, proizvodnje "AMEL" Milano, model 551. Osnovu sistema za termostatiranje

sačinjavao je ultratermostat (THERMOSTAT U1) iz koga je voda cirkulisala kroz oblogu elektrohemijske ćelije.

Hemikalije za pripremu radnog elektrolita bile su p.a. čistoće, a bidestilovana voda je korišćena za pripremu vodenih rastvora.

Stabilna pH vrednost rastvora održavana je dodavanjem 10% vodenog rastvora NaOH ili 0.1 M vodenog rastvora H₂SO₄.

REZULTATI I DISKUSIJA

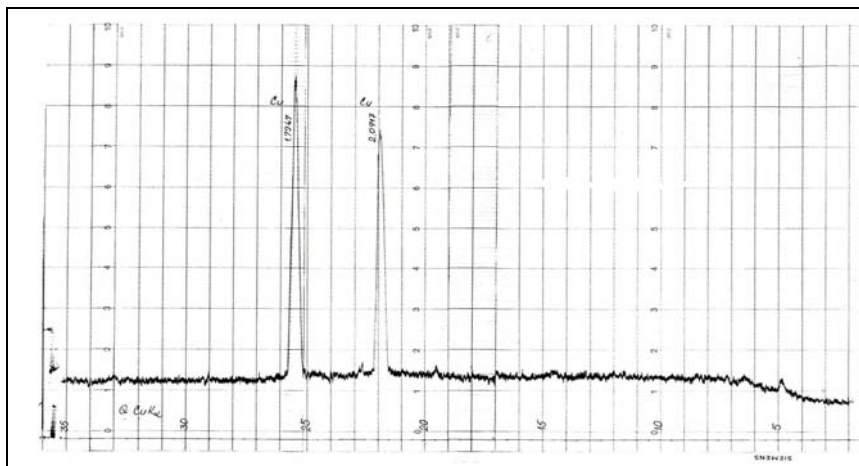
Elektrohemijska ćelija je pre svakog eksperimenta prana smešom HNO₃ i H₂SO₄, pa ispirana običnom i bidestilovanom vodom i na kraju radnim rastvorom. U elektrohemijsku ćeliju je sipan sveže pripremljen radni rastvor. U cilju obezbeđenja tehnoloških uslova izvođenja eksperimenata što bližih industrijskim, iz elektrolita nije udaljavan kiseonik. Radna temperature elektrolita postizana je termostatiranjem ćelije.

Pre uranjanja u ćeliju, radna i pomoćna elektroda su hemijski tretirane u razblaženoj azotnoj kiselini i ispirane bidestilovanom vodom. Referentna elektroda je samo ispirana bidestilovanom vodom i radnim rastvorom.

Površina radne elektrode je mehanički polirana, i to, prvo na abrazivnom papiru: 0000 a zatim na filcu koji je natopljen suspenzijom glinice 0,3 μm. Nakon poliranja, elektroda je ispirana destilovanom i bidestilovanom vodom.

Po završetku elektrohemijskog procesa, prekidano je strujno kolo, elektrode su vadene iz ćelije i ispirane destilovanom i bidestilovanom vodom.

Fazni sastav dobijenih uzoraka ispitivan je rendgeno-difrakcionom analizom na rendgenu firme „Richard Seifert and CO Rongenwerk“ - Hamburg, Simens. Za snimanje je korišćena Cu-antikataka sa filtriranim zračenjem Ni - filterima, pri naponu struje od 40 KV i jačini struje od 20 mA. Navedena karakterizacija poslužila je za kvalitativno definisanje prisutnih faza u formiranom oksidu bakra.

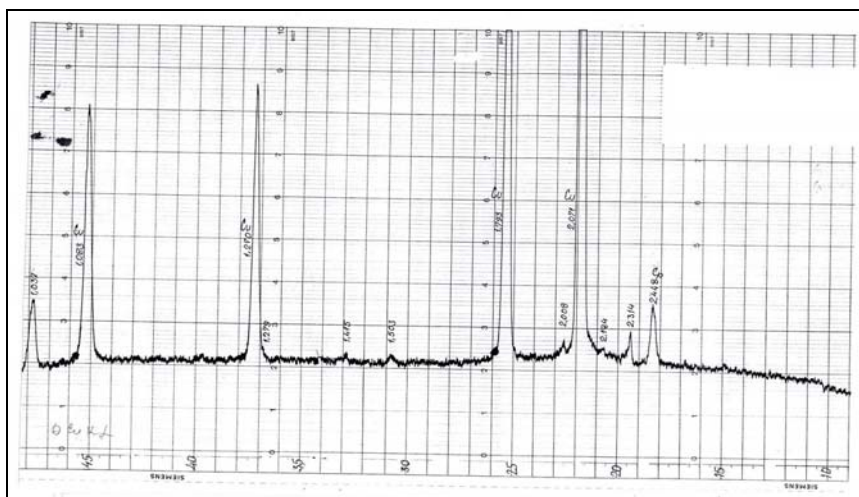


Sl. 1. Difraktogram elementarnog bakra

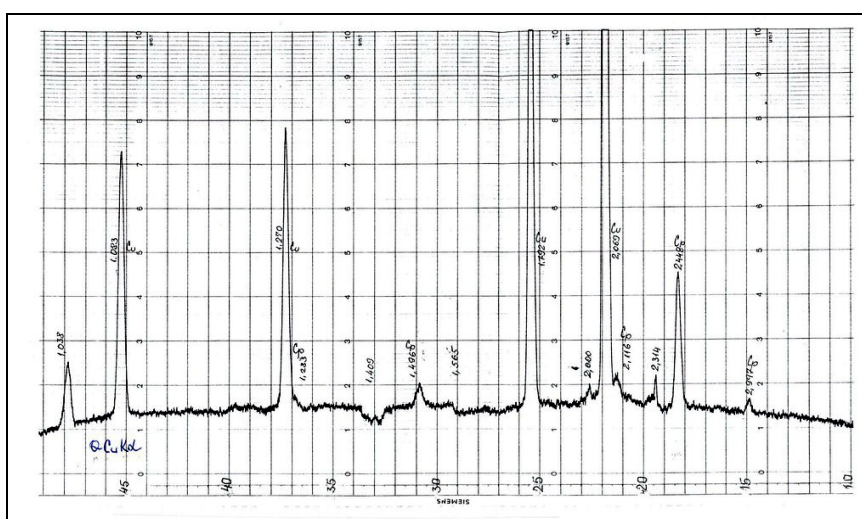
Difraktogramom na slici 1 prikazuje uzorak čistog bakra, a na slikama 2, 3 i 4 su, difraktogrami uzoraka dobijenih pri različitim vrednostima temperature elektrolita. Na njima se uočava dominantnost refleksija karakterističnih za elementarni bakar, što se objašnjava velikom razlikom u masama osnovnog metala (Cu) i formiranog oksida.

Analizom difraktograma, sl. 2, pored refleksija karakterističnih za elementarni Cu, uočavaju se i refleksije koje odgovaraju Cu(I) oksidnoj fazi. Poređenjem vrednosti pikova koji odgovaraju navedenom oksidu, sa vrednostima pikova za elementarni Cu, uočava se da na vrednosti ugla refleksije od 21° može doći do preklapanja pikova za Cu i Cu(I) oksid. Mnogo veća masena zastupljenost elementarnog bakra uslovljava da se ovaj pik u potpunosti pripíše elementarnom bakru. Za pik na uglu refleksije od 37° , može se reći da odgovara Cu(I) oksidnoj fazi, mada i u ovom slučaju postoji mogućnost delimičnog preklapanja sa pikom elementarnog bakra. Pojava slabe refleksije na uglu od $\sim 19,5^\circ$, odgovara dvovalentnoj oksidnoj formi kao i pojava refleksije na uglu od $\sim 31^\circ$.

Poređenjem prisutnih pikova koji odgovaraju jednovalentnom oksidu bakra (difraktogram na slici 3.) sa pikovima za istu fazu na difraktogramu slike br. 2, uočava se povećanje broja pikova. Ovo je posledica povećanja mase oksida sa porastom temperature. Na uglovima između 21 i 22° , došlo je do razdvajanja refleksija koje odgovaraju elementarnom bakru i jednovalentnom oksidu bakra. Takođe, došlo je i do pojave novog pika na uglu od $\sim 15^\circ$. Intenzitet pika jednovalentnog oksida na uglu od $\sim 37^\circ$ je povećan u odnosu na intenzitet odgovarajućeg pika kod difraktograma na slici br. 2, što se može pripisati povećanju mase oksida na površini bakra. I dalje je prisutna refleksija na uglu od $\sim 19,5^\circ$, koja odgovara dvovalentnoj oksidnoj formi. Pik na uglu od $\sim 31^\circ$, sadrži obe oksidne forme, s obzirom na to da se karakteristični pikovi nalaze na veoma bliskim vrednostima uglova.



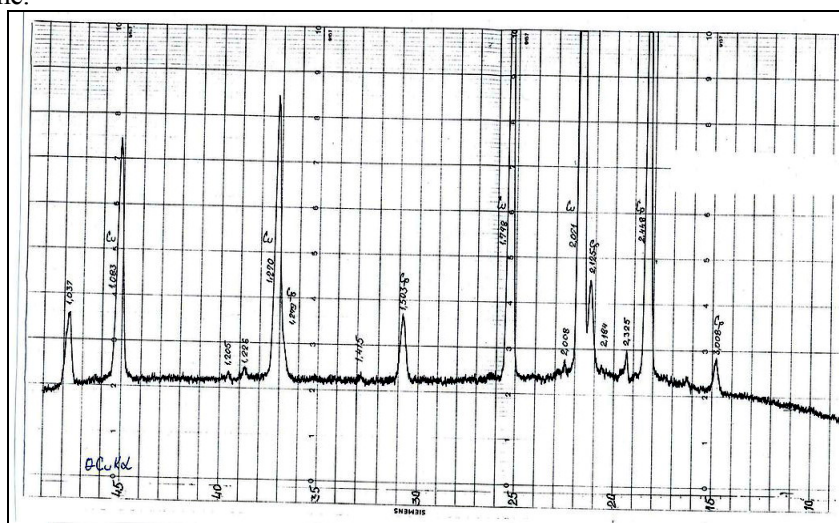
Sl. 2. Difraktogram uzorka dobijenog pri T elektrolita od 298 K



Sl. 3. Difraktogram uzorka dobijenog pri T elektrolita od 323 K

Na difraktogramu prikazanom na slici br. 4, koji se odnosi na uzorak dobijen pri temperaturi elektrolita od 348 K, prisutne su refleksije za elementarni Cu i jednovalentni oksid. Poređenjem difraktograma na slici br. 4, sa difraktogramima na slikama br. 2 i br. 3, uočava se veće razdvajanje bliskih pikova koji karakterišu elementarni bakar i jednovalentnu oksidnu formu bakra pri vrednostima ugla između 21 i 22°. Takođe, poređenjem visine pikova koji odgovaraju jednovalentnoj oksidnoj formi bakra, može se zaključiti da je povećanje visine pika, uslovljeno povećanjem mase oksida.

Refleksije za koje na difraktogramu nema oznaka komponente kojoj odgovaraju, najverovatnije, se mogu pripisati dvovalentnom oksidu bakra. Preklapanje nekih od karakterističnih refleksija za jednovalentan i dvovalentan oksid bakra, navode na pretpostavku da je u ispitivanom uzorku oksida prisutna i Cu (II) oksidna faza, mada u veoma niskom procentu u odnosu na prisustvo Cu (I) oksidne forme.



Sl. 4. Difraktogram uzorka dobijenog pri T elektrolita od 348 K

ZAKLJUČAK

Analizom rezultata rendgeno-difrakcione analize, potvrđeno je prisustvo jednovalentnog oksida na površini bakra kod svih uzoraka.

Pojava izuzetno slabih refleksija, koje ne odgovaraju jednovalentnom oksidu, pripisuju se pojavi veoma male količine dvovalentnog oksida bakra u ukupnoj masi formiranog oksida.

Povećanje visine pikova koji odgovaraju jednovalentnom oksidu bakra sa povećanjem temperature elektrolita ukazuje na povećanje mase oksida sa porastom vrednosti temperature. To je potvrđeno i vrednošću intenziteta refleksija koje odgovaraju jednovalentnom oksidu, najjačem kod uzorka dobijenog pri temperaturi elektrolita od 348 K.

Literatura

1. K.Watanabe, H.Yamane, H.Kurosawa, Appl.Phys.Lett., 54, 21 (1989), str. 575-577.
2. W.Weber, L.Pederson, J.Prince, Advanced Ceramic Materials, vol.2, No 3B, Special Issue, (1987), str. 471-479.

3. K. Sygiyama, *Journal of Materials Science Letters* 7, (1988), 450-452.

**MATEMATIČKI MODEL PROCESA PREČIŠĆAVANJA
HEKSAHLOOROPLATINSKE KISELINE**

**MATHEMATICAL MODEL OF HEXACHLOROPLATINIC ACID
PURIFICATION PROCESS**

Lj. Avramović, R. Marković, R. Jonović
Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor

Izvod

U radu su prikazani rezultati prečišćavanja rastvora heksahloroplatinske kiseline primenom jonske izmene na jonoizmenjivaču Dowex 50(H⁺). Utvrđeni su optimalni parametri procesa (temperatura, brzina i redosled sorpcije prisutnih katjona).

Dobijeni eksperimentalni rezultati poslužili su za primenu matematičkog modela polinomske regresije u cilju utvrđivanja zavisnosti stepena sorpcije (α) i vremena trajanja (t) procesa jonske izmene. Model polinomske regresije je primenljiv ukoliko se vrednost stepena korelacije (R) nalazi u intervalima $(+0,75 \div +1)$ i $(-0,75 \div -1)$.

Ključne reči: jonska izmena, heksahloroplatinska kiselina, sorpcija katjona

Abstract

This work presents the realized results in the purification process of hexachloroplatinic acid solution by using of ion exchange on Dowex 50(H⁺) ion-exchanger. Optimum parameters of process (temperature, rate and order of sorption degree of present cation) were estimated.

The obtained experimental results, were applied for the use of mathematical model of polynomial regression for the aim of evaluation the sorption degree dependence (α) on time (t), of ion exchange process. Model of polynomial regression is usable if value of correlation degree (R) is in range $(+ 0.75 \div +1)$ and $(- 0.75 \div -1)$.

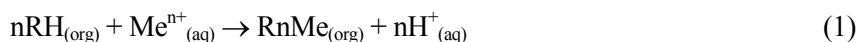
Keywords: ion exchange, hexachloroplatinic acid, cation sorption

UVOD

Jonska izmena je stehiometrijski i reverzibilan proces i svaki jon (funktionalna grupa) koji se odvajaju sa jonoizmenjivača zamenjuje se ekvivalentnom količinom drugog jona iz rastvora, tako da ukupna promena jona ostaje konstantna. Osnovna podela jonoizmenjivača je na katjonske i anjonske.

U kontaktu sa rastvorom koji sadrži disocirana jedinjenja, katjoniti izmenjuju katjon H⁺ koji se nalazi u njihovoj strukturi, ekvivalentnom količinom drugog katjona iz rastvora.

Opšta jednačina katjonske izmene data je jednačinom (1).



Dosadašnja razmatranja ukazuju na to da je jonska izmena difuzioni proces [1,2]. Brzina jonske izmene određena je difuzijom jona, mada ne treba zanemariti uticaje kao što su pritisak bubrenja i specifične interakcije koje prate proces izmene jona, kao i temperatura procesa [3]. Sa porastom temperature koeficijent difuzije raste, pa se stoga povećava i brzina reakcije jonske izmene. Međutim, temperatura rastvora, zbog male termičke stabilnosti jonita, ne treba da bude iznad 50-60°C [4].

Za eksperimentalna istraživanja u ovom radu korišćena je platina tehničkog kvaliteta, koja se dobija pri preradi anodnog mulja u Boru. Rastvaranjem platine u hlorovodoničnoj kiselini, uz prisustvo hlora kao oksidansa, dobija se rastvor heksahloroplatinske kiseline prema jednačini (2).



S obzirom na to da u sonokiselom rastvoru platina egzistira u obliku anjona $[PtCl_6]^{2-}$, a primese neplemenitih metala su u obliku katjona (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}) najpogodniji proces za prečišćavanje rastvora heksahloroplatinske kiseline od prisutnih jona metala je jonska izmena primenom pogodnog katjonskog izmenjivača.

U literaturi [1,2,3] dat je veći broj jonoizmenjivača koji se primenjuje u procesu prečišćavanja rastvora heksahloroplatinske kiseline (AV-17, KU-2, Dowex 50 (H^+), AN-40 i dr.), dok novija istraživanja [5-9] ukazuju na primenu citozena, posebno kod metala iz platinske grupe (PGM).

OPIS EKSPERIMENATA

Eksperimenti su izvedeni u specijalno konstruisanoj ćeliji za merenje brzine jonske izmene sa mogućnošću održavanja stalne temperature rastvora i kontinualnog merenja promene pH rastvora. Eksperimenti su izvođeni u stacionarnim uslovima, uz stalno mešanje faza [4]. Korišćen je jonoizmenjivač komercijalnog naziva Dowex 50x8 u H^+ obliku sa prosečnom veličinom zrna poluprečnika $r_0 = 6,5 \cdot 10^{-4}$ m. Za svaki ogled je korišćeno 2 g jonoizmenjivača i 250 cm^3 rastvora H_2PtCl_6 određene koncentracije.

S obzirom na to da su joni Fe^{3+} , Ca^{2+} i Mg^{2+} u najvećoj meri zastupljeni u polaznom rastvoru, to su i ispitivanja usmerena na proučavanje stepena sorpcije navedenih jona [10,11].

Reakcije jonske izmene ispitivanih jona dati su jednačinama (3), (4) i (5).





U toku procesa jonske izmene vršena je kontinualna analitička kontrola promene koncentracije elemenata primenom apsorpcio-spektrofotometrijske metode na uređaju AAS-703 (Atomic Absorption Spectrophotometer).

Dobijeni eksperimentalni rezultati procesa prečišćavanja rastvora heksahloroplatinske kiseline poslužili su za primenu matematičkog modela polinomske regresije. Model polinomske regresije [12,13] primenljiv je ukoliko se vrednost stepena korelacije (R) nalazi u intervalima (+0,75 ÷ +1) i (-0,75 ÷ -1).

REZULTATI I DISKUSIJA

Dobijeni eksperimentalni rezultati prikazani na slikama 1-5 predstavljaju grafičku zavisnost stepena sorpcije od vremena trajanja procesa jonske izmene iz kojih je moguće odrediti poluvremena reakcije, $\tau_{0,5}$, za svaki od sorbovanih jona. Stepen sorpcije predstavlja odnos koncentracija dat u jednacini (6):

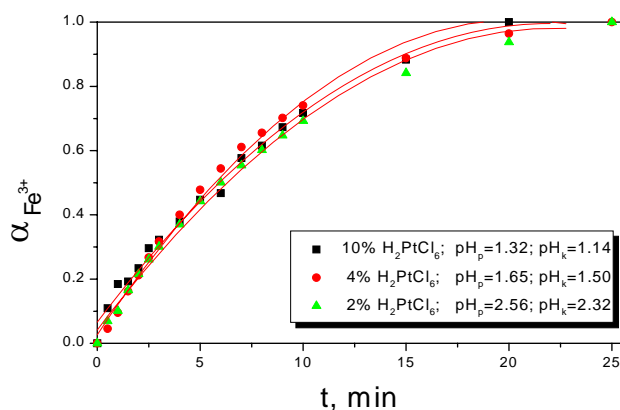
$$\text{Stepen sorpcije } (\alpha) = \frac{C_0 - C_i}{C_0 - C_t} \quad (6)$$

C_0 - koncentracija jona u rastvoru na početku procesa sorpcije,
 C_i - koncentracija jona u rastvoru u toku procesa sorpcije,
 C_t - koncentracija jona u rastvoru na kraju procesa sorpcije.

Razlika $C_0 - C_t$ predstavlja ukupnu količinu sorbovanog jona. U svim ogle-
 dima je na kraju procesa za svaki od jona stepen sorpcije = 1, što ukazuje na
 potpunu sorpciju jona i njegovo kvantitativno uklanjanje iz rastvora.

U cilju utvrđivanja zavisnosti stepena sorpcije (α) i vremena trajanja (t)
 procesa jonske izmene za svaki eksperimentalni rezultat primenjen je
 matematički model polinomske regresije.

Na slici 1 prikazana je zavisnost promene stepena sorpcije Fe^{3+} ion (α) od
 vremena (t) pri različitim koncentracijama polaznog rastvora heksahloro-
 platinske kiseline, H_2PtCl_6 . U legendi na slici 1 date su koncentracije H_2PtCl_6 i
 odgovarajuće pH vrednosti rastvora na početku (pH_p) i na kraju (pH_k) procesa
 jonske izmene.



Sl. 1. Uticaj promene koncentracije H_2PtCl_6 na stepen sorpcije Fe^{3+} na $T=293K$

Dobijene zavisnosti mogu se prikazati jednačinama 7, 8 i 9, dobijenih nakon primene polinomske regresije:

$$\alpha_{1(10\% H_2PtCl_6)} = 0,06668 + 0,08454 t - 0,00192 t^2 \quad (7)$$

Odstupanje od polinomske regresije $SD = 0,02647$, a stepen korelacije $R = 0,99242$.

$$\alpha_{2(4\% H_2PtCl_6)} = 0,02792 + 0,09598 t - 0,00235 t^2 \quad (8)$$

Odstupanje od polinomske regresije $SD = 0,02964$, a stepen korelacije $R = 0,99259$.

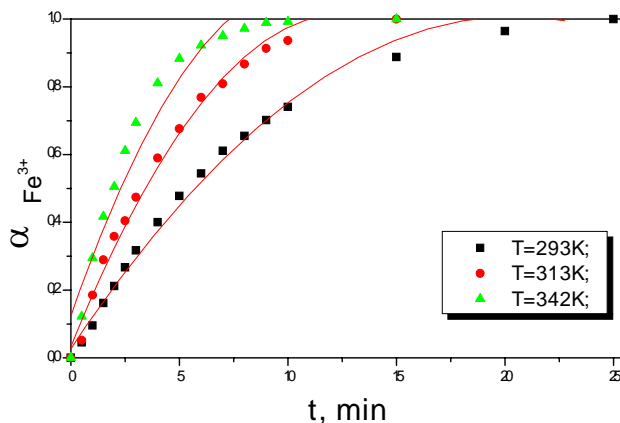
$$\alpha_{3(2\% H_2PtCl_6)} = 0,04282 + 0,08452 t - 0,0019 t^2 \quad (9)$$

Odstupanje od polinomske regresije $SD = 0,0256$, a stepen korelacije $R = 0,99387$.

Promena koncentracije polaznog rastvora heksahloroplatinske kiseline ne utiče bitno na stepen sorpcije Fe^{3+} jona, što je prikazano na slici 1. Slična zavisnost je dobijena i za ostale prisutne katjone u rastvoru heksahloroplatinske kiseline. Iz tih razloga je za dalja istraživanja korišćen 4% rastvor H_2PtCl_6 .

Uticaj promene temperature rastvora na stepen sorpcije Fe^{3+} , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona prikazan je na slikama 2, 3 i 4.

Dobijene eksperimentalne zavisnosti se, nakon primene matematičkog modelovanja, mogu iskazati u analitičkom obliku za svaki od ispitivanih jona Fe^{3+} , Ca^{2+} i Mg^{2+} , respektivno, što je dato jednačinama 10-18.



Sl. 2. Uticaj promene temperature na stepen sorpcije Fe^{3+} u 4% H_2PtCl_6

$$\alpha_{4(293K)} = 0,02792 + 0,09598 t - 0,00235 t^2 \quad (10)$$

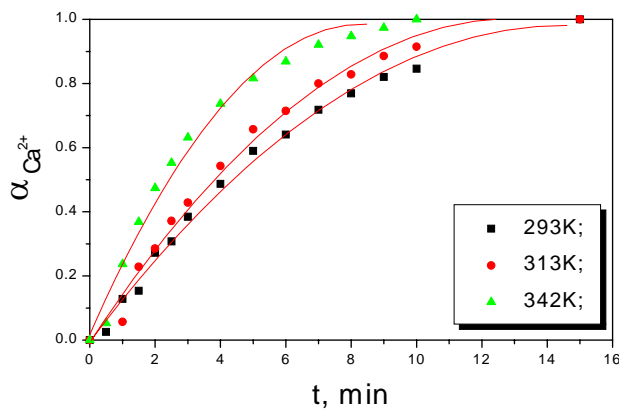
Odstupanje od polinomske regresije SD = 0,02964, a stepen korelacije R = 0,99259.

$$\alpha_{5(313K)} = 0,0343 + 0,15725 t - 0,00631 t^2 \quad (11)$$

Odstupanje od polinomske regresije SD = 0.03264, a stepen korelacije R = 0,99166.

$$\alpha_{6(342K)} = 0,12531 + 0,18319 t - 0,00867 t^2 \quad (12)$$

Odstupanje od polinomske regresije SD = 0,08356, a stepen korelacije R = 0,94755.



Sl. 3. Uticaj promene temperature na stepen sorpcije Ca^{2+} u 4% H_2PtCl_6

$$\alpha_{7(293\text{K})} = -0,00485 + 0,13555 t - 0,00466 t^2 \quad (13)$$

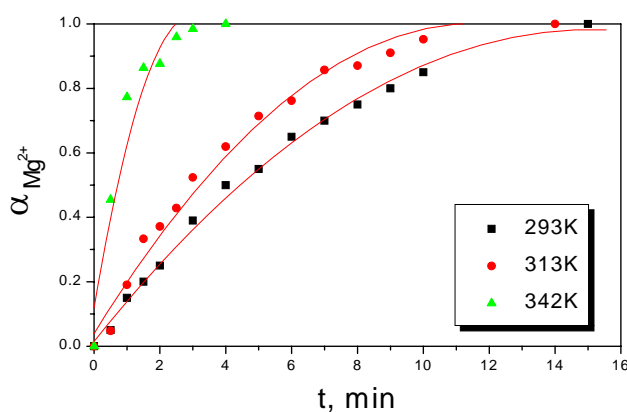
Odstupanje od polinomske regresije SD = 0,02541, a stepen korelacije R = 0,99465.

$$\alpha_{8(313\text{K})} = -0,00663 + 0,15561 t - 0,00599 t^2 \quad (14)$$

Odstupanje od polinomske regresije SD = 0,03532, a stepen korelacije R = 0,99014.

$$\alpha_{9(342\text{K})} = 0,018 + 0,23218 t - 0,01394 t^2 \quad (15)$$

Odstupanje od polinomske regresije SD = 0,04382, a stepen korelacije R = 0,98613.



Sl. 4. Uticaj promene temperature na stepen sorpcije Mg^{2+} u 4% H_2PtCl_6

$$\alpha_{10(293\text{K})} = 0,01566 + 0,128 t - 0,00424 t^2 \quad (16)$$

Odstupanje od polinomske regresije SD = 0,02282, a stepen korelacije R = 0,99568.

$$\alpha_{11(313\text{K})} = 0,04058 + 0,16582 t - 0,00715 t^2 \quad (17)$$

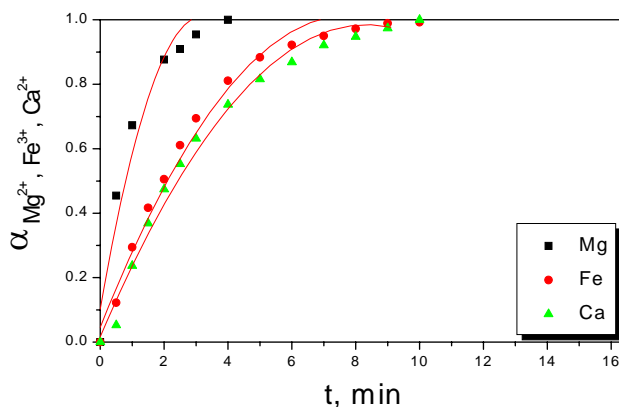
Odstupanje od polinomske regresije SD = 0,0429, a stepen korelacije R = 0,98565.

$$\alpha_{12(342\text{K})} = 0,12052 + 0,60491 t - 0,10076 t^2 \quad (18)$$

Odstupanje od polinomske regresije SD = 0,11456, a stepen korelacije R = 0,91852.

Za sve ispitivane jone (slike 2, 3 i 4) utvrđeno je da se na višim temperaturama znatno povećava stepen sorpcije. Eksperimentalni rezultati su pokazali da u ispitivanom opsegu, temperatura od 342 K predstavlja optimalnu vrednost.

Rezultati ispitivanja stepena sorpcije Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} služili su za uporedni prikaz promene stepena sorpcije od vremena pri odabranim optimalnim parametrima (Figure 5).



Sl. 5. Stepen sorpcije katjona Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} u 4% H_2PtCl_6 , na $T=342K$

Na slici 5 dat je redosled stepena sorpcije jona: Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , odnosno selektivnost korišćenog jonoizmenjivača prema ispitivanim jonima.

Dobijene zavisnosti mogu se iskazati jednačinama 19-21.

$$\alpha_{13(Mg)} = 0,10354 + 0,56995 t - 0,0895 t^2 \quad (19)$$

Odstupanje od polinomske regresije $SD = 0,09393$, a stepen korelacije $R = 0,95478$.

$$\alpha_{14(Fe)} = 0,04751 + 0,24887 t - 0,01602 t^2 \quad (20)$$

Odstupanje od polinomske regresije $SD = 0,04296$, a stepen korelacije $R = 0,98634$.

$$\alpha_{15(Ca)} = 0,018 + 0,23218 t - 0,01394 t^2 \quad (21)$$

Odstupanje od polinomske regresije $SD = 0,04382$, a stepen korelacije $R = 0,98613$.

ZAKLJUČAK

Rezultati eksperimentalnog istraživanja ukazuju na sledeće:

- Primenjen jonoizmenjivač Dowex 50x8 (H^+) potpuno sorbira katjone iz rastvora i omogućava dobijanje rastvora heksahloroplatinske kiseline visokog stepena čistoće.
- Optimalna temperatura procesa jonske izmene je $T=342K$.

- Utvrđen redosled stepena sorpcije katjona je: $Mg^{2+} > Fe^{3+} > Ca^{2+}$.
- Dobijene vrednosti stepena korelacije (R) kod svih ispitivanih zavisnosti su bliske vrednosti 1, što potvrđuje opravdanost korišćenja metode polinomske regresije drugog stepena.

Literatura

1. Paterson, R. *An Introduction to Ion Exchange*, London, 1978, 38.
2. Kunin, R. *Elements of Ion Exchange*, London, 15-17.
3. Pacović, N. *Hydrometallurgy*, Bor, 1980, 273.
4. Jovanović, L., Avramović, Lj., Ristić B., Avramović, Z. *IX Yugoslav Congress of Chemistry and Chemical Technology*, Herceg Novi, 1992, 48.
5. Guibal, E., Larkin, A., Vincent, T., Tobin, J. Chitosan for Platinum Recovery from Dilute Effluents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38(10) 4011-4022.
6. Baba, Y., Hirakawa, H. Selective Adsorption of Palladium (II), Platinum (IV) and Mercury (II) on a New Chitosan Derivative Possessing Pyridyl Group. *Chem. Lett.*, 1992, 1905-1908.
7. Inoue, K., Yamaguchi, T., Iwasaki, M., Ohto, K., Yoshizuka, K. Adsorption of Some Platinum Group Metals on Some Complexane Types of Chemically Modified Chitosan, *Sep. Sci. Technol.*, 1995, 30, 2477-2489.
8. Guibal, E., Vincent, T., Navarro-Mendoza, R. Synthesis and Characterization of a Thiourea- Derivative of Chitosan for Platinum Recovery, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 75, 119-134.
9. Milot, C., McBrien, J., Allen, S., Guibal, E. Influence of Physicochemical and Structural Characteristics of Chitosan Flakes on Molybdate Sorption, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 68, 571-580.
10. Jovanović, L., Avramović, Lj., Ristić B., *VI Yugoslav Symposium on Metallurgy*, Vrnjačka banja, 1996, 198-201.
11. Avramović, B. Ristic, D. Stanković, International Conference IEX 2004, Cambridge, UK, July 4-7, 2004.
12. Blažić, M. *General Statistics*, Belgrade, 1982, 334-395.
13. Goldberg, M. *An Introduction to Probability Theory with Statistical Applications*, New York and London, 1984.

UPUTSTVO AUTORIMA

Časopis BAKAR izlazi dva puta godišnje i objavljuje naučne, stručne i pregledne radove. Kategorizaciju rada određuje recenzent.

Pri pisanju i pripremi rukopisa za štampu treba se pridržavati sledećih uputstava:

Rad treba da sadrži: izvod (8-10 redova) na srpskom i engleskom jeziku, ključne reči na srpskom i engleskom jeziku, uvod, eksperimentalni deo, prikaz rezultata, diskusiju i zaključak.

Na prvoj strani je naslov rada na srpskom i engleskom jeziku (naslov rada ne treba da sadrži simbole, formule i skraćenice). Ispod naslova staviti ime i prezime svakog autora sa titulom, naziv i mesto institucija u kojima rade autori. Na kraju prve strane navesti punu adresu jednog autora, radi prepiske.

Rukopis treba da bude otkucan sa jedne strane lista A4 formata.

Preporučuje se da celokupan rukopis, uključujući sve priloge, ne bude veći od 15 strana.

Autori su dužni da se pridržavaju Međunarodnog sistema jedinica (SI) i Zakona o mernim jedinicama i merilima (Službeni list SFRJ 32(1976)341), kao i preporučenih IUPAC-ovih simbola fizičkih i hemijskih veličina (Glasnik hemijskog društva, Beograd 39(1974) 319-328).

Literaturni navodi se numerišu onim redom kojim se pojavljuju u tekstu arapskim brojevima normalne veličine u uglastim zagradama a spisak navedene literature se prilaže na kraju. Skraćene nazive časopisa treba navoditi prema Međunarodnom kodeksu za skraćivanje naslova pojedinačnih publikacija koji je naveden u JUS-u A.02.200 i u Službenom listu SFRJ 46(1981). Radovi se navode na sledeći način:

- [1] R. Vračar, G. Jovanović, K. Cerović, S. Stopić, Ž. Kamberović, Metalurgija, 3(1997)243.
- [2] B. A. Wills, Mineral Processing Technology, Pergamon Press, Oxford, 1979, str. 35.

Skraćenice i simbole treba objasniti pri prvoj upotrebi u tekstu, a može se dati njihov spisak na kraju rukopisa.

Rukopis rada se dostavlja na adresu:

Časopis Bakar
Institut za rudarstvo i metalurgiju
Indok centar
19210 Bor

Molimo autore da radove obavezno dostavljaju u 2 štampana primerka i snimljene na diskete, CD ili E-mail adresu:

- indok@ibb-bor.co.yu

Za obaveštenja koristiti telefon: 030/435-198.

SADRŽAJ
CONTENS

V. Tasić, D. Milivojević, M. Pavlov	
KONTROLA KVALITETA VAZDUHA U BORU (TEORIJA I PRAKSA) (matematički aparat, informatička infrastruktura)	
AIR QUALITY CONTROL IN BOR (TEORY AND PRACTICE) (mathematical methods, information infrastructure)	1
V. Ljubojev, M. Bugarin, S. Krstić	
GEOLOŠKA ISTRAŽIVANJA U KOMPLEKSU „CEROVO – CEMENTACIJA“	
GEOLOGICAL INVESTIGATION IN THE CEROVO – CEMENTACIJA	17
V. Conić, V. Gardić, Ž. Gojković	
BIOHIDROMETALURŠKI POSTUPAK DOBIJANJA BAKRA IZ OTPADNIH RASTVORA POGONA ELEKTROLIZE	
BIOHYDROMETALLURGICAL PROCESS OF COPPER PRODUCING FROM TANKHOUSE WASTE SOLUTION	25
N. Petrović, B. Anđelić, C. Ristić	
ANALIZA REZULTATA HEMIJSKE KONTROLE KVALITETA UVOZNOG KONCENTRATA BAKRA	
ANALYSIS OF CHEMICAL QUALITY CONTROL RESULTS OF IMPORTED COPPER CONCENTRATE	33
B. Anđelić, N. Petrović, R. Kovačević	
HEMIJSKA ANALIZA TROKOMPONENTNOG SISTEMA ZLATO-PLATINA-RODIJUM	
CHEMICAL ANALYSIS OF THE THREE-COMPONENT SYSTEM OF GOLD-PLATINUM-RHODIUM ALLOY	41
B. Pešovski, V. Cvetkovski, M. Spasojević*	
NOVE TITANSKE POVRŠINSKI AKTIVIRANE ELEKTRODE SA OKSIDNIM METALNIM SLOJEM	
THE NEW TITANIUM ELECTRODE SURFACES ACTIVATED BY OXIDE METAL LAYER	49
R. Marković, R. Jonović, Lj. Avramović	
RENDGENO-DIFRAKCIJNA ANALIZA ELEKTROHEMIJSKI FORMIRANIH OKSIDNIH VRSTA NA BAKARNOJ OSNOVI	
X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF OXIDE FORMATION ON COPPER BASE BY ELECTROCHEMICAL METHOD	57
Lj. Avramović, R. Marković, R. Jonović	
MATEMATIČKI MODEL PROCESA PREČIŠĆAVANJA HEKSAHLOROPLATINSKE KISELINE	
MATHEMATICAL MODEL OF HEXACHLOROPLATINIC ACID PURIFICATION PROCESS	63

BAKAR je časopis baziran na bogatoj tradiciji stručnog i naučnog rada iz oblasti koje se bave problemima dobijanja i prerade bakra kao i dodirnih oblasti. Izlazi dva puta godišnje.

Izdavač

Institut za rudarstvo i metalurgiju
Indok centar

Redakcioni odbor

Prof. dr Vlastimir Trujić, viši naučni saradnik,
Dr Milenko Ljubojev, naučni savetnik,
Dr Ana Kostov, viši naučni saradnik,
Dr Mile Bugarin, viši naučni saradnik,
Dr Miroslav Ignjatović, naučni savetnik,
Prof. dr Milan Antonijević,
Prof. dr Zvonimir Stanković,
Prof. dr Velizar Stanković,
Prof. dr Nedeljko Magdalinović

Izdavački savet

Dragan Bojović, dipl.inž.,
Blaža Lekovski, dipl.inž.,
Dragoljub Cvetković, dipl.inž.,
Mr Dragan Milivojević,
Mr Novica Milošević, dipl.hem.

Glavni i odgovorni urednik

Dr Milenko Ljubojev, naučni savetnik,
dopisni član JINA

Zamenik glavnog i odgovornog urednika

Đorđe Stanković, dipl. inž.

Urednik

Vesna Marjanović, dipl. inž.

Lektor

Ljubiša Aleksić, prof.

Tehnički urednik

Suzana Cvetković

Adresa redakcije

Institut za rudarstvo i metalurgiju
19210 Bor, Zeleni bulevar 35
Tel. 030/435-198, Fax 030/435-175
E – mail: indok@ibb-bor.co.yu

Priprema za štampu

Institut za rudarstvo i metalurgiju,
Zavod za informacione sisteme

Štampa

Grafomedtrade Bor

Tiraž: 150 primeraka

COPPER is a magazine based on rich tradition of expert and scientific work from the field of copper production and treatment as well as from the familiar fields of science. It is published twice a year.

Publisher

Mining and Metallurgy Institute
Indok center

Editorial Board

Prof. D.Sc. Vlastimir Trujić,
D.Sc. Milenko Ljubojev,
D.Sc. Ana Kostov,
D.Sc. Mile Bugarin,
D.Sc. Miroslav Ignjatović,
Prof. D. Sc. Milan Antonijević,
Prof. D.Sc. Zvonimir Stanković,
Prof. D.Sc. Velizar Stanković,
Prof. D.Sc. Nedeljko Magdalinović

Publishing Council

B.Sc. Dragan Bojović,
B.Sc. Blaža Lekovski,
B. Sc. Dragoljub Cvetković,
M.Sc. Dragan Milivojević,
M.Sc. Novica Milošević

Editor-in-chief

D. Sc. Milenko Ljubojev

Executive editor-in-chief

B. Sc. Đorđe Stanković

Editor

B. Sc. Vesna Marjanović

Lectors

Ljubiša Aleksić, prof.

Technical Editor

Suzana Cvetković

Editorial office address

Mining and Metallurgy Institute
19210 Bor, 35 Zeleni bulevar
Phone 030/435-198, Fax 030/435-175
E – mail: indok@ibb-bor.co.yu

Preparation for printing

Mining and Metallurgy Institute
Department of Informatics

Printed in Grafomedtrade Bor

Circulation: 150 copies

broj 2 volumen 32 2007

BAKAR 32(2007)2 COPPER