

INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR



Cu

UDC 669.3  
ISSN 0351-0212

Broj 2 Volumen 37 2012

# BAKAR COPPER



**BAKAR** je časopis baziran na bogatoj tradiciji stručnog i naučnog rada ne samo iz oblasti dobijanja i prerade bakra, već i iz oblasti obojene i crne metalurgije, tehnologije, nanotehnologije, hemije, pripreme mineralnih sirovina, zaštite životne sredine, energetske efikasnosti, i primenjene informatike i povezanih srodnih oblasti.

Izlazi dva puta godišnje još od 1968. godine.

**Glavni i odgovorni urednik**

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

**Zamenik glavnog i odgovornog urednika**

Dr Ana Kostov, *naučni savetnik,  
dopisni član IAS*  
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor  
E-mail: [ana.kostov@irmbor.co.rs](mailto:ana.kostov@irmbor.co.rs)  
Tel. 030/454-108

**Urednik**

Vesna Marjanović, *dipl.inž.*

**Prevodilac**

Nevenka Vukašinović, *prof.*

**Tehnički urednik**

Suzana Cvetković, *teh.*

**Priprema za štampu**

Vesna Simić, *teh.*

**Štampa**

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

**Tiraž:** 100 primeraka

**Internet adresa**

[www.irmbor.co.rs](http://www.irmbor.co.rs)

**Izdavanje časopisa finansijski podržavaju**

Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije  
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

**ISSN 0351-0212**

*Indeksiranje časopisa u SCIndeksu i u ISI.*

*Nacionalni časopis kategorije M52*

**Izdavač**

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor  
19210 Bor, Zeleni bulevar 35  
E-mail: [institut@irmbor.co.rs](mailto:institut@irmbor.co.rs)  
Tel. 030/436-826

**Sva prava zadržana.**

**Uredivački odbor**

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

---

---

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

**Editor-in-Chief**

Ph.D. Milenko Ljubojev, *Principal Research Fellow, full member of ECS*  
Mining and Metallurgy Institute Bor  
E-mail: [milenko.ljubojev@irmbor.co.rs](mailto:milenko.ljubojev@irmbor.co.rs)  
Phone: +38130/454-110

**Co-Editor**

Ph.D. Ana Kostov, *Principal Research Fellow, corresponding member of ECS*  
Mining and Metallurgy Institute Bor  
E-mail: [ana.kostov@irmbor.co.rs](mailto:ana.kostov@irmbor.co.rs)  
Phone: +38130/454-108

**Editor**

Vesna Marjanović, *B.Eng.*

**English Translation**

Nevenka Vukašinović

**Technical Editor**

Suzana Cvetković

**Preprinting**

Vesna Simić

**Printed in**

Mining and Metallurgy Institute Bor

**Circulation:** 100 copies

**Web site**

[www.irmbor.co.rs](http://www.irmbor.co.rs)

**COPPER is financially supported by**

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

**ISSN 0351-0212**

*Journal indexing in SCIndex and ISI.*

*National Scientific Journal categorization M52*

**Published by**

Mining and Metallurgy Institute Bor  
19210 Bor, Zeleni bulevar 35  
E-mail: [institut@irmbor.co.rs](mailto:institut@irmbor.co.rs)  
Phone: +38130/436-826

**All rights reserved.**

**Editorial Board**

Ph.D. Vlastimir Trujić, *Principal Research Fellow*  
*Mining and Metallurgy Institute Bor*  
Prof.Ph.D. Milan Antonijević,  
*Technical Faculty Bor*  
Ph.D. Mile Bugarin, *Senior Research Associate*  
*Mining and Metallurgy Institute Bor*  
Prof.Ph.D. Tatjana Volkov Husović  
*Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade*  
Ph.D. Milica Gvozdenović  
*Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade*  
Ph.D. Mile Dimitrijević  
*Technical Faculty Bor*  
Prof.Ph.D. Dragana Živković  
*Technical Faculty Bor*  
Prof.Ph.D. Nedeljko Magdalinović  
*Faculty of Management Zaječar*  
Ph.D. Lidija Mančić, *Senior Research Associate*  
*Institute of Technical Science of SASA*  
Prof.Ph.D. Desimir Marković  
*Technical Faculty Bor*  
Ph.D. Aleksandra Milosavljević, *Research Associate*  
*Mining and Metallurgy Institute Bor*  
Prof.Ph.D. Duško Minić  
*Faculty of Technical Sciences Kosovska Mitrovica*  
Ph.D. Milanče Mitovski  
*RTB – Bor Group*  
Ph.D. Miroslav Sokić, *Research Associate*  
*Institute for Technology of Nuclear and Other*  
*Raw Materials Beograd*  
Prof.Ph.D. Jasmina Stevanović  
*IHTM-Department of Electrochemistry Belgrade*  
Ph.D. Srećko Stopić  
*RWTH Aachen, IME Aachen, Germany*  
Ph.D. Nadežda Talijan, *Principal Research Fellow*  
*Institute of Chemistry, Technology and*  
*Metallurgy Belgrade*  
Ph.D. Viša Tasić, *Research Associate*  
*Mining and Metallurgy Institute Bor*  
Prof.Ph.D. Vasyl Tomashyk,  
*Institute for Semiconductor Physics of*  
*National of Sciences of Ukraine Kyiv*  
Ph.D. Dejan Trifunović, *Research Associate*  
*Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade*

---

## BAKAR 37 (2012) 2 COPPER

UDK: 538.22:537.226:546.87/.72(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

*Oblast: Materijali*

### STRUKTURA I SVOJSTVA MULTIFEROIKA NA BAZI BiFeO<sub>3</sub>

### STRUCTURE AND PROPERTIES OF MULTIFERROICS BASED ON BiFeO<sub>3</sub>

Zorica Marinković Stanojević<sup>1</sup>, Lidija Mančić<sup>2</sup>, Tatjana Srećković<sup>1</sup>,  
Eva Markiewicz<sup>3</sup>, Bartłomiej Andrzejewski<sup>3</sup>, Biljana Stojanović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija,

<sup>2</sup>Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Srbija

<sup>3</sup>Institut za molekularnu fiziku, Poljska Akademija Nauka, Poznanj, Poljska

#### Izvod

*Nanostruktturni prah multiferoika BiFeO<sub>3</sub> (BFO) dobijen je mehanohemijskom sintezom polaznih oksida, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, u visokoenergetskom planetarnom mlinu tokom različitog vremena mlevenja od 60, 120, 240, 360 i 720 minuta. Jednočasovnom reakcijom u čvrstoj fazi na temperaturi od 810 °C tokom i kvečovanjem na sobnu temperaturu dobijen je keramički BFO materijal relativne gustine oko 90%. Fazni sastav i struktura dobijene keramike analizirani su rendgenskom difrakcijom (XRD), skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i energetski disperzivnom spektroskopijom (EDS). Dielektrična i magnetna svojstava ispitivana su u cilju sistematskog izučavanja ponašanja dobijene BFO keramike na temperaturama ispod i iznad karakteristične temperature magnetnog prelaza. Dobijeni rezultati jasno pokazuju postojanje sprege izmedju parametara feroelektričnog i magnetnog uredjenja. Takođe, može se reći da nestehiometrija izazvana nedostatkom kiseonika i lokalna nehomogenost sastava imaju presudnu ulogu u upravljanju magnetnim i električnim karakteristikama dobijene BFO keramike.*

**Ključne reči:** multiferoik, dielektrična svojstva, magnetna svojstva, BiFeO<sub>3</sub>.

#### Abstract

*Nanostructural powders of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> (BFO) were processed by mechanochemical synthesis of the constituent oxides, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in a high-energy planetary mill during 60, 120, 240, 360 and 720 min. The BFO ceramics with relative density of ~ 90% were prepared by conventional solid state reaction at 810 °C (1h) and then quenched to the room temperature. The phase composition and structure of obtained ceramic samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS). Dielectric and magnetic*

<sup>1</sup> E-mail: mzorica@imsi.bg.ac.rs

*measurements were employed in order to record systematically the behaviors of the BFO ceramics below and above magnetic transition point. Obtained results suggest the coupling between ferromagnetic and ferroelectric order parameters in BiFeO<sub>3</sub> ceramic. It appears that the local non-homogeneity along with the oxygen non-stoichiometry across the bulk have major role in governing the final BiFeO<sub>3</sub> ceramic properties.*

**Keywords:** multiferroic, dielectric properties, magnetic properties, BiFeO<sub>3</sub>.

## UVOD

Materijali koje nazivamo multiferociima poseduju najmanje dva feroična uređenja (feroelektricitet, feromagnetizam, feroelastičnost), koja su medjusobno povezana i uslovljena. Linearni magnetoelektrični efekat, tj. indukcija magnetizacije električnim poljem ili električne polarizacije magnetnim poljem, tipične su odlike sprege feroelektričnih i magnetnih domena u istom materijalu. Obzirom da poseduju čitav niz novih karakteristika koje mogu biti iskorišćenje za razvoj novih mikrolektronskih uredjaja i digitalnih memorijskih komponenti, sinteza materijala sa multiferičnim svojstvima nalazi se u žiži naučne javnosti poslednjih nekoliko godina.

Bizmut ferit (BiFeO<sub>3</sub>) predstavlja materijal koji je feroelektrik na temperaturama ispod  $T_C \sim 810^\circ\text{C}$  [1] i koji ima antiferomagnetsko uređenje sa temperaturom prelaza  $T_N \sim 370^\circ\text{C}$  [2]. Feroelektrična karakteristika potiče od distorzije kristalne rešetke koju izaziva usamljeni elektronski par  $6s^2$  Bi<sup>3+</sup> jona, dok je Fe<sup>3+</sup> ion odgovoran za postojanje slabog magnetnog momenta [3]. Zahvaljujući tome, ovaj materijal na temperaturama nižim od  $T_N$  može pokazati karakteristike koje su posledica sprege električnih i magnetnih svojstava. Na sobnoj temperaturi BiFeO<sub>3</sub> ima romboedarsku (distorziranu perovskitnu) strukturu opisanu  $R\bar{3}c$  prostornom grupom [3,4]. Perovskiti se najčešće dobijaju klasičnim reakcijama u čvrstoj fazi. Međutim, u praksi se pokazalo da je sinteza jednofaznog materijala na bazi bizmut ferita dosta teško izvodljiva. Tokom sinteze, kinetika reakcije uvek dovodi do formiranja BiFeO<sub>3</sub> kao većinske faze zajedno sa sekundarnim ternarnim oksidima, posebno Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> i Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> [5-7]. Autori sugerisu različite razloge koji utiču na prisustvo sekundarnih faza, opisujući bizmut ferit kao metastabilno jedinjenje koje se dobija u veoma uskom temperaturnom opsegu, najčešće poseduje nestehiometriju i ima nisku peritektičku temperaturu dekompozicije [3-7]. U skorije vreme, pokazano je da čak i vrlo malo prisustvo nečistoća u polaznim oksidima suštinski utiče na fazni sastav i formiranje proizvoda reakcije tokom sinteze BiFeO<sub>3</sub> [8].

Uzimajući u obzir prethodno navedeno i polazaći od naših dosadašnjih rezultata u sintezi metastabilnih i nestehiometrijskih jedinjenja mehanohemijskim reakcijama [9], nanostruktturni prah multiferroika sastava BiFeO<sub>3</sub> (BFO) koji je dobijen mehanohemijskom sintezom, dalje je iskorišćen u procesu sinteze BFO keramike standardnom reakcijom u čvrstoj fazi. Fazni sastav i mikrostruktura

---

dobijene BFO keramike korelisani su sa parametrima sinteze i izmerenim dielektričnim i magnetnim karakteristikama.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Ekvimolarna smeša polaznih oksida Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar, p.a. 99%) i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Superlab, p.a. 99%) korišćena je u eksperimentalnom postupku sinteze. Mehanohemijska reakcija je izvedena u atmosferi vazduha u kontinualnom režimu korišćenjem Fritsch Pulverisette 5 planetarnog mlina sa kuglicama. Vreme reakcije je variralo od 60 do 720 minuta i u skladu sa tim uzorci su obeleženi odgovarajućim oznakama od BFO60 do BFO720. Čelične posude zapremine 500 cm<sup>3</sup> sa 32 čelične kuglice nominalnog prečnika od 12 mm ( $\rho = 7.874 \text{ g/cm}^3$ ) korišćene su kao medijum za mlevenje. Odnos kuglica i praha je iznosio 30:1, ugaona brzina nosećeg diska 34 rad/s dok je ugaona brzina posuda iznosila 42 rad/s. Detalji mehanohemijske sinteze i karakterizacija dobijenog praha prikazani su u radu [9].

BFO keramika dobijena je konvencionalnom reakcijom u čvrstoj fazi od mehanohemijski dobijenog BFO praha koji je mleven 240, 360 i 720 min, pošto je u njima preovlađujuća faza (više od 80 wt%) bila BiFeO<sub>3</sub> [9]. Uzorci u obliku diska prečnika 10 mm dobijeni su dvostranim presovanjem na pritisku od 125 MPa. Termički tretman je izведен u atmosferi vazduha na temperaturi od 810°C tokom 1h, nakon čega je sledilo kvenčovanje uzorka na sobnu temperaturu. Merenjem mase i dimenzija keramičkih BFO uzorka odredjena je njihova relativna gustina, koja iznosi oko 90% teorijske gustine.

Rendgensko-difrakciona analiza termički tretiranih BFO uzorka rađena je na difraktometru SIEMENS D500 sa CuK $\alpha_{1/2}$  zračenjem i grafitnim monohromatorom. Ispitivanja su vršena na sobnoj temperaturi u opsegu uglova 20-70° (2 $\theta$ ) sa korakom 0,02° i vremenom zadržavanja 5 s po koraku. U cilju određivanja strukturnih parametara, dekonvolucija rendgenskih refleksija izvršena je korišćenjem programa Topas-Academic [10].

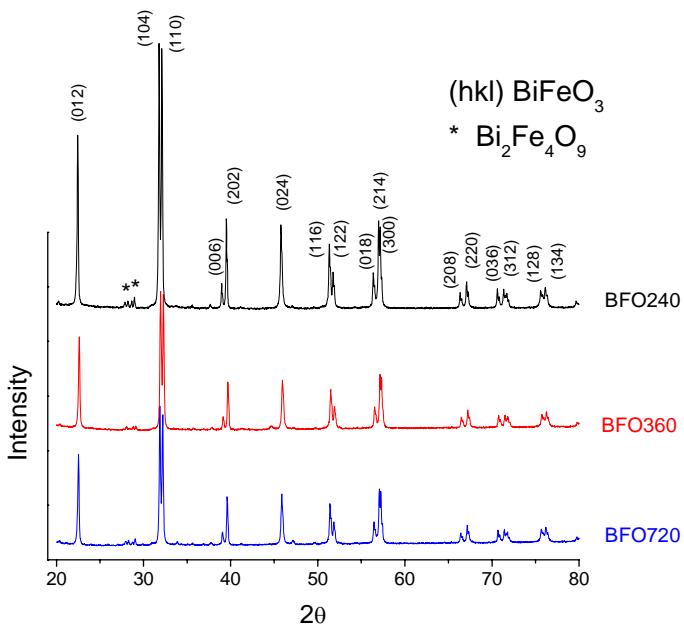
Analiza morfologije i elemenata BFO keramike radjena je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM TESCAN Vega TS 5130MM) opremljene sa uredajem za energetski disperzivnu spektroskopiju (Oxford Instruments, model INCA PentaFETx3). Za mikrostrukturnu analizu uzorci BFO keramike pripremani su na sledeći način: prvo su polirani, zatim termički nagrizani na temperaturi od 750°C tokom 15 minuta i na kraju napareni Au-Pd legurom.

Magnetna merenja uradjena su na SQUID magnetometru (Quantum Design Model 6700). Magnetizacija sa promenom temperature u intervalu 2-350 K analizirana je u režimu hladjenja bez (ZFC) i sa primenjenim (FC) poljem. Magnetna histerezisna petlja u primjenjenom polju do 20 kOe registrirana je za dve temperature, 4 i 300 K. Dielektrični odziv  $\epsilon^*(f, T)$  i dielektrični gubici ( $\delta$ ) keramičkih BFO uzorka mereni su u frekventnom opsegu od 100 Hz do 1 MHz

korišćenjem kompjuterski kontrolisanog HP-4284A LCR uređaja i u frekventnom opsegu 1 -10 MHz (3GHz) koristeći impedansni analizator tipa Agilent E4991A. Uzorci sa nanešenim elektrodama od zlata smešteni su u kriostat (Oxford Instruments Cryostat CF 1240), gde je rast temperature od 22 do 400°C postignut kontrolisanim brzinom od 1 K/min.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U prethodnom radu utvrđeno je da tokom mlevenja polaznih oksida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mehanohemija reakcija dovodi do postepenog formiranja faze  $\text{BiFeO}_3$ , pri čemu njegov težinski deo u uzorcima postepeno i kontinuirano raste dostižući maksimalnu vrednost od oko 84% u uzorku BFO720 [9]. U uzorcima BFO240, BFO360 i BFO720 preovlađujuća faza je  $\text{BiFeO}_3$ , ali je prisutan i mali ideo polaznih oksida. Široki pikovi na difraktogramima ukazuju na veoma neuređenu strukturu i niske vrednosti veličine primarnih kristalita (oko 20 nm) u mehanohemiji dobijenim prahovima  $\text{BiFeO}_3$  [9].



Sl. 1. Difraktogrami keramičkih BFO uzoraka

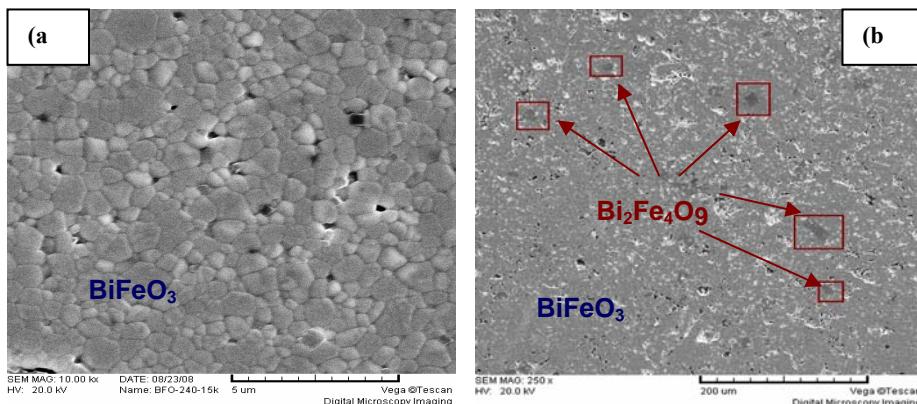
Difraktogrami dobijene BFO keramike prikazani su na Slici 1. Najveći deo refleksija moguće je opisati romboedarskom perovskitskom strukturom sa  $R\bar{3}c$  prostornom grupom (JCPDS # 86-1518). Uske i jasno razdvojene refleksije

ukazuju na povećanje kristaliničnosti materijala (veličine kristalita oko 100 nm, Tabela 1) i uređivanje strukture tokom termičkog tretmana (vrednosti mikronarezanja oko 0.1 %, Tabela 1). Parametri jedinične celije prikazani u Tabeli 1 su vrlo bliski vrednostima datim u odgovarajućoj JCPDS kartici.

**Tabela 1.** Parametri strukture i fazni sastav za BFO keramiku proračunati Riteljovom metodom [10].

	<b>BFO240</b>	<b>BFO360</b>	<b>BFO720</b>
<i>a</i> [Å]	5.5784	5.5786	5.5778
<i>c</i> [Å]	13.8677	13.8684	13.8668
V [Å <sup>3</sup> ]	373.72	373.78	373.63
Veličina kristalita [nm]	108	97	98
Mikronarezanja [%]	0.080	0.123	0.095
wt% BiFeO <sub>3</sub>	90.5	88.5	89.5
wt% Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	8.8	8.1	9.2
wt% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	-	1.3
wt% Fe	-	3.4	-
Rwp [%]	3.844	3.331	3.613

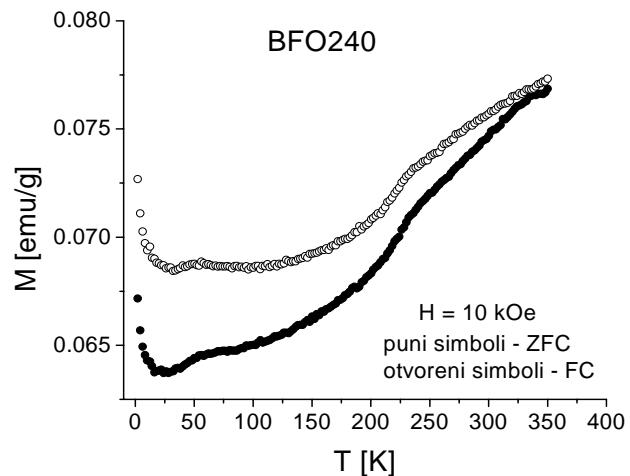
Takođe, uočavaju se difrakcione linije veoma malog intenziteta na  $2\theta \sim 28^\circ$  koje pripadaju sekundarnoj fazi bogatijoj gvožđem - Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (JCPDS #74-1098). Kvantitativna analiza pokazuje da u svim keramičkim uzorcima ove prateće faze ima oko 8-9% (vidi Tabelu 1), mnogo više nego što bi se moglo zaključiti na osnovu intenziteta difrakcionih pikova. Obzirom da je faktor rasejanja za Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> mnogo manji u odnosu na BiFeO<sub>3</sub>, shodno tome i odgovarajuće difrakcione linije koje potiču od ove sekundarne faze često budu prekrivene u difraktogramima [8]. Na veći sadržaj ove faze verovatno utiče i kontaminacija praha gvožđem iz posude i kuglica tokom mlevenja, čije je prisustvo potvrđeno u uzorku BFO360. Upravo zbog toga, uzorak BFO360 je izuzet iz daljeg razmatranja magnetnih i električnih svojstava, dok je detaljna analiza navedenih svojstava prikazana za uzorak BFO240, obzirom da sadrži najveću udio ciljane faze BiFeO<sub>3</sub>.



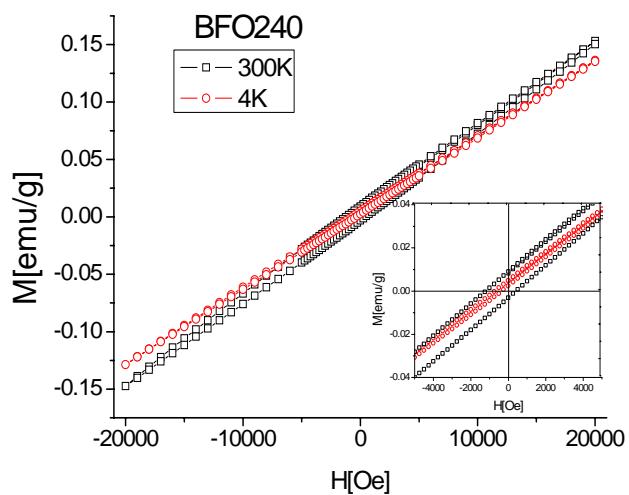
**Sl. 2.** Mikrografije termički nagrzanog keramičkog uzorka BFO240 na različitim uvećanjima (a)10000x (matrica) i (b)250x (matrica)

Mikrografije napravljene sa polirane površine BFO240 keramike pokazuju relativno gustu mikrostrukturu male poroznosti (vidi Sliku 2a). Sa slike se uočava nehomogena i široka raspodela veličine zrna u matrici sa izmerenim vrednostima u opsegu 0.3-1.5  $\mu\text{m}$ . Pažljivom analizom uzorka na malim uvećanjima zapažen je i manji broj sporadično i nasumično raspoređenih velikih zrna četvrtastog oblika, veličine oko 10  $\mu\text{m}$  (vidi Sliku 2b). Rezultati EDS analize matrice ispitanih uzorka potvrđuju odnos Bi i Fe koji je blizak očekivanom u  $\text{BiFeO}_3$ , dok se velika zrna mogu povezati sa sekundarnom fazom  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  koja je bogatijom gvožđem.

Na Slici 3 prikazana je temperaturna zavisnost magnetizacije za uzorak BFO240. Magnetizacija je relativno mala i iznosi <0.1 emu/g. Vrednosti ZFC i FC magnetizacije opadaju sa snižavanjem temperature, što je uobičajeno ponašanje antiferomagnetih materijala. Krive magnetizacije ZFC i FC razdvojene su ispod 300 K, pri čemu se odstupanje između njih povećava na nižim temperaturama. Obe krive, ZFC i FC, pokazuju neznatan porast magnetizacije ispod 10 K, što upućuje na ponašanje slično slabom feromagnetu. Zanimljiva je i nepravilnost u obliku grbe na temperaturi oko 240 K, koja se uočava na obe krive magnetizacije, ZFC i FC. Poreklo ove pojave nije sasvim jasno. Eventualno objašnjenje može biti prisustvo termički aktiviranih defektnih stanja izazvanih prisustvom  $\text{Fe}^{2+}$  jona [11] i/ili malo prisustvo sekundarne faze  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $T_N \sim 240$  K) [12].



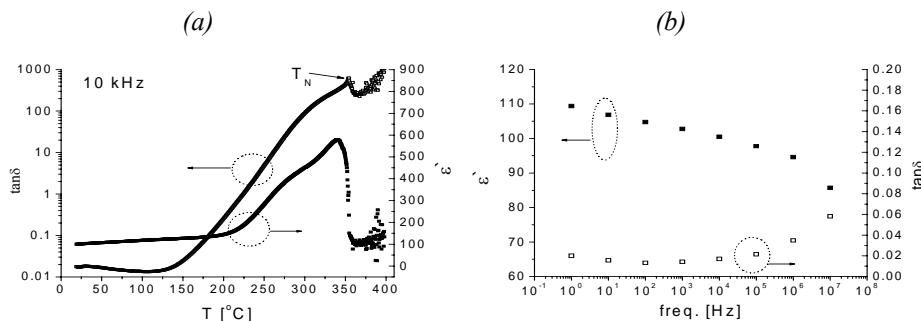
Sl. 3. Kriva zavisnosti magnetizacije od temperature za keramički uzorke BFO240



Sl. 4. Izothermalna kriva magnetizacije uzorka BFO240 merena na temperaturama od 4 K i 300 K, i histerezisna petlja u oblasti malih polja dodatno prikazana na uvećanom delu grafika

Magnetni histerezis pokazuje linearni zavisnost na obe temperature, 4 i 300 K (vidi Sliku 4).

Remanentna magnetizacija je veoma mala ( $\leq 0.01$  emu/g) u poređenju sa vrednostima za nominalne feromagnetne materijale, ali je u opsegu vrednosti koje su objavljene u literaturi za keramiku na bazi  $\text{BiFeO}_3$  [13-15]. Mala zaostala magnetizacija i odsustvo saturacije kod magnetne histerezisne petlje ukazuju na to da dobijeni materijal u osnovi ima antiferomagnetsko uređenje sa prisutnim slabim feromagnetizmom. Mala histerezisna petlja prikazana na uvećanom delu na Slici 4 može se objasniti činjenicom da slabo lokalno povezivanje magnetnih momenata nije potpuno poništeno ni na niskim temperaturama.



**Sl. 5.** Dielektrična konstanta i dielektrični gubici za keramički uzorak BFO240 u funkciji (a) temperature i (b) frekvencije.

Na Slici 5a prikazana je promena dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka sa porastom temperature. Realni deo dielektrične konstante ( $\epsilon'$ ) pokazuje dve nepravilnosti – tzv. „rame“ na temperaturama ispod  $300^\circ\text{C}$  i jasan pik u blizini temperature magnetnog prelaza,  $T_N \sim 360^\circ\text{C}$ . Navedena odstupanja dielektrične konstante karakteristika su samog materijala i nisu posledica procesa na površini između elektrode i uzorka. Budući da tokom sinteze bizmut ferita vrlo lako nastaju parazitske faze, uočena odstupanja mogu se povezati sa njihovim prisustvom, kao i sa defektima koji se nagomilavaju na granicama zrna. Izrazito povećanje dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka, posebno na temperaturama iznad  $200^\circ\text{C}$ , delom se mogu posmatrati kao posledica poteškoće dobijanja jednofazne BFO keramike, gde čak i vrlo malo prisustvo pratećih faza ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  je poluprovodnik) ima efekat dopiranja i transformiše dielektrik u poluprovodnik. Takođe, nestehiometrija izazvana nedostatkom kiseonika u sintetisanom bizmut feritu može biti razlog za pojavu veće provodnosti. Poznato je da mehanohemija sinteza dovodi do stvaranja vakancija kiseonika u strukturi materijala. Vakancije kiseonika izazivaju spontane promene valentnog stanja gvožđa iz  $\text{Fe}^{3+}$  u  $\text{Fe}^{2+}$  u cilju očuvanja

---

lokalne elektroneutralnosti, što dovodi do termički aktiviranog preskakanja elektrona i povećanja provodnosti materijala sa porastom temperature. Anomalija dielektrične karakteristike u blizini temperature magnetnog prelaza  $T_N$  jasno ukazuje na činjenicu da su magnetno uređenje i električna polarizacija kod dobijene BFO keramike međusobno povezani i uslovljeni, što je esencijalno za prave multiferoiske.

Neznatno sniženje vrednosti dielektrične konstante sa 109 na 86 i generalno male vrednosti dielektričnih gubitaka (manje od 4%) na sobnoj temperaturi u širokom frekventnom opsegu 1Hz-1MHz, ukazuju da značajniji doprinos na dielektričnu karakteristiku imaju elektroni nego nanelektrisani defekti (vidi Sliku 5b). Vrednost dielektrične konstante ispitivanog BFO uzorka uporediva je sa podacima publikovanim za keramičke uzorke na bazi BiFeO<sub>3</sub> dobijene na drugi način [11,16].

## ZAKLJUČAK

Mehanohemijska sinteza i naknadni termički tretman iskorisceni su za sintezu feroelektromagnetne keramike na bazi BiFeO<sub>3</sub>. Dobijeni rezultati ukazuju na značajan potencijal primene mehanohemijskog procesa za dobijanje ovog multiferoika. Rezultati magnetnih merenja potvrđuju bazično antiferomagnetno ponašanje sa slabim lokalno povezanim feromagnetskim momentima, što ukazuje na prisustvo klastera gvožđa ili nečistoća u keramičkim uzorcima. Na temperaturama ispod 300°C dielektrična relaksacija se odvija kroz komplikovane i povezane procese lokalnog strukturnog preuređivanja uporedno sa preskakanjem nosioca nanelektrisanja do koje najverovatnije dovodi prisutna nestehiometrija kiseonika u uzorku. Glavni rezultat ovog rada je uočena dielektrična nepravilnost u blizini temperature magnetnog prelaza  $T_N \sim 360^\circ\text{C}$  koja ukazuje na spregu između električne polarizacije i magnetizacije, što je potvrda da je dobijen materijal multiferoik.

## ZAHVALNICA

*Ovaj rad je urađen u okviru projekta III45007 pod nazivom: „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje“ koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

**LITERATURA**

- [1] I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W. I. F. David, R. M. Ibberson, *Physica B: Phys. Cond. Matt.*, 180-181 (1992), p. 117-118.
- [2] J. R. Teague, R. Gerson, W. J. James, *Solid State Commun.*, 8, 13 (1970), p. 1073-1074.
- [3] P. Fischer, M. Połomska, I. Sosnowska, M. Szymański, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 3 (1980), p. 1931-1940.
- [4] F. Kubel, H. Schmid, *Acta Cryst.*, B 46 (1990), p. 698-702.
- [5] M. W. Lufaso, T.A.Vanderah, I. M. Pazos, I. Levin, R. S. Roth, J. C. Nino, V. Provenzano, P. K. Schenk., *J. Solid State Chem.*, 179 (2006), p. 3900-3910.
- [6] J. Yang, X. Li, J. Zhou, Y.Tang, Y.Zhang, Y.Li, *J. Alloy. Comp.*, 509 (2011), p. 9271-9277.
- [7] C.-J. Tsai, C.-Y. Yang, Y.-C. Liao, Y.-L. Chueh, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012), p. 17432-17436.
- [8] M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford, *Chem. Matter.*, 19 (2007), p. 5431-5436.
- [9] Z. Marinković Stanojević, L. Mančić, T. Srećković, B. Stojanović, *J. Min. Metal.* (in press).
- [10] A. A. Coelho, *Topas-Academic*, 2006.
- [11] G. Catalan, J. F. Scott, *Adv. Mater.*, 21 (2009), p. 2463-2485.
- [12] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, M. M. Gospodinov, V. Skumryev, E. Ressourche, *Phys. Rev B.*, 81 (2010) 024302.
- [13] T.J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, S.S Wong, *Nano Lett.*, 7 (2007), p. 766-772.
- [14] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D.J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 093903.
- [15] D. Maurya, H. Thota, K. S. Nalwa, A. Garg, *J. Alloy. Comp.*, 477 (2009), p. 780-784.
- [16] Y. K. Jun, S.-H. Hong, *Solid State Commun.*, 144 (2007), p. 329-333.

## **BAKAR 37 (2012) 2 COPPER**

UDK: 669.3:535.82(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

*Oblast: Materijali*

### **ISPITIVANJE STRUKTURNIH I MEHANIČKIH OSOBINA LEGURA SISTEMA Cu-Al U LIVENOM I TERMIČKI OBRAĐENOM STANJU**

### **TESTING THE STRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF Cu-Al BASED ALLOYS IN CAST AND HEAT TREATED STATE**

Srba Mladenović<sup>11</sup>, Ljubica Ivanić<sup>1</sup>, Saša Marjanović<sup>1</sup>,  
Svetlana Ivanov<sup>1</sup>, Dragoslav Gusković<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu

#### **Izvod**

*U radu su prikazani rezultati ispitivanja strukturnih i mehaničkih karakteristika legura sistema Cu-Al u livenom i termički obrađenom stanju. Rezultati ispitivanja legura CuAl9, CuAl10, CuAl10Ni5 i CuAl10Ni5Fe3, dobijenih livenjem, a zatim tretiranim postupkom termičke obrade, obuhvataju podatke dobijene optičkom mikroskopijom i merenjima zatezne čvrstoće, izduženja, kontrakcije i tvrdoće, u cilju karakterizacije navedenih legura i sagledavanja uticaja termičke obrade na njihove strukturne i mehaničke karakteristike.*

**Ključne reči:** Cu-Al bronze, mikrostruktura, mehaničke osobine, termička obrada

#### **Abstract**

*The results of structural and mechanical characteristics of as cast and heat treatment Cu-Al based alloys are presented in this paper. The results of investigation of alloys CuAl9, CuAl10, CuAl10Ni5 and CuAl10Ni5Fe3 include the data obtained by optical microscopy and measurements of tensile stress, elongation, contraction and hardness, in order to characterize mentioned alloys and define the influence of heat treatment on their structural and mechanical properties.*

**Keywords:** Cu-Al bronze, microstructure, mechanical properties, heat treatment

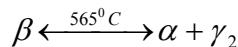
#### **UVOD**

Dijagram stanja sistema Cu-Al na strani Cu je detaljno ispitana što nije u potpunosti slučaj sa delom dijagrama stanja sa sadržajem aluminijuma od 25 do 40at% [1]. Prema ravnotežnom dijagramu stanja sistema Cu-Al (slika 1), na

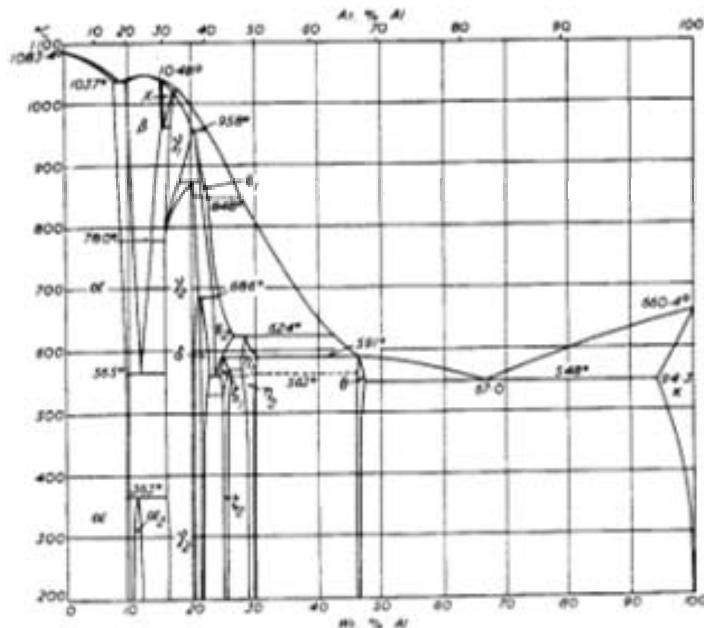
---

<sup>1</sup> E-mail: smladenovic@tf.bor.ac.rs

eutektičkoj temperaturi  $1037^{\circ}\text{C}$  u bakru se rastvara 7,4% aluminijuma. Pri tome bakar i aluminijum grade  $\alpha$  – čvrsti rastvor sa površinski centriranom kubnom rešetkom [2]. Sniženjem temperature do  $565^{\circ}\text{C}$  oblast  $\alpha$  – čvrstog rastvora se širi, tj. rastvorljivost aluminijuma u bakru raste do 9,4% i ostaje tolika do sobne temperature. U legurama koje sadrže 9-15% aluminijuma na temperaturama iznad  $565^{\circ}\text{C}$  javlja se  $\beta$  – faza [2]. To je intermedijatna faza elektronskog tipa kod koje odnos atoma Cu i Al odgovara jedinjenju  $\text{Cu}_3\text{Al}$ . Zavisno od rastvorljivosti bakra i aluminijuma u  $\text{Cu}_3\text{Al}$  – fazi,  $\beta$  – faza menja svoj sastav na različitim temperaturama. Prisutno je sužavanje oblasti  $\beta$  – faze sa sniženjem temperature, a na eutektoidnoj temperaturi  $565^{\circ}\text{C}$  sekut će linije graničnih rastvorljivosti Al i Cu u  $\beta$  – fazi. Po ravnotežnom dijagramu stanja u uslovima sporog hlađenja na temperaturama ispod eutektoidne temperature ( $565^{\circ}\text{C}$ )  $\beta$  – faza je nepostojana i razlaže se po reakciji:



Faza  $\gamma_2$  je intermedijatna faza elektronskog tipa sa složenom kubnom rešetkom i sastavom koji odgovara jedinjenju  $\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19}$ . Na temperaturama ispod  $370-400^{\circ}\text{C}$  egzistira nova stabilna  $\alpha_2$  – faza, koja nastaje kao rezultat peritektoidne reakcije između  $\alpha$  i  $\gamma_2$  faze.



Sl. 1. Dijagram stanja sistema Cu-Al

Pokazalo se da Al-bronze sa sadržajem 9,5-12% Al i  $\beta$  -fazom u strukturi imaju bezdifuzioni martenzitni preobražaj. Martenzitni preobražaj u eutektoidnim legurama sistema Cu-Al se može posmatrati kao prelaz jedne kristalne modifikacije u drugu bez promene koncentracije-bezdifuzionim putem, obrazovanjem novih metastabilnih faza sa igličastom mikrostrukturom i jako izraženom orijentisanom rešetkom. Martenzitni preobražaj  $\beta$  -faze se ne zadržava ni putem oštrog kaljenja. U legurama Cu-Al sa sadržajem Al manjim od 13% ovi preobražaji pri hlađenju idu ovako:  $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'$ , a pri zagrevanju:  $\beta' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$  [3].

Fizičko-mehaničke osobine livenih legura iz sistema Cu-Al zavise od sadržaja Al u leguri i primenjene termičke obrade [4].

Legure koje pamte oblik na bazi sistema Cu-Al-Ni predstavljaju alternativu klasičnim legurama iz sistema Cu-Zn-Al i Ti-Ni [5,6]. Dodatak nikla i železa u Cu-Al legurama proširuje polje  $\alpha$  – faze i potiskuje formiranje  $\gamma$ -faze koja se javlja kod ovog sistema legura [7,8,9,10].

U ovom radu predstavljene su legure iz sistema Cu-Al i prikazani su rezultati ispitivanja legura CuAl10Ni5 i CuAl10Ni5Fe3. Urađena je karakterizacija mikrostrukture binarnih i višekomponentnih legura iz ovoga sistema. Takođe, određene su vrednosti mehaničkih osobina legura u livenom i termički obrađenom stanju.

## EKSPERIMENT

Pretapanjem čistih polaznih komponenti (Cu, Al, Ni i Fe) i predlegura Cu-Ni i Cu-Fe u indukcionoj peći sa zaštitnom atmosferom dobijene su legure CuAl9, CuAl10, CuAl10Ni5 i CuAl10Ni5Fe3. Naknadnim pretapanjem i livenjem ispitivanih legura dobijene su po tri epruvete od svake legure za ispitivanje mehaničkih osobina u livenom i termički obrađenom stanju.

Termička obrada uzoraka legura obavljena je u peći sa automatskom regulacijom temperature marke VEB ELEKTRO – BAD FRANENHAUSEN / KYEEH tip M10. Korišćena su dva režima termičke obrade. Parametri termičke obrade su predstavljeni u tabeli 1.

**Tabela 1.** Režimi termičke obrade legura

	Temperatura žarenja (°C)	Vreme žarenja (h)	Tip kaljenja	Temp. otpuštanja (°C)	Vreme otpuštanja (h)	Tip kaljenja
I režim termičke obrade	920	4	u vodi			
II režim termičke obrade	920	4	u vodi	620	2	na vazduhu

Ispitivanja zatezne čvrstoće, relativnog izduženja i kontrakcije izvršena su na epruvetama mašinski obrađenim prema standardu na tačno određene dimenzije merne dužine i prečnika. Ispitivanje je vršeno na univerzalnoj mašini tipa ZDF-10.

Nakon ispitivanja mehaničkih osobina sa istih epruveta odsecani su uzorci prečnika 20 mm i visine 30 mm na kojima je ispitivana struktura. Uzorci su pripremljeni po standardnoj proceduri – brušenje, poliranje i nagrizanje ( $\text{FeCl}_3$  u trajanju od 5s). Optička mikroskopija vršena je na metalografskom mikroskopu Reichert MeF 2, pri uvećanju 100 i 1000x.

Merenje tvrdoće izvršeno je na uređaju za merenje tvrdoće po Brinelu pri opterećenju od 62,5daN u pet tačaka, uzimajući srednju vrednost.

## PRIKAZ I DISKUSIJA REZULTATA

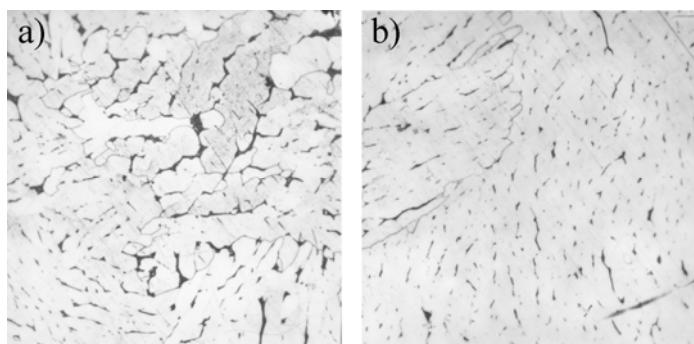
Hemijski sastav ispitivanih legura utvrđen je hemijskom analizom (tabela 2).

**Tabela 2.** Sastav ispitivanih uzoraka (mas%)

	Cu	Al	Ni	Fe
CuAl9	90,99	9,01		
CuAl10	90,56	9,44		
CuAl10Ni5	85,49	10,52	4,99	
CuAl10Ni5Fe3	82,63	9,05	5,17	3,15

## Optička mikroskopija

Mikrostruktura legure CuAl9 i CuAl10 u livenom stanju prikazana je na slikama 2a i 2b.



**Sl. 2.** Mikrostruktura legure CuAl9 (a) i CuAl10 (b) u livenom stanju, uvećanje 100x

Mikrostruktura kod obeju legura se sastoji iz dve faze:  $\alpha$  – čvrstog rastvora (svetla faza) i  $\beta$  – faze (tamna faza). U strukturi se zapažaju usmerena zrna  $\alpha$  faze

precipitirane u  $\beta$  fazi u Vidmanštetenovom obliku. Svetli kristali precipitirane faze usmereni su u pravcu koji je normalan na ivicu uzorka.

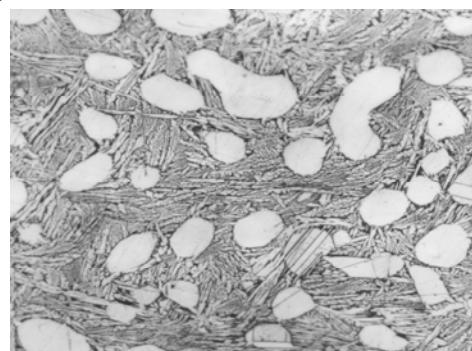
Mikrostruktura uzorka legure CuAl10 posle žarenja na  $920^{\circ}\text{C}$  u vremenu od 4h a zatim kaljena u vodi, prikazana je na slici 3.



**Sl. 3.** Mikrostruktura legure CuAl10, zakaljena sa  $920^{\circ}\text{C}$  u vodi, uvećanje 100x

Iako bi po dijagramu stanja za ovu leguru trebalo očekivati prisustvo u strukturi samo  $\beta$  – faze izgleda da se ni  $\beta$ – ni  $\gamma_2$ – faza ne mogu kaljenjem održati na sobnoj temperaturi. Grade se metastabilna prelazna stanja koja imaju mikrostrukturu sličnu martenzitu. Tako legura CuAl10 zakaljena sa  $920^{\circ}\text{C}$  u vodi, dakle iz  $\beta$  oblasti ima strukturu prikazanu na slici 3. Eutektoidno razlaganje  $\beta$  – faze potisnuto je i u strukturi se pored proeutektoidnih kristala  $\alpha$  – čvrstog rastvora javljaju kristali sa prelaznom strukturom. Tako da se u strukturi uočavaju svetli kristali  $\alpha$  – čvrstog rastvora u martenzitnoj osnovi.

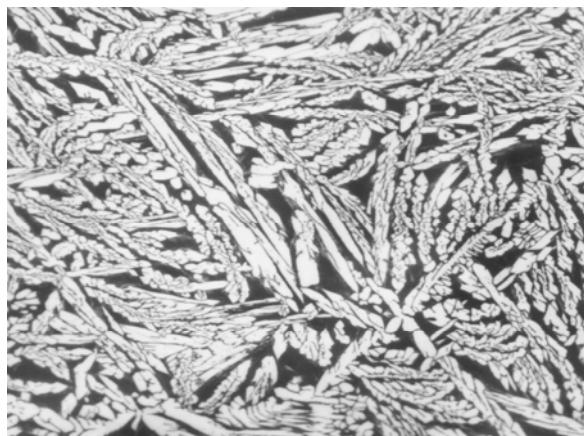
Druga epruveta legure CuAl9 je posle žarenja na  $920^{\circ}\text{C}$  u vremenu od 4h i kaljenja u vodi, otpuštena na temperaturi od  $620^{\circ}\text{C}$  u vremenu od 2h i hlađena na vazduhu (slika 4).



**Sl. 4.** Mikrostruktura termički obrađene legure CuAl9:  $920^{\circ}\text{C} / 2\text{h} / 620^{\circ}\text{C} /$   
hladenje na vazduhu, uvećanje 100x

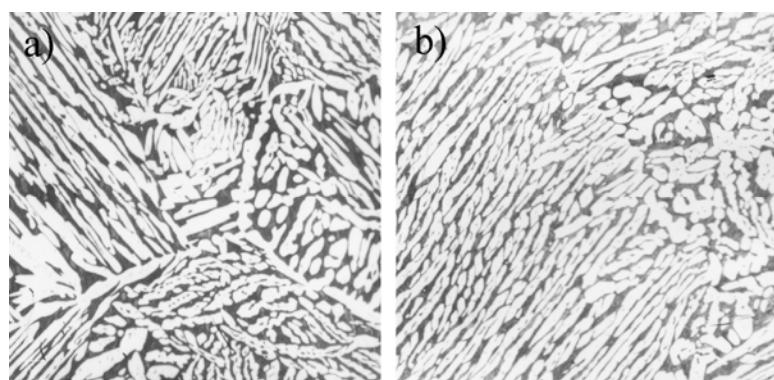
Pri malom uvećanju od 100x može se zapaziti da se struktura legure sastoji iz kristala  $\alpha$  – čvrstog rastvora (svetla faza) u kojima su se formirali blizni kristali i koji su uloženi u martenzitnoj osnovi.

Mikrostruktura uzorka livene legure CuAl10Ni5 prikazana je na slici 5. Pored ivice uzorka zapaža se usmerena struktura u pravcu topotognog gradijenta, dok se u centru uzorka javljaju ravnoosna kristalna zrna. Izotermalni presek dijagrama stanja trojnog sistema na sobnoj temperaturi nam pokazuje da se legura sastoji iz svetlih kristala  $\alpha$  – čvrstog rastvora u tamnoj osnovi  $\beta$  – kristala.



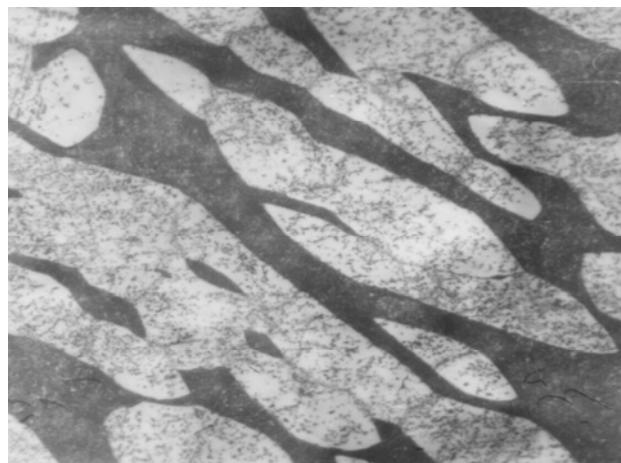
**Sl. 5.** Mikrostruktura livene legure CuAl10Ni5, uvećanje 100x

Drugi uzorak ove legure je žaren na temperaturi od 920°C u trajanju od 4 časa i zatim kaljen u vodi. Mikrostruktura ovog uzorka legure prikazana je na slici 6a. Analizom mikrostrukture ovog uzorka možemo videti da je došlo do izlučivanja  $\alpha$  – faze iz  $\beta$  – faze u određenim kristalografskim ravninama.



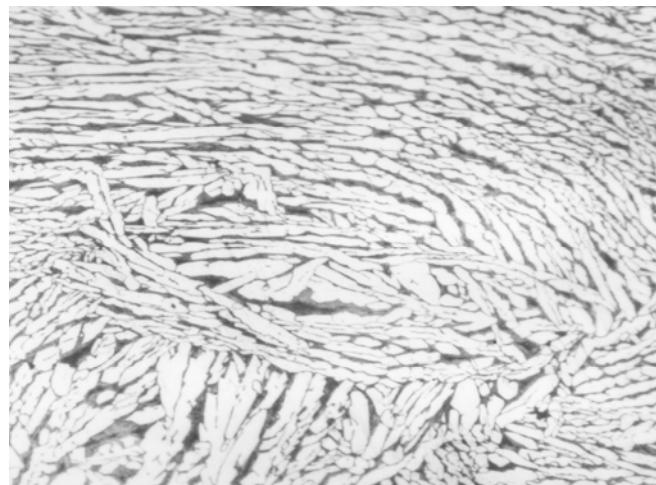
**Sl. 6.** Mikrostruktura termički obradene legure CuAl10Ni5, uvećanje 100x

Četvrti uzorak ove legure je posle žarenja na 920°C u trajanju od 4 časa i kaljenja u vodi, otpušten na 620°C u trajanju od 2 časa i hladjen na vazduhu. Mikrostruktura ovog uzorka legure prikazana je na slici 6b, pri uveličanju od 100x. Na slici 7 pri uveličanju od 1000x možemo videti detalj mikrostrukture istog uzorka ove legure na kom se vidi da je došlo do izlučivanja finog taloga intermetalnog jedinjenja na bazi nikla u  $\alpha$  – fazi.



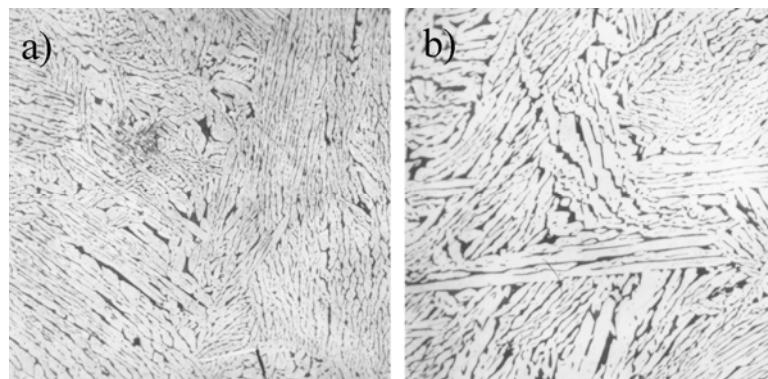
Sl. 7. Mikrostruktura termički obrađene legure CuAl10Ni5, uveličanje 1000x

Mikrostruktura livena legure CuAl10Ni5Fe3 prikazan je na slici 8. Uočavaju se svetli kristali  $\alpha$  – faze usmereni normalno na ivicu uzorka u tamnoj osnovi.



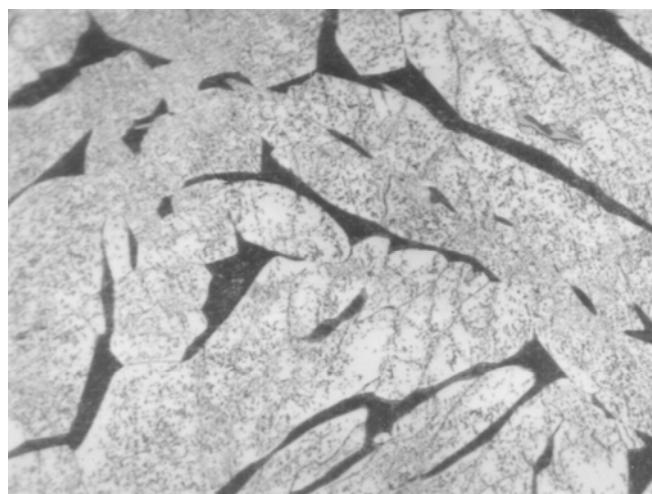
Sl. 8. Mikrostruktura livena legure CuAl10Ni5Fe3, uveličanje 100x

Kao i kod prethodnih legura i kod ove primjenjeni su postupci termičke obrade predstavljeni u tabeli 1. Mikrostruktura termički obrađenih uzoraka ove legure prikazana je na slici 9a i 9b.



Sl. 9. Mikrostruktura termički obrađene legure CuAl10Ni5Fe3, uveličanje 100x

Kod termički obrađenih uzoraka legure CuAl10Ni5Fe3 u strukturi se uočavaju svetli igličasti kristali  $\alpha$  – faze precipitirani u martenzitnoj osnovi (tamna faza) u Vidmanštetenovom obliku. Pri ispitivanju mikrosturkture većim uveličanjem (1000x) može se videti prisustvo intermetalnih jedinjenja legirajućih elemenata koji su izlučeni u obliku taloga u  $\alpha$  – fazi i  $\beta$  – fazi, što se može videti na slici 10.



Sl. 10. Mikrostruktura termički obrađene legure CuAl10Ni5Fe3, uveličanje 1000x

## Rezultati ispitivanja mehaničkih osobina

Rezultati ispitivanja mehaničkih osobina prikazani su u tabeli 3.

**Tabela 3.** Rezultate ispitivanja mehaničkih osobina legura

Legura	Liveno stanje				I režim termičke obrade				II režim termičke obrade			
	$\sigma_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\delta_{10}$ (%)	$\psi$ (%)	HB (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\delta_{10}$ (%)	$\psi$ (%)	HB (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_m$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\delta_{10}$ (%)	$\psi$ (%)	HB (N/mm <sup>2</sup> )
CuAl9	409,9	60,3	51,9	803,3	405,6	18,0	27,7	1099,0	394,3	15,1	24,3	1015,6
CuAl10	394,8	65,4	43,7	847,3	293,7	50,4	48,9	851,3	319,6	16,7	17,2	1167,0
CuAl10Ni5	394,3	16,7	24,3	968,0	318,9	10,6	5,9	1568,3	485,5	10,6	8,8	1876,4
CuAl10Ni5Fe3	497,87	11,0	18,1	1448,0		-	-	-	484,0	16,3	6,87	1765,3

Upoređujući rezultate ispitivanja mehaničkih osobina možemo videti da je primena oba režima termičke obrade dovela do povećanja tvrdoće ispitivanih legura. Tvrdoća legura dodatno legiranih Ni i Fe je veća od tvrdoće dvojnih legura sistema Cu-Al zbog prisustva intermetalnih jedinjenja legirnih elemenata koji dodatno povećavaju vrednosti tvrdoće ispitivanih legura.

Rezultate ispitivanja ostalih mehaničkih osobina treba uzeti u razmatranje sa izvesnom rezervom. Epruvete su u toku ispitivanja na univerzalnoj mašini za kidanje proklizavale pa je kidanje ostvareno tek iz nekoliko pokušaja.

## ZAKLJUČAK

Primenji režimi termičke obrade dovode do promena u strukturi ispitivanih legura. Vrednosti mehaničkih osobina posle termičke obrade zavise od hemijskog sastava, režima termičke obrade, a primarno od oblika, rasporeda i količine izlučenih intermetalnih jedinjenja nikla i železa.

## LITERATURA

- [1] X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Journal of Alloys and Compounds, 264 (1998), p. 201–208.
- [2] J. Kwarciak, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 31, 3 (2005) 559–566.
- [3] D. Sučkov, Med i ee splavi, Moskva, Metalurgija, 1967, p. 65
- [4] V. Subramanya, K. Sivaprasad, D. Sturm, M. Heilmaier, Materials Science and Engineering A, 489 (2008), p. 253–258.
- [5] N. Yoshiyki, T. Tsugio, K. Shimizu, Transactions of the Japan Institute of Metals, 26, 9 (1985), p. 646–652.

- [6] V. Recarte and R. Perez-Saez, J. Mater. Res., 14, 7 (1999), p. 2806-2813.
- [7] E.A. Culpan and G. Rose: Br. Corr. J., 14 (1979), p. 160-166.
- [8] G.M. Weston: Survey of Nickel-Aluminum Bronze Casting Alloys for Marine Applications, Melbourne, Australia Department of Defence Report 1981,
- [9] P. Brezina: Int. Met. Rev., 27 (1982), p. 77-120.
- [10] K. Ishi R. Mcnelley, Metallurgical and Materials transactions A, 35A (2004), p. 2951-2961.

## **BAKAR 37 (2012) 2 COPPER**

---

UDK: 546.98:658.567(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

*Oblast: Tehnologija*

### **IZDVAJANJE I RAFINACIJA PALADIJUMA IZ SEKUNDARNIH SIROVINA**

### **SEPARATION AND REFINING OF PALLADIUM FROM SECONDARY RAW MATERIALS**

Dana Stanković<sup>1</sup>, Ljiljana Mladenović<sup>1</sup>, Biserka Trumić<sup>1</sup>, Draško Stanković<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

#### **Izvod**

*U radu je prikazan proces dobijanja paladijuma visoke čistoće 99,99%Pd iz anodnog mulja nastalog pri elektrolitičkoj rafinaciji bakarnih anoda dobijenih topljenjem bakra i sekundarnih sirovina na bazi platinskih metala. Urađena je fizička i hemijska karakterizacija anodnog mulja.*

*Cilj istraživanja je utvrđivanje optimalnih uslova za dobijanje paladijuma čistoće 99,99% Pd.*

*Dobijanje i rafinacija paladijuma do kvaliteta 99,99% Pd obuhvata više tehnoloških faza:*

- rastvaranje anodnog mulja kao osnovne sirovine,
- odvajanje paladijuma od neplemenitih metala i pratećih metala platinske grupe,
- rafinacija paladijuma do kvaliteta 99,99% Pd.

*Eksperimentalnim istraživanjima pri rastvaranju anodnog mulja definisan je optimalan rastvarač kao i tehnološki parametri rada.*

*Najbolji rezultati rastvaranja anodnog mulja postignuti su sa HCl 1:1 u prisustvu gasovitog hlorova kao oksidansa.*

*Paladijum je selektivno izdvojen iz rastvora i rafiniran do visoko čistog proizvoda.*

*Ključne reči: anodni mulj, rastvaranje, kvalitet paladijuma*

#### **Abstract**

*This paper describes the process of obtaining the high purity palladium, 99.99% Pd, from anode slime, formed in the electrolytic refining of copper anodes, obtained by copper melting from raw materials based on precious metals. Physical and chemical characterization of anode slime was carried out.*

*The aim of research is to determine the optimum conditions for obtaining the pure palladium, 99.99% Pd.*

*Palladium obtaining and refining, up to the quality of 99.99% Pd, consists of three technological stages:*

- dissolution of anode slime as the main raw material,
- separation of palladium from base metals and associated metals of platinum group,
- palladium refining to the quality of 99.99% Pd.

*By experimental testing in dissolution of anode slime, the most optimum solvent and technological parameters of work are defined.*

*The best results were obtained during dissolution in HCl 1: 1 in the presence of gaseous chlorine as an oxidant.*

*Palladium was selectively separated from Pt and Rh and refined to the high purity products.*

**Keywords:** anode slime, dissolution, palladium quality

## UVOD

Paladijum je osnovni metal za proizvodnju paladijumskih hvatača i on spada u grupu platinskih metala pored Pt, Ir, Rh, Ru i Os. Platinski metali se retko nalaze u zemljinoj kori, rasejani su u raznim stenama i retko obrazuju značajna nalazišta [1].

Platina i paladijum se kao i ostali metali platinske grupe javljaju u bakar niklenim sulfidnim ležištima. U ovim ležištima platinski metali se najčešće koncentrišu tako da su ova nalazišta najznačajniji izvori za njihovo dobijanje.

Kod nas platinski metali prate sulfidne rude bakra i nikla. Pri preradi ovih ruda paladijum se zajedno sa ostalim platinskim metalima koncentriše u anodni bakar i pri elektrolitičkoj rafinaciji anodnog bakra prelazi u anodni mulj [1].

Anodi mulj je osnovna sirovina za dobijanje paladijuma i ostalih metala platinske grupe.

Paladijum je manje plemenit u odnosu na platinu ali je zato hemijski aktivniji tako da lako gradi hemijska jedinjenja.

Predmet ovog rada je dobijanje paladijuma komercijalnog kvaliteta tj. 99,99% Pd iz anodnog mulja.

## EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Za eksperimentalna istraživanja korišćen je neodbakreni anodni mulj čiji je hemijski sastav dat u tabeli b r. 1.

**Tabela br 1.** Hemski sastav anodnog mulja

Redni broj	Hemski elemenat	Sadržaj u %
1.	Pt	2,29
2.	Pd	4,17
3.	Rh	14,78
4.	Ag	0,038
5.	Au	Ø
6.	Cu	72,50
7.	Sb	0,0082
8.	Su	0,026
9.	Pb	0,048
10.	Zn	0,010
11.	Fe	0,093
12.	As	<0,1
13.	Si	0,040

Najpre je izvršeno odbakrivanje anodnog mulja, odnosno rastvaranje i uklanjanje prisutnog bakra koji u ovom anodnom mulju iznosi 72,5% Cu.

Tako pripremljen anodni mulj podeljen je u 4 uzorka iste težine. U cilju iznalaženja optimalnog rastvarača za rastvaranje korišćeni su različiti rastvarači za sva četiri uzorka pod istim uslovima. Od rastvarača korišćeni su sledeći: carska voda, razblažena carska voda, voda nakon žarenja smeše uzorka u struji hlora i razblažena HCl uz uvodenje Cl<sub>2</sub> kao oksidansa [2].

U tabeli 2. dati su rastvarači korišćeni za rastvaranje odbakrenog anodnog mulja i količina dobijenih nerastvornih ostataka.

**Tabela 2.** Rastvarači za odbakreni anodni mulj i količina nerastvornog ostatka

Redni broj uzorka	Rastvarač	Nerastvorni ostatak (g)
Uzorak 1.	Carska voda	1,62
Uzorak 2.	Razbl. carska voda 1:1	2,9
Uzorak 3.	H <sub>2</sub> O nakon žarenja uzorka	ø
Uzorak 4.	HCl + Cl <sub>2</sub>	ø

Na osnovu merenja nerastvornog ostatka nakon rastvaranja odbakrenog anodnog mulja i sagledavanja složenosti pripreme uzorka za rastvaranje, zaključeno je da je najefikasniji rastvarač za odbakreni anodni mulj HCl uz uvođenje Cl<sub>2</sub> kao oksidansa.

U dobijenom rastvoru nakon rastvaranja anodnog mulja platina, paladijum i rodijum egzistiraju u obliku anjona [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [RhCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, dok su prisutni neplemeniti metali u obliku katjona (Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>itd).

Ovakav rastvor je pogodan za selektivno odvajanje plemenitih metala od neplemenitih metala jonskom izmenom. Propuštanjem rastvora kroz jonoizmenjivačku smolu katjoni neplemenitih metala se apsorbuju na smoli dok anjoni platinskih metala ostaju u rastvoru [2].

Iz prečišćenog rastvora nakon jonske izmene najpre se odvoja platina takoženjem u obliku soli amonijumheksahloroplatinata a ostaju neistaloženi deo rodijuma i gotovo sav paladijum.

Iz rastvora nakon odvajanja Pt-soli dobija se paladijum. Na osnovu ispitanih i definisanih parametara u cilju odvajanja i rafinacije paladijuma rastvor se tretira viškom amonijaka pri čemu se taloži prisutni rodijum u obliku kompleksne soli [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>. Dobijena kompleksna so rodijuma se odvaja od rastvora filtriranjem i pripaja rodijumu koji se dobija kao nusprodukt pri rafinaciji platine i zajedno sa otpadnim rastvorima dobijenim nakon rafinacije paladijuma tretira u cilju dobijanja čistog rodijuma.

Nakon odvajanja Rh – kompleksa paladijum se pri tačno definisanim uslovima iz rastvora taloži u obliku Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ova operacija pretaložavanja paladijuma se ponavlja dva do tri puta u zavisnosti od kontaminiranosti polazne sirovine [2]. Prečišćeni Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se redukuje do metala u strogo definisanim uslovima (temperatura, pH- vrednost rastvora, koncentracija Pd i sl). Eksperimentalno je ispitana niz reducenata (HCOOH, NaCOOH, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> x H<sub>2</sub>O) i kao najpovoljniji raduent za sva tri metala se pokazao hidrazin hidrat. Dobijeni prah paladijuma ovim postupkom je čistoće 99,98% - 99,99%Pd i može da se upotrebi za dobijanje soli paladijuma, pripremu legura koje imaju primenu u hemijskoj industriji.

U tabeli 3. dat je hemijski sastav rafinisanog paladijuma čiji kvalitet odgovara ASTM standardu.

**Tabela 3.** Hemijski sastav rafinisanog paladijuma

Redni broj	Hemijski elemenat	Sadržaj ppm
1.	Pt	< 5
2.	Ag	4
3.	Rh	< 5
4.	Ir	< 5
5.	Au	21
6.	Sn	< 10
7.	Pb	< 10
8.	Zn	18
9.	Fe	25
10.	Cu	15
11.	Si	10
12.	Ca	11
13.	Mg	< 1
14.	Al	21

## ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata istraživanja može se zaključiti da je anodni mulj veoma kompleksna sirovina i da je dobijanje i rafinacija paladijuma iz anodnog mulja vrlo složen i dug postupak sa dosta povratnog materijla. Preradom anodnog mulja dobija se paladijum komercijalnog kvaliteta čistoće 99,99% Pd, sa ostvarenim iskorišćenjem od 98% za paladijum iz ove sirovine.

Za rastvaranje odbakrenog anodnog mulja najefikasniji rasvarač je HCl 1:1 uz dodatak Cl<sub>2</sub> gasa kao oksidans.

## ZAHVALNOST

*Eksperimentalna istraživanja u ovom radu finansirana su od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekata 34029 pod nazivom: „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visoko temepraturnim procesima katalize“, projekta 34004 pod nazivom: „Razvoj ekoloških i energetskih efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala kombinacijom bioluženja solventne ekstrakcije i elektrolitičke rafinacije“ i projekta 34024 pod nazivom “Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda”..*

*Autori rada se zahvaljuju Ministarstvu za pruženu finansijsku pomoć oko realizacije eksperimentalnog dela i rezultata ovog rada.*

**LITERATURA**

- [1] L. Jovanović, D. Mitrović, "Tehnološki postupak skupne regeneracije Pt metala iz PtRh PtRhPd katalizatora", Yu patent N°4858.
- [2] L. Jovanović, G. Jovanović, D. Mitrović, "Regeneracija i rafinacija platine, rodijuma i paladijuma iz istrošenih katalitičkih mrežica". Studija 1999. godine, Institut za bakar Bor.
- [3] D. Stanković, B. Trumić, "Razvoj i osvajanje PtRhPd metalnih katalizatora za proizvodnju azotne kiseline", Studija 1999. godine, Institut za bakar Bor.

## BAKAR 37 (2012) 2 COPPER

UDK: 546.98:669.234(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Tehnologija

### DOBIJANJE PALADIJUMA VISOKE ČISTOĆE ZA IZRADU Pd - HVATAČA

### OBTAINING OF HIGH PURITY PALLADIUM FOR THE PURPOSES OF Pd CATALYST CATCHER PRODUCTION

Ljiljana Mladenović<sup>1</sup>, Dana Stanković<sup>1</sup>, Biserka Trumić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

#### Izvod

Radi dobijanja visoko čistog paladijuma za izradu "nosača" koji se koristi u industriji proizvodnje azotne kiseline, a služi za hvatanje odnosno apsorpciju pare platina (IV)-oksida nastalog iz platsinskog katalizatora, vršena je rafinacija paladijuma iz legure PdNi5 [1].

Nakon prevođenja paladijuma u rastvor, izvršena je rafinacija rastvora odnosno prečišćavanje istog od neplemenitih metala kao što su Ni, Fe i Zn. Redukcijom paladijuma iz amonijacičnog rastvora hidrazinhidratom, dobijen je prah Pd čistoće 99,99%.

**Ključne reči:** rastvaranje, visoko čist paladijum

#### Abstract

The aim of this project is to find an adequate technique for palladium dissolution and refination from PdNi5 alloy.

The first step of the experiment was the process of the alloy dissolution with the aim to define the most appropriate solvent as well as to determine the dissolution process optimal parameters.

The second part of the experiment referred to the removal of non-precious metals (Ni, Fe, Zn) from the obtained solution and transferring of palladium into metallic form.

**Keywords:** dissolution, high purity palladium

#### UVOD

Ispitivanje je vršeno na uzorku izrađenih hvatača u obliku mreže koji je predhodno podvrgnut procesu rastvaranja u cilju prevođenja legure u rastvorni oblik.

Prva faza istraživanja je obuhvatila način i postupak rastvaranja legure sa ciljem da se definiše najpogodniji rastvarač kao i da se utvrde optimalni parametri procesa rastvaranja.

Drugi deo istraživanja se odnosio na prečišćavanje dobijenog rastvora od neplemenitih metala (Ni, Fe, Zn) i prevodenje paladijuma u metalni oblik.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Za eksperimentalna ispitivanja korišćena je legura u obliku lima debljine 0,5 mm. Urađena XRFA-rentgenska fluorescentna analiza je pokazala sledeći sastav legure: Pd-93,78%; Ni-5,53%; Fe-0,169%; Zn – 0,139%.

Prva faza istraživanja obuhvata način i postupak rastvaranja legure. Utvrđen je optimalan rastvarač u zavisnosti od vremena, temperature i odnosa č:t. Kao najbolji rastvarač pokazala se sona kiselina p.a. kvaliteta u razblaženju 1:1 sa dodatkom gasovitog hlora kao oksidansa.

Druga faza procesa je tekla u smeru eliminacije neplemenitih metala iz rastvora i dobijanje paladijuma visokog kvaliteta za njegovo finaliziranje u "hvatač".

Eksperimenti su rađeni u laboratorijama Instituta za rudarstvo i metalurgiju. Od opreme je korišćeno stakleno posuđe, magnetna mešalica i vakuum pumpa.

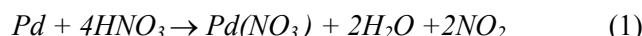
## REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu literaturnih podataka i dugogodišnjeg iskustva sa platinskim i plemenitim metalima za rastvaranje legure PdNi5 su odabrana dva reagensa i to [2]:

- 1)  $\text{HNO}_3$  i
- 2)  $\text{HCl} + \text{Cl}_2$ .

Serijom opita je utvrđen uticaj vremena, temperature, odnos č:t i mešanje na proces rastvaranja Pd kako u  $\text{HNO}_3$  tako i u  $\text{HCl} + \text{Cl}_2$ .

Hemiske reakcije rastvaranja paladijuma u  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HCl} + \text{Cl}_2$  mogu se predstaviti jednačinama :



Pod istim uslovima, bolji rezultat rastvaranja paladijuma je postignut sa  $\text{HCl}$  1:1, uz uvođenje hlora kao oksidansa, (Tabela 1).

**Tabela 1.** Stepen rastvaranja paladijuma u zavisnosti od vrste reagensa

Reagens	$\text{HNO}_3$	$\text{HCl} + \text{Cl}_2$
Stepen rastvaranja Pd,%	96,5	98,9

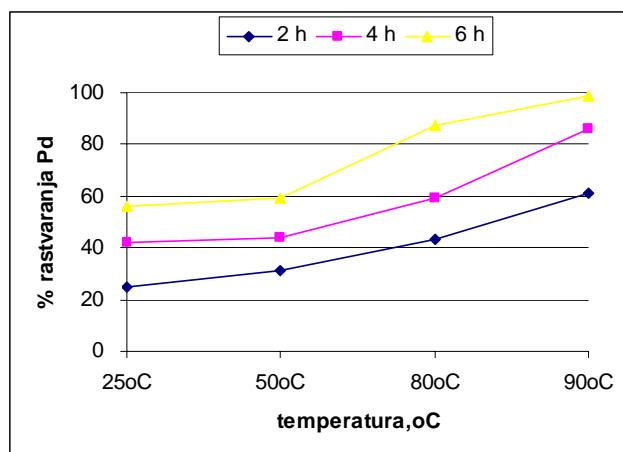
Temperatura i vreme imaju bitnu ulogu u procesu rastvaranja paladijuma odnosno legure PdNi5. Eksperimentalno su utvrđeni optimalni parametri procesa rastvaranja:

1. Radna temperatura 90°C
2. Odnos č:t=1:30
3. Vreme rastvaranja 4 h

Stepen rastvaranja paladijum u zavisnosti od vremena i temperature je prikazan na sl.1.

Najbolje rastvaranje legure postiže se pri odnosu čvrste i tečne faze 1:30. Pri odnosu č:t=1:20 stepen rastvaranja je za oko 10% niži u odnosu na č:t=1:30. Ostali parametri rada (temperatura, vreme, mešanje) su bili konstantni.

Nakon što su definisani uslovi rastvaranja paladijuma iz legure PdNi5, u cilju eliminacije neplemenitih metala rastvor je tretiran amonijakom do pH-8 uz neprekidno mešanje. Zbog stabilizacije pH vrednosti neophodno je da rastvor odstoji najmanje 2 sata nakon čega je vršeno dvostruko filtriranje kroz plavu traku.

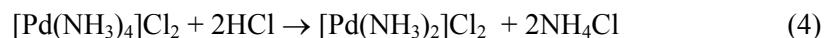


**Sl. 1. Stepen rastvaranja paladijuma u zavisnosti od temperature i vremena**

Pri dodavanju amonijaka nastaje kompleks paladijuma tetraaminodihlorid prema reakciji 3.



U profiltriran rastvor dodaje se sona kiselina do pH-1. Pri tome dolazi do rastvaranja hidroksida, uz istovremeno nastajanje taloga -  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  žute boje prema reakciji 4.



Radi uklanjanja nečistoća koje talog paladijuma obično okludira, isti se inspira sonom kiselinom (1:1) da bi se sadržaj nepoželjnih komponenti sveo na minimum. Nakon ispiranja, paladijum-aminohlorid se rastvara u amonijaku.

Postupak rastvaranja amonijakom i taloženja paladijum-aminohlorida sonom kiselinom je ponovljen dva puta [2]. Posle drugog rastvaranja dobijeni paladijumov kompleks je redukovani sa 80% hidrazinhidratom. Dobijeni paladijum prah je filtriran, opran destilovanom vodom a potom osušen na 105°C[3].

Hemija analiza urađena metodom ICP-AES – atomska emisiona spektroskopija sa indukovano kuplovanom plazmom, pokazala je sledeći sadržaj nečistoća u dobijenom čistom paladijumu : Fe-25 ppm, Ni-Ø, Zn- 5 ppm, Si-7 ppm.

## ZAKLJUČAK

Najbolji rezultat rastvaranja paladijuma iz legure PdNi5 je postignut pri rastvaranju u HCl 1:1 uz dodatak gasovitog hlora kao oksidansa.

Temperatura rastvaranja od 90°C, vreme od 4 h i odnos č:t=1:30 uz konstantno mešanje predstavljaju optimalne parametere rada.

Sadržaj nečistoća u dobijenom proizvodu (Fe-25 ppm, Ni-Ø, Zn- 5 ppm, Si-7 ppm.) pokazuje da je dobijen paladijum zadovoljavajućeg kvaliteta za izradu novih Pd-katalizatora hvatača.

## ZAHVALNOST

*Ovaj rad je proistekao iz projekata broj TR 34029 pod nazivom: „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visoko temepraturnim procesima katalize“ i broj TR 34024 pod nazivom „Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda“ koji su finansirani sredstvima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

## LITERATURA

- [1] D.Stanković, B. Trumić, "Razvoj i osvajanje PtRhPd metalnih katalizatora za proizvodnju azotne kiseline", Studija 1999. godine, Institut za bakar Bor.
- [2] L. Jovanović, G. Jovanović, D. Mitrović, "Regeneration and Refining of Platinum, Rhodium and Palladium from the Spent Catalytic Nets", Study1999, Copper Institute Bor (in Serbian)
- [3] L. Jovanović, D. Mitrović, "Technological Process of Regeneration Pt Metal from PtRh PtRhPd Catalysts", Yu Patent №4858 (in Serbian)

## **BAKAR 37 (2012) 2 COPPER**

---

UDK: 661.85:546.57:658.567(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

*Oblast: Tehnologija*

### **PROIZVODNJA SREBRO JODIDA IZ SREBRA DOBIJENOG PRERADOM RAZLIČITIH SEKUNDARNIH SIROVINA**

### **PRODUCTION OF SILVER IODIDE FROM SILVER OBTAINED BY PROCESSING OF DIFFERENT SECONDARY RAW MATERIALS**

Suzana Dragulović<sup>1</sup>, Silvana Dimitrijević<sup>1</sup>, Milan Gorgievski<sup>1</sup>,  
Ljiljana Mladenović<sup>1</sup>, Zdenka Stanojević Šimšić<sup>1</sup>, Vesna Conić<sup>1</sup>,  
Dragana Božić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za rударство и металургију Бор

#### **Izvod**

*Srebra ima u sekundarnim sirovinama različitog porekla: srebrnim kontaktima, srebrnim lemovima, posrebrenim mesinganim kućištima, posrebrenoj bakarnoj žici, itd. Kombinacijom pirometalurških, elektrometalurških i hemijskih postupaka prerade navedenih sirovina dobija se srebro čistoće 99,99 %. Zbog svoje visoke čistoće ovako dobijeno srebro može se koristiti za proizvodnju soli p.a. kvaliteta. U Institutu za Rudarstvo i Metalurgiju u Boru razrađene su tehnologije dobijanja srebra iz sekundarnih sirovina i srebro jodida iz regenerisanog srebra.*

*Ključne reči:* sekundarne sirovine sa sadržajem srebra, regeneracija srebra, srebro jodid

#### **Abstract**

*Secondary raw materials contain silver of different origin such as: silver contacts, silver solder, silver-plated brass housings, silver-plated copper wire, etc. By combination of pyrometallurgical, electrometallurgical and chemical reprocessing of these raw materials, the high purity silver (99,99%) is obtained. Because of its high purity, thus obtained silver can be used for salt production (p.a. quality). The Mining and Metallurgy Institute Bor develops technologies to obtain silver from raw materials and silver iodide from regenerated silver.*

*Keywords:* secondary raw materials containing silver, silver regeneration, silver iodide

---

<sup>1</sup> E-mail: milan.gorgievski@irmbor.co.rs

## UVOD

Veliki značaj srebra, u ekonomskom i tehnološkom pogledu, izaziva zainteresovanost za njegovu proizvodnju, bez obzira na resurse na kojima se ta proizvodnja bazira. Obzirom na raznolikost ovih resursa, kako po nastanku (prirodne, sekundarne) tako i po sastavu odnosno karakteru, postoji veći broj tehničko-tehnoloških mogućnosti za njihovu preradu.

Srebro je veoma važan metal koji se koristi u širokom spektru aplikacija kao što su: fotografски materijal, kovanice, nakit, električni i elektronski proizvodi, katalizatori, u stomatologiji, itd. [1]. U cilju povećanja životnog ciklusa sirovina veoma je važno pronaći odgovarajuću tehnologiju za dobijanje srebra iz sekundarnih sirovina.

Istrošeni X-ray fotografiski filmovi predstavljaju danas značajan resurs za dobijanje srebra. Smatra se da se oko 25% svetske količine srebra dobija reciklažom, dok se ostala količina srebra dobija preradom istrošenih fotografiskih filmova [2,3].

Srebro jodid (AgJ) je svetložuti praškasti materijal. U prirodi se javlja kao mineral jodargirit. Najčešće se koristi u medicini, za punjenje protivgradnih raketa, kod izrade fotografija, itd. [4].

## EKSPERIMENTALNI DEO

U radu su prikazana dva tehnološka postupka:

- 1 - Dobijanje srebra kvaliteta 99,99 % Ag iz različitih sekundarnih sirovina (srebrni kontakti, srebrni lemovi, posrebrena mesingana kućišta, posrebrena bakarna žica, itd. ) [5].
- 2 - Dobijanje srebro jodida p.a. kvaliteta

Prvi tehnološki postupak dobijanja srebra detaljno je opisan u radu [5]. Naime, kombinacijom više postupaka dobijeno je srebro odgovarajućeg kvaliteta i to:

- Topljenjem različitih sekundarnih sirovina sa sadržajem srebra od 1-50 % Ag u indukcionoj peći, a zatim livenje u anode odgovarajućih dimenzija.
- Elektrolitička rafinacija dobijenih anoda u cilju dobijanja katodnog bakra i anodnog mulja u kome se nalazi srebro i druge nečistoće koje potiču iz sekundarnih sirovina (Pb, Cd, Ni, Zn, Sn, itd.).
- Hemijska prerada anodnog mulja u cilju dobijanja srebra kvaliteta 99,99 % Ag obuhvata sledeće: rastvaranje, taloženje i filtriranje olova u obliku olovo sulfata; taloženje srebra iz filtrate u obliku srebro hlorida; ispiranje taloga od tragova zaostalih nečistoća i redukcija srebra u amonijačnoj sredini.

Drugi tehnološki postupak dobijanja srebro jodida p.a. kvaliteta takođe se odvija u više faza i to:

- Rastvaranje srebra kvaliteta 99,99 % Ag u razblaženoj azotnoj kiselini.
- Taloženje srebro jodida iz rastvora srebro nitrata sa rastvorom kalijum jodida u odsustvu dnevne svetlosti.

Kvalitet srebra dobijenog regeneracijom iz sekundarnih sirovina određuje se prema akreditovanoj ICP metodi na atomskom emisionom spektrometru sa indukovano kuplovanom plazmom (SPECTRO CIROS VISON), dok je kvalitet srebro jodida određen standardnom volumetrijskom metodom.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

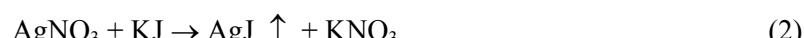
Sve faze procesa regeneracije srebra iz sekundarnih sirovina i diskusija dobijenih rezultata prikazani su u radu [5], tako da će u ovom radu biti prikazani samo rezultati eksperimentalnih istraživanja dobijanja srebro jodida iz regenerisanog srebra.

Prva faza procesa dobijanja srebro jodida jeste rastvaranje regenerisanog srebra u razblaženoj azotnoj kiselini (1:1) p.a. kvaliteta, prema sledećoj reakciji (1):



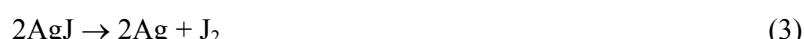
Dobijeni rastvor srebro nitrata se zatim profiltrira radi odvajanja eventualno nerastvornih čestica srebra.

Druga faza procesa je taloženje srebro jodida iz rastvora srebro nitrata rastvorom kalijum jodida [4,6] prema sledećoj reakciji (2):



Dobijeni srebro jodid je u obliku svetlo žutog sirastog taloga.

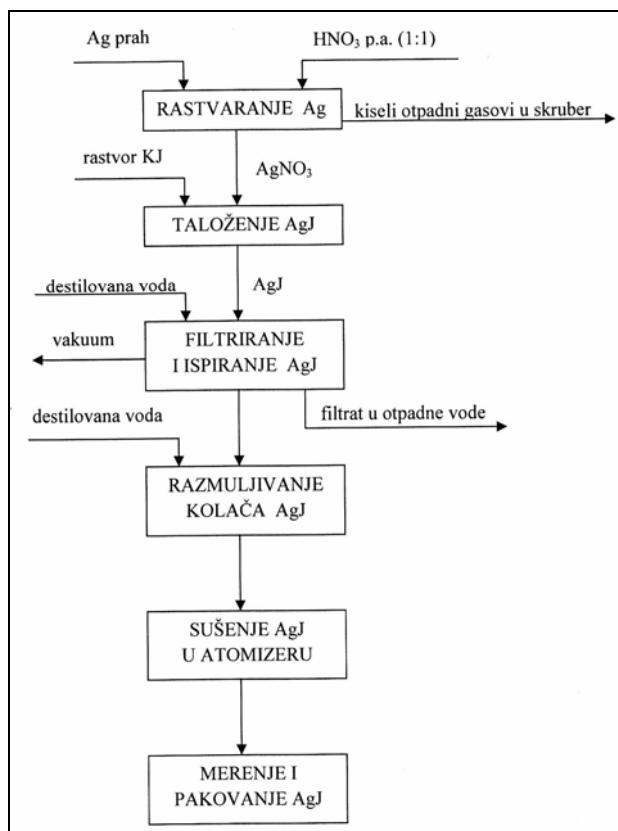
Taloženje srebro jodida treba da se odvija u odsustvu dnevne svetlosti, zato što pod uticajem dnevne svetlosti dolazi do postepene hemijske destrukcije srebro jodida prema reakciji (3):



Taloženje srebro jodida prema reakciji (2) je egzoterman proces.

Dobijena suspenzija srebro jodida se zatim profiltrira i talog dobro ispere destilovanom vodom kako bi se uklonio kalijum nitrat koji nastaje u reakciji (2). Ispiranje se vrši sve dok koncentracija  $\text{NO}_3^-$  ne bude manja od 0,1% što se kontroliše rastvorom brucina u koncentrovanoj sumpornoj kiselini. Ispran talog srebro jodida suši se u atomizeru kako bi se obezbedila fina granulacija čestica.

Na slici 1 prikazana je tehnološka šema procesa dobijanja srebro jodida.



**Sl. 1.** Tehnološka šema procesa dobijanja srebro jodida

U tabeli 1 prikazan je kvalitet srebro jodida koji je dobijen prema napred opisanoj tehnologiji.

**Tabela 1.** Kvalitet srebro jodida

Osobine	Kvalitet
Izgled	prah, svetlo žute boje
Sadržaj AgJ	min 98%
Sadržaj NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	max 0,1 %
Vлага	max 0,2 %
Materije rastvorne u vodi	max 0,5 %
pH	neutralna
Veličina čestice	< 100 µm

U tabeli 2 prikazan je normativ sirovina i elektroenergije za proizvodnju srebro jodida.

**Tabela 2. Normativ sirovina i elektroenergije za proizvodnju srebro jodida**

Sirovina	Jed. mere	Jed. mere/ kg AgJ
Ag prah	kg	0,461
HNO <sub>3</sub> p.a.	dm <sup>3</sup>	3
KJ p.a.	kg	0,72
Destilovana voda	dm <sup>3</sup>	29,80
Elektroenergija	kWh	26,2

### **Kontrola procesa dobijanja srebro jodida**

Nakon poslednjeg ispiranja kolača srebro jodida destilovanom vodom, vrši se kontrola filtrata na sadržaj NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i to rastvorom brucina u koncentrovanoj sumpornoj kiselini.

Priprema rastvora brucina: 0,2 g brucina formule C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O rastvara se u 0,1 dm<sup>3</sup> koncentrovane sumporne kiseline p.a. kvaliteta.

Analiza: Odmeri se 5 ml filtrata, zatim se doda 15 ml koncentrovane sumporne kiseline p.a. kvaliteta i 1ml prethodno pripremljenog rastvora brucina.

Reakcija: Ukoliko u filtratu (ispirnoj vodi) ima:

- dosta NO<sub>3</sub><sup>-</sup> boja rastvora biće od crvene preko oranž do žute
- nešto manje NO<sub>3</sub><sup>-</sup> boja rastvora biće od oranž do žute
- u tragovima, rastvor će biti bledo žute boje i tada je sadržaj NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < 0,05 %.

Napomena: Da bi se uočilo obojenje rastvora, priprema se slepa proba sa destilovanom vodom koja služi kao etalon za upoređivanje boja u slučaju da je u ispirnoj vodi niska koncentracija NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

### **ZAKLJUČAK**

Kombinacijom pirometalurških, elektrometalurških i hemijskih postupaka prerade sekundarnih sirovina koje sadrže od 1- 50 % srebra mogu se dobiti:

- srebro kvaliteta 99,99 % Ag
- srebro jodid p.a. kvaliteta (min. 98 % AgJ)
- katodni bakar komercijalnog kvaliteta kao nus proizvod.

**ZAHVALNICA**

*Ovaj rad je proistekao iz projekta br. TR34024 pod nazivom "Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda" koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

**LITERATURA**

- [1] O. N. Starovoytov, N. S. Kim, K. N. Han, Dissolution Behavior of Silver in Ammoniacal Solutions Using Bromine, Jodine and Hydrogen-peroxide as Oxidants, Hydrometallurgy 86 (2007) 114–119.
- [2] N. Nakiboglu, D. Toscali, A Novel Silver Recovery Method from Waste Photographic Films with NaOH Stripping, Turkish Journal of Chemistry 27 (2003) 127-133.
- [3] P. A. Ramirez, V. E. Reyes, Silver Recovery from Radiographic Films Using an Electrochemical Reactor, International Journal of Electrochemical Science 6 (2011), p. 6151-6164.
- [4] Glavni tehnološki projekat - Preseljenje i proširenje fabrike za proizvodnju soli metala
- [5] S. Dimitrijević, V. Trujić, S. Dragulović, Reciklaža srebra i bakra iz istrošene posrebrene bakarne žice, Bakar 37 (1) (2012), str. 69-78.
- [6] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Stuttgart, 1981.

## **BAKAR 37 (2012) 2 COPPER**

---

UDK: 622.343:554.41:546.57:669.21/23(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

*Oblast: Tehnologija*

### **DOBIJANJE ZLATA I SREBRA IZ POLIMETALIČNIH SULFIDNIH RUDA**

### **GOLD AND SILVER EXTRACTION FROM POLYMETALLIC SULFIDE ORE**

Vesna Conić<sup>1</sup>, Suzana Dragulović<sup>1</sup>, Danijela Simonović<sup>1</sup>,  
Zdenka Stanojević Šimšić<sup>1</sup>, Dana Stanković<sup>1</sup>, Branka Pešovski<sup>1</sup>,  
Zoran Vaduvesković<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

#### **Izvod**

Zbog raznovrsnosti i složenosti mineralnih resursa, način prerade polimetalične rude „Tenka“ Cu-Zn-Pb-Ag-Au- je razmatran u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru kako bi se utvrdio najbolji postupak tretmana. Tretman se sastojao od procesa: usitnjavanja, luženja u autoklavu, solventne ekstrakcije nepllemenitih metala, luženja Au i Ag karbonilnim postupkom, izdvajanje ugljenika, elektrolitičko dobijanje Au i Ag i regeneracija ugljenika. Ekstrakciju bakra i cinka iz rastvora vršili su se procesom solventne ekstrakcije nakon čega je usledio proces elektrolitičkog dobijanja. Olovo sulfat iz taloga je rastvaran rastvorom natrijum-hlorida. Rastvaranje zlata i srebra iz lužnog ostatka vršili se karbonilnim postupkom.

**Ključne reči:** luženje u autoklavu, selektivna solventna ekstrakcija Cu i Zn, karbonilni postupak

#### **Abstract**

*Due to the variety and complexity of mineral resources, the processing method of polymetallic ore "Tenka" Cu-Zn-Pb-Ag-Au-was investigated at the Mining and Metallurgz Institute in Bor in order to determine the best treatment procedure. The treatment was consist of processes of: milling, leaching in an autoclave, solvent extraction base metals, CIL process, elution of loaded carbon, electrowinning of Au and Ag and carbon regeneration. Extraction of copper and zinc from solution, is carried out by solvent extraction followed by a electrowinning process. Lead sulfate from the precipitate is dissolved by sodium-chloride. Carbonyl process is carride out for the dissolution of gold and silver from the leach residue.*

**Keywords:** autoclave leaching, selective solvent extraction,CIL technique

---

<sup>1</sup>E-mail: vesna.conic@irmbor.co.rs

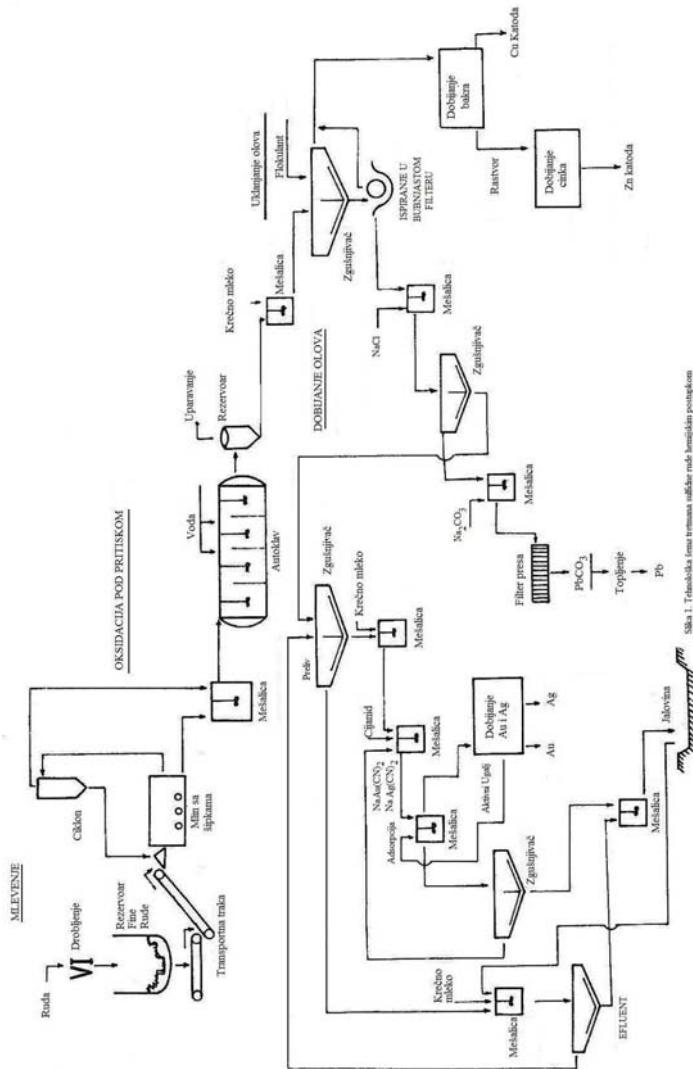
## UVOD

Razmatran je hemijski postupak tretmana sulfidnih minerala. Pre separacije metala bilo je potrebno vrlo fino usitnjavanje materijala, kako bi tretman kompleksne rude bio ekonomski isplativ [1-4], pošto se prepostavljalo da se profit može ostvariti hemijskim rastvaranjem neplemenitih metala iz sulfidnih ruda sa 95% rastvaranjem zlata, srebra, bakra, olova i cinka [4]. Cilj rada je da se prikaže tehnološki postupak tretmana „Tenka“ polimetalične sulfidne rude na nivou rada hemijskog postrojenja. Hemijska analiza ove polimetalične sirovine u tež.% je sastava: 0,00035-Au; 0,0178-Ag; 3,71-Cu; 27,2-Zn; 4,61-Pb; 27,7-S; 18,24-Fe.

## EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Tehnološki proces tretmana polimetalične sulfidne rude hemijskim postupkom (slika 1.) podrazumeva da se celokupna količina rude oksiduje pod pritiskom u autoklavu, koristeći kiseonik za proces. To je dovelo do prevodenja sulfida bakra i cinka do lako rastvornih sulfata. Oovo sulfat je nerastvorni ostatak, pri čemu i zlato i srebro ostaju nerastvorni u lužnom ostatku. Oksidacijom je proizvedena sumporna kiselina iz pirita. Nakon oksidacije pod pritiskom visoka kiselost je proizvela rastvor koji sadrži bakar i cink sulfat. Ekstrakciju bakra i cinka iz ovog rastvora izvršena je procesom solventne ekstrakcije nakon čega je usledio proces elektrolitičkog dobijanja. Oovo sulfat iz taloga se rastvarao rastvorom natrijum-hlorida.

Svi stadijumi napred opisanog tretmana mogu se u punom obimu uključiti u proizvodnju. Obzirom da postoje adekvatne informacije za komercijalnu procenu troškova ekstrakcije bakra i cinka iz kiselih sulfatnih rastvora, kao i da je cena izdvajanja zlata i srebra dobro poznata, a oksidacija pod pritiskom je relativno česta operacija velikih razmara, te se cena koštanja za većinu postupaka može proceniti sa velikom tačnošću [4].



Sl. 1. Tehnološka šema tretmana polimetalične sulfidne rude hemijskim postupkom

### Luženje u autoklavu

Tretman se najpre zasniva na mlevenju rude do  $75 \mu\text{m}$  i oksidaciji pod pritiskom luženjem u autoklavu pomoću kiseonika. Oksidacija pod pritiskom,  $-75 \mu\text{m}$  sulfidne rude u jakom rastvoru sumporne kiseline na visokim temperaturama i

pritiscima daje uspešnu proizvodnju u celom svetu. Oksidacija pod pritiskom u prisustvu vode zlatonosnih ležišta sulfida za izdvajanje zlata i srebra nije novina. U poređenju sa prženjem, oksidacija pod pritiskom ima potencijalne prednosti zbog veće ekstrakcije zlata iz rude sa mogućnošću tretmana niže razrednih sulfida i manje osetljivosti na nečistoće kao što su Sb, As, Zn, Cu, Pb. Hemiske reakcije oksidacije pod pritiskom su egzotermne i dovođenje spoljašnje toplove nije potrebno. U stvari, hlađenje će biti potrebno ako se ne dodaju vodenii rastvori koji će da nadoknade vodu koja se gubi sa gasovima.

Sledeće jednačine ukazuju na ukupne rezultate ovog tretmana:



Izlužena pulpa iz oksidacije pod pritiskom u rastvoru sadrži sve kiseline iz rude, kao i povratne kisele rastvore iz postrojenja za dobijanje cinka sa 99% cinka i bakra sadržanih u rudi. Filtriranje se vrši na filter presi. Filtrat koji sadrži bakar i cink ide u postrojenje za prečišćavanje i dobijanje elektrolitičkog bakra i cinka. Oprani filter kolač će ide na izdvajanje olova iz  $\text{PbSO}_4$ .

### Dobijanje bakra i cinka

Filtrat od pranja nakon oksidacije pod pritiskom je bogati rastvor cinka i bakra. U prvom stupnju prečišćavanja kiselost se podešava krečnim mlekom na oko pH=5. Železo se precipitira kao feri-hidroksid na pH=3,5-4, a povećanjem vrednosti pH=10 dolazi do precipitacije arsena i antimona. Prečišćeni rastvor se dalje tretira selektivnom solventnom ekstrakcijom Cu i Zn u cilju dobijanja elektrolitičkog bakra i elektrolitičkog cinka. Solventna ekstrakcija je proces ekstrakcije bakra iz razblaženih rastvora ( $2,5\text{g/dm}^3$  Cu i  $5\text{g/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i prevodenje u organsku fazu. Solventnom ekstrakcijom, pomoću ekstragensa 9%-LIX 984N rastvorenim u kerozinu D 80 (organском rastvaraču) ekstrahuje se bakar iz lužnog rastvora i prevodi u organsku fazu. Reekstrakcija se vrši prevodenjem jona bakra iz organske faze u vodenu, izrazito kiselim rastvorom koji sadrži  $180\text{g/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $30\text{g/dm}^3$  Cu. Solventnom ekstrakcijom se izoluje bakar od nečistoća iz lužnog rastvora, koncentrišu se joni bakra pri čemu se proizvodi elektrolit pogodan za proces elektrolitičke ekstrakcije u cilju dobijanja katode visoke čistoće LME kvaliteta.

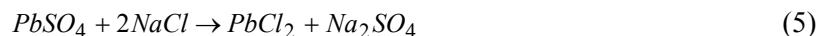
Ekstrakcija Zn vrši se nakon ekstrakcije bakra iz rafinata. Za ekstrakciju Zn iz sulfatnih rastvora sastava  $0,54\text{g/dm}^3$  Cu,  $3,7\text{ g/dm}^3$  Zn,  $2,26\text{ g/dm}^3$  Fe koristi se ekstragens D<sub>2</sub>EHPA. Ovaj ekstragens pokazuje visoku selektivnost u odnosu

na (Cu, Fe, Cd, Co, Ni i halogenide). Organska faza koja sadrži 25 %-D<sub>2</sub>EHPA, 70% -kerozina D 80 i 5 % -TBP modifikatora ekstrahuje jone cinka iz rastvora i prevodi ih u organsku fazu. Za reekstrakciju se koristi rastvor sastava 180g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 36g/dm<sup>3</sup> Zn.

### Dobijanje olova

Luženjem olovo sulfata u NaCl, pri koncentraciji NaCl od 250 g/dm<sup>3</sup>, može se postići 100% izluženje Pb. Alkalnom precipitacijom u olovo-karbonat i niskotemperaturnim postupkom topljenja proizvodi se olovo visoke čistoće. Konačno, čvrsta faza se centrifugira i transportuje na dalju obradu.

Naredna reakcija tretmana olovo sulfata natrijum hloridom:

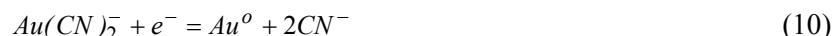


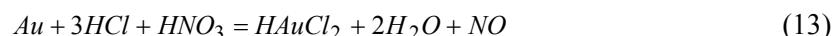
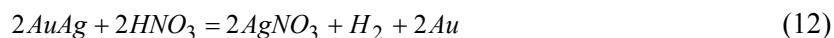
### Dobijanje zlata i srebra

Oprani oksidovani čvrsti ostatak se dalje procesuira u cilju dobijanja zlata podešavanjem pH vrednosti krečnim mlekom Ca(OH)<sub>2</sub>. Za dobijanje zlata koristi se cijanidni i karbonilni postupak. Osiromašeni rastvor se zgušnjava uparavanjem, i odvodi u sekciju za luženje za čuvanje cijanida radi smanjenja štetnih otpadnih voda.

Ugljenik se dodaje u kolo, koje se sastoji od niza rezervoara sa visokom efikasnošću mešanja. U protivstrujnom kontaktu je sa pulpom, kreće se gravitaciono od prvog do poslednjeg rezervoara. Jalovi materijal se šalje na jalovište. Obogaćeni ugljenik se šalje u rezervoar za desorpciju Au i Ag etanolom. Obogaćeni rastvor se šalje na elektrolitičku ekstrakciju zlata i srebra na čeličnim žičanim mrežama. Katode se tretiraju sa razblaženom sumpornom kiselinom, i šalju na preradu u peć, gde se proizvodi dore metal. Preradom dore metala dobijaju se Au i Ag. Osiromašeni ugljenik se regeneriše u peći radi ponovnog korišćenja.

Sledeće jednačine pokazuju ukupne rezultate ovog tretmana:





## ZAKLJUČAK

Jedan od razloga za izbor postupka luženja u autoklavu je ekologija. Prženjem u flosolid reaktoru bi se proizveli gasoviti i tečni efluenati sa visokim sadržajem sumpora. Luženjem u autoklavu, proizvode se tečni i čvrsti efluenti i nema nusprodukata. Sulfidi bakra i cinka se prevode do lako rastvornih sulfata dok se sulfid olova prevodi do nerastvorljivog olovo sulfata koji se može tretirati natrijum-hloridom. Zlato i srebro se tretiraju karbonilnim postupkom nakon čega se mogu dobiti visoko čisto Au i Ag.

Ovako prikazana tehnologija dobijanja zlata i srebra iz polimetaličnih sulfidnih ruda, pokazala je da bi se troškovi tretmana polimetalične rude plaćali isključivo od vrednosti naplaćenog zlata, tako da je proizvodnja srebra, cinka bakra i olova čist suficit, sa visokom profitabilnošću.

## ZAHVALNOST

*Rezultati istraživanja su dobijeni radom na projektima: TR 34004 pod nazivom: „Razvoj ekoloških i energetskih efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala kombinacijom bioluženja solventne ekstrakcije i elektrolitičke rafinacije“ i TR 34024 pod nazivom “Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda“, u 2012. godini, finansiranim od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

## REFERENCE

- [1] W. Stange, The Process Design of Gold Leaching and Carbon-in-pulp Circuits, The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, January/February 1999, pp.13-26.
- [2] L.Woollacott, K. Afewu, Scale-up Procedures for Gold-adsorption Systems, Part 1. Adsorption kinetics, J. S. Afr. Inst. Min. Metall., vol. 95, no 4, 1995. pp. 167–177.
- [3] P. Dharma Rao, Hydrometallurgy of Complex Sulfide Ores, August, 1988, pp1-161.
- [4] V. Cvetkovski, Recovery of Gold and Silver from Sulfide Refractory Gold Ore, Changing Scopes in Mineral Processing, Kemal, Arslan, Akar & Canbazoglu (eds) 1996 Balkema, Rotterdam. ISBN 905410 829 0, pp. 549-552.

## BAKAR 37 (2012) 2 COPPER

UDK: 543.55:546.59:661.664(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Elektrometalurgija

### DEFINISANJE OPTIMALNIH PARAMETARA ELEKTROHEMIJSKOG RASTVARANJA ZLATA U RASTVORU KALIJUM-CIJANIDA

### DEFINING THE OPTIMAL PARAMETERS FOR ELECTRO-CHEMICAL DISSOLUTION OF GOLD IN POTASSIUM – CYANIDE SOLUTION

Suzana Dragulović<sup>1</sup>, Dragana Božić<sup>1</sup>, Milan Gorgievski<sup>1</sup>, Ljiljana Mladenović<sup>1</sup>, Silvana Dimitrijević<sup>1</sup>, Zdenka Stanojević Šimšić<sup>1</sup>, Vesna Conić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

#### Izvod

Rezultati prikazani u radu odnose se na određivanje brzine rastvaranja zlata u 5% i 10% rastvoru kalijum-cijanida, pri različitim temperaturama (20-60°C) i različitim vremenima rastvaranja. Eksperimenti su rađeni u elektrohemiskoj ćeliji sastavljenoj od jednog anodnog prostora koji je bio odvojen od dva katodna prostora polupropusljivim membranama. Svi parametri procesa od kojih zavisi elektroheminski proces rastvaranja zlata bili su konstantni i to: napon, gustina struje, rastojanje između elektroda, katodna i anodna površina.

**Ključne reči:** kalijum zlatni cijanid, elektrohemisko rastvaranje zlata, uticaj parametara procesa na rastvaranje zlata

#### Abstract

The results presented in this paper relate to the determination of the rate of dissolution of gold in 5% and 10% solution of potassium cyanide, at different temperatures (20-60°C) and different times of dissolution. Experiments were carried out in an electrochemical cell composed of one anode space separated from two cathode space by semipermeable membranes. All the parameters that influence the process of electrochemical dissolution of gold were constant, as follows: voltage, current density, the distance between the electrodes, cathode and anode surface.

**Keywords:** potassium gold cyanide, electrochemical dissolution of gold, the influence of process parameters on electrochemical dissolution of gold

---

<sup>1</sup> E-mail: dragana.bozic@irmbor.co.rs

## UVOD

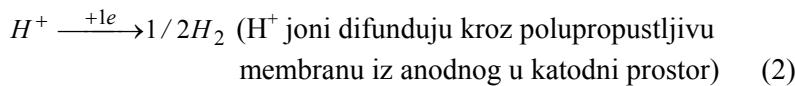
Dobijanje kalijum zlatnog cijanida elektrohemiskim postupkom patentirano je u Japanu 1983. godine. [1]. Prednost ovog postupka u odnosu na klasičan hemijski postupak dobijanja kalijum zlatnog cijanida je taj što se ovim postupkom rastvor kalijum zlatnog cijanida dobija u jednom stupnju. Klasičnim hemijskim postupkom rastvor kalijum zlatnog cijanida bi se dobio kroz tri stupnja, čime se povećava vreme trajanja procesa, utrošak sirovina i energije [2].

Proces elektrohemiskog rastvaranja zlata u rastvoru kalijum-cijanida odvija se prema sledećim reakcijama [2]:

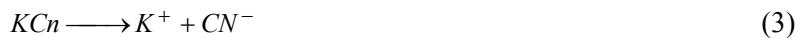
### Anoda:



### Katoda:



### Anolit:



### Katolit:



Kao sporedna, nepovoljna reakcija koja se odvija između jona prisutnih u anolitu je reakcija dobijanja cijanovodonične kiseline:



Cijanovodonična kiselina ključa na 26°C i pri tome se izdvaja gas cijanovodonik koji izlazi van iz sistema [3].

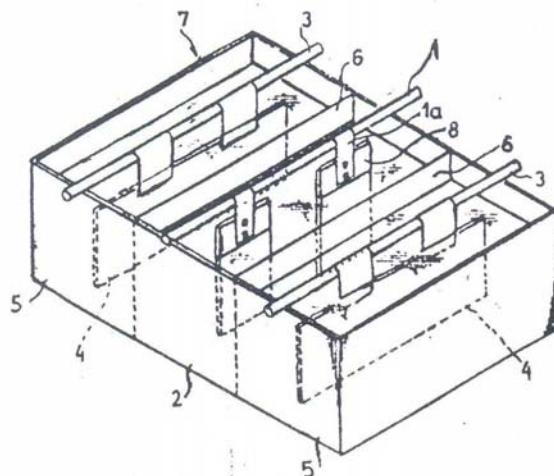
Cilj ovog rada bio je da se definišu optimalni parametri procesa (temperatura, koncentracija kalijum-cijanida i vreme trajanja elektrohemijskog procesa rastvaranja zlata) pri kojima bi proces bio najefikasniji.

## EKSPEIMENTALNI DEO

Elektrohemski dobijanje kalijum zlatnog cijanida zasniva se na direktnom rastvaranju zlatne anode u vodenom rastvoru kalijum-cijanida uz dejstvo jednosmerne struje.

Zlato je bilo u obliku pločica površine 0.5 dm<sup>2</sup> (odn. 1 dm<sup>2</sup> anodne površine) povezano sa pozitivnim polom, i potopljeno u elektrolit u anodnom prostoru koji je činio 5% ili 10% rastvor kalijum-cijanida. Anodni prostor je bio odvojen polupropustljivim membranama od dva katodna prostora. Katodni prostori su sačinjavale dve katode. Katode su bile izrađene od nerđajućeg čelika, svaka površine 1 dm<sup>2</sup>. Kao elektrolit u katodnom prostoru korišćen je 20% rastvor kalijum hidroksida [1,4-5].

Eksperimenti rastvaranja zlatne anode rađeni su u opsegu temperatura od 20-60°C i to u 5% i 10% rastvoru KCN. Kao aparatura za elektrohemski rastvaranje zlata u rastvoru kalijum-cijanida korišćena je kada prikazana na slici 1.



### LEGENDA:

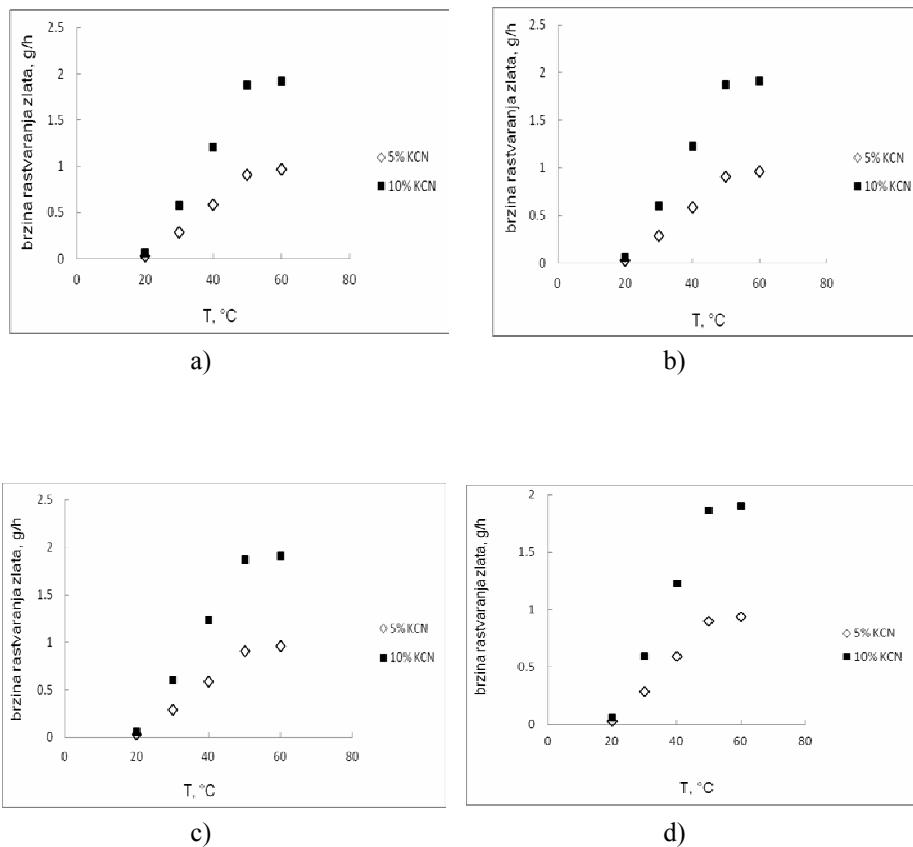
1. pozitivan pol,
2. anodni prostor,
3. negativan pol,
4. katode,
5. katodni prostor,
6. polupropustljiva membrana,
7. kada,
8. zlatne anode

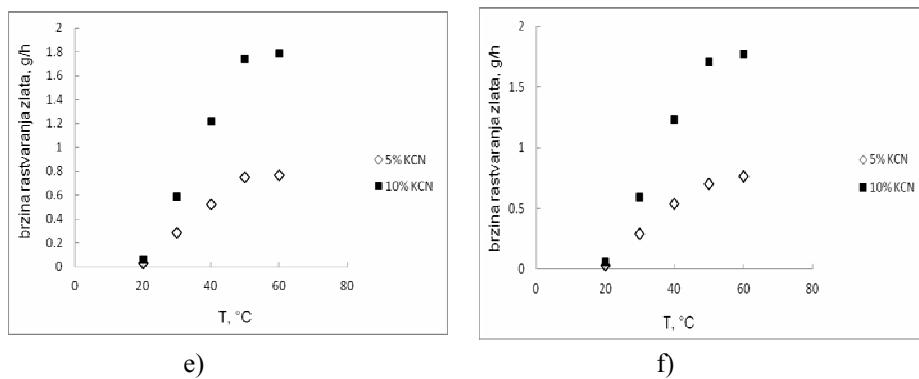
**Sl. 1.** Kada za elektrohemski rastvaranje zlata u rastvoru kalijum-cijanida

## REZULTATI I DISKUSIJA

Koncentracija zlata u rastvoru određena je na uređaju PerkinElmer – 403. Na osnovu dobijenih rezultata izračunate su brzine rastvaranja zlata.

Na slici 2 (a-f) prikazana je zavisnost brzine rastvaranja zlata u 5% i 10% rastvoru KCN u funkciji od temperature za različito vreme rastvaranja.





**Sl. 2.** Zavisnost brzine rastvaranja zlata od temperature u 5% i 10% rastvoru KCN za različito vreme rastvaranja a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min; d) 120 min; e) 150 min; f) 180 min; gustina struje  $1.5 \text{ A/dm}^2$ ; napon  $2\text{V}$ ; površina zlatne anode  $1\text{dm}^2$ ; ukupna površina čeličnih katoda  $2\text{dm}^2$ ; rastojanje između katode i anode  $20\text{ mm}$

Sa slike 2 može se videti da brzina rastvaranja zlata na temperaturi od oko  $60^\circ\text{C}$  stagnira, pa se iz tog razloga preporučuje da temperatura rastvaranja zlatne anode bude oko  $50^\circ\text{C}$  kako bi se izbeglo izdvajanje veće količine cijanovodonika u otpadne gasove.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata definisani su optimalni parametri rastvaranja zlata u rastvoru kalijum-cijanida dobijeni na osnovu brzine rastvaranja pri različitim temperaturama, pri različitim koncentracijama rastvora kalijum-cijanida i za različito vreme rastvaranja. Ti parametri su:

- Koncentracija KCN 10%
- Temperatura rastvaranja  $50^\circ\text{C}$
- Vreme rastvaranja zlatne anode 180 min.

## ZAHVALNICA

Ovaj rad je proistekao iz projekta br. TR34024 pod nazivom "Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda" koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

## LITERATURA

- [1] Tanaka, Nobel Metal Industrial, Co. Ltd, Jpn. Kokai Tokkyo Koko JP 58, 1983.
- [2] S. Dragulović, S. Živković Nikolić, B. Pešovski, Mogućnost zamene hemijskog postupka proizvodnje kalijum zlatnog cijanida elektrohemiskim postupkom, Bakar 26(2) 2001, str. 81-86.
- [3] C.H. Hamann, W. Vielstich, Electrochemie II, Verlag Chemie, Physik, 1981.
- [4] J. Rajagopal, S.R. Rajagopalan, Bull Material Science, 1984.
- [5] E.M. Wise, Gold Recovery, Properties and Application, New Jersey, 1964.

## **BAKAR 37 (2012) 2 COPPER**

---

UDK: 622.36:546.131(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

*Oblast: Hidrometalurgija*

### **PREČIŠĆAVANJE KVARCNOG PESKA U HLOROVODONIČNOJ KISELINI**

### **PURIFICATION OF QUARTZ SAND IN HYDROCHLORIC ACID**

Milena Jovanović<sup>1</sup>, Aleksandra Ivanović<sup>2</sup>, Vesna Marjanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, VJ 12

<sup>2</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35

#### **Izvod**

*U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja prečišćavanja kvarcnog peska metodom luženja u hlorovodoničnoj kiselini na sobnoj temperaturi sa lokaliteta Rgotina (Zaječar). U okviru ovog rada ispitivana je promena sastava peska luženjem u koncentrovanoj HCl u funkciji vremena luženja a takođe je ispitivan uticaj koncentracije kiseline na brzinu i stepen luženja kvarcnog peska.*

*Sa prikazanih rezultata ispitivanja uočava se intenzivnije smanjenje sadržaja gvožđa kod peska niže krupnoće dok se isti stepen smanjenja kod peska veće krupnoće postiže pri dužim vremenima luženja. Takođe je utvrđeno da se viši stepen izluženja postiže pri ponovnom korišćenju koncentrovane kiseline koja je već jednom korišćena za luženje. Ekonomičnost utroška HCl se ne može postići smanjenjem njene koncentracije, već samo smanjenjem krupnoće polaznog peska.*

*Ključne reči:* kvarcni pesak, HCl, luženje

#### **Abstract**

*In this paper we present the results of purifying quartz sand in hydrochloric acid by leaching method at room temperature from the site Rgotina (Zajecar). In this study we investigated the changes in the composition of sand by leaching in concentrated HCl as a function of leaching time and also the influence of acid concentration on the rate and degree of leaching of quartz sand.*

*With the study results can be seen more intense reduction of iron in the sand below the seed size, while the same degree of reduction in the sand of larger seed size is*

---

<sup>2</sup>E-mail: aleksandra.ivanovic@irmbor.co.rs

*achieved at longer leaching times. It also found that the higher degree of leaching is achieved when re-using concentrated sulfuric acid, which is already used for leaching. Economical consumption of HCl can not be bridges by reducing its concentration, but only the reduction of size of sand flow.*

**Keywords:** quartz sand, HCl, leaching

## UVOD

Naša zemlja raspolaže značajnim rezervama kvalitetnog peska. Rezerve peska kod Rgotine su procenjene na 27 miliona tona. Šira primena kvarcnog peska kao sirovine za proizvodnju savremenih keramičkih materijala uslovljena je kvalitetom peska, odnosno njegovom čistoćom [1]. Sadržaj teških metala, naročito gvožđa u najvećem broju slučajeva ograničava primenu kvarcnog peska u slučajevima gde se traži visoka čistoća, kao što je elektronska industrija, optika i sl. U industriji stakla, sadržaj  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u kavrcnom pesku je poželjan u granicama od 70-175 ppm, dok se za primenu u industriji proizvodnje keramičkih materijala taj sadržaj kreće ispod 0.02%. Postoje razne fizičke i hemijske metode poput gravitacione separacije, magnetne separacije, flotacije, kiselinskog ili alkalnog luženja, kojima se postiže uklanjanje gvožđa iz kvarcnog peska

Hlorovodonična kiselina je korišćena za luženje kvarcnog peska radi odstranjivanja nečistoća poput  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [2-4]. Autor Gross je u procesu opisanom u [2] za precišćavanje kvarcnog peska koristio mešavinu hlorovodonične i fluorosilicijumove kiseline. U ovom procesu ostvareno je efikasno odstranjivanje gvožđa, ali kombinacija ovih kiselina u velikoj meri doprinosi rastvaranju čestica silicijuma tako da dolazi do gubitka minerala sa odstranjivanjem nepoželjne komponente, te ovaj proces nema neku praktičnu primenu.

Osnovni cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti odstranjivanja gvožđa iz kvarcnog peska procesom luženja u HCl.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Za ispitivanje je korišćen kvarčni pesak iz Rgotine čiji je kvalitet pikazan u tabeli 1.

**Tabela 1.** Krupnoća i sadržaj gvožđa u polaznom pesku

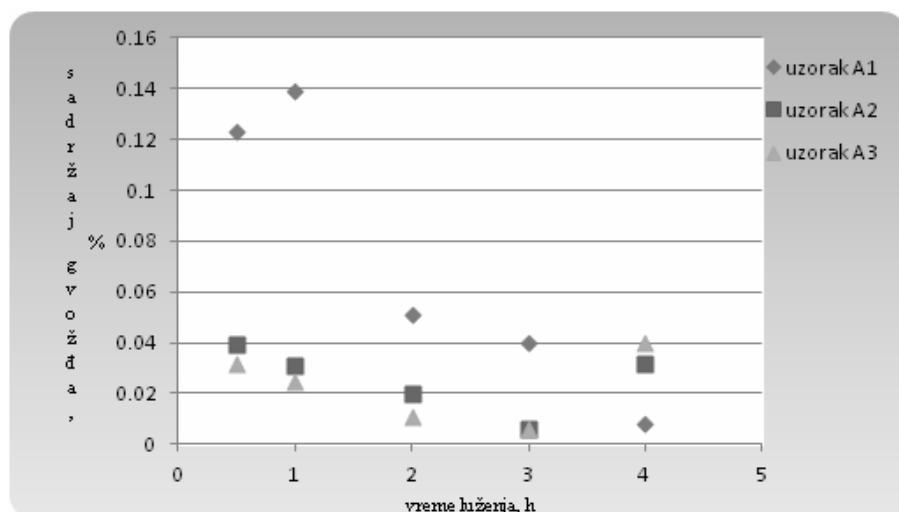
Oznaka uzorka	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>
Krupnoća ( $\mu\text{m}$ )	-200	-125	-90
Sadržaj $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	0.1	0.078	0.058

Imajući u vidu da je cilj ovih ispitivanja bio da se ispita mogućnost odstranjenja gvožđa kao najnepoželjnije komponente, to je posebna pažnja posvećena promeni sadržaja  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pre i posle luženja tehničkom HCl.

U cilju intenzifikacije procesa luženja eksperimenti su izvođeni uz intenzivno mešanje na magnetnoj mešalici pri brzini od 300 o/min. Luženje je vršeno na sobnoj temperaturi u staklenim sudovima. Ispiranje peska nakon luženja vršeno je destilovanom vodom temperature 25°C. Odnos čvrsto-tečno iznosio je 1:1 u cilju obezbeđivanja potpunog prekrivanja peska kiselinom. Niži udeo tečnog ne obezbeđuje potpuno kvašenje površine čestica peska što ima za posledicu smanjenje brzine i stepena luženja. Nakon luženja sa koncentrovanom kiselinom, vršena je dekantacija i razdvajanje faza. Nakon dekantacije, kiselina je vraćena u proces za ponovno luženja svežeg peska. Nakon drugog luženja kiselina više nije korišćena za nova rastvaranja.

## REZULTATI I DISKUSIJA

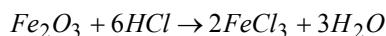
Na slici 1 prikazani su rezultati luženja u koncentrovanoj HCl kiselini za sva tri uzorka kvarcnog peska različite krupnoće, u funkciji vremena luženja.



Sl. 1. Promena sadržaja gvožđa u kvartnom pesku sa vremenom luženja

Iz prikazanih rezultata uočava se da je kod peska niže krupnoće (-125 µm i -90 µm) sadržaj gvožđa smanjen ispod 0,02% već posle 2 sata luženja, dok se isti stepen smanjenja sadržaja gvožđa kod peska koji sadrži krupnije frakcije postiže tek nakon 4 sata luženja u koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini. Iako vreme luženja pozitivno utiče na odstranjivanje gvožđa u kvartnom pesku,

predugo vreme luženja ima negativan efekat, naročito kod peska koji ima veću specifičnu površinu. Ovaj efekat je jasno izražen kod uzoraka A<sub>1</sub> i A<sub>2</sub> gde je sadržaj Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u kvarcnom pesku nakon četiri sata luženja veći nego nakon tri sata luženja (slika 1). Smatramo da se ovaj efekat javlja usled apsorpcije FeCl<sub>3</sub> nastalog u toku luženja, napovršini čestica peska. Naime, u toku luženja odvija se reakcija:



Pri kojoj nastaje rastvorna so FeCl<sub>3</sub> koja se filtriranjem i ispiranjem vodom uklanja iz peska. Na prevođenju gvožđa u rastvorno jedinjenje se i zasniva prečišćavanje kvarcnog peska luženjem sa HCl. Međutim, nakon dužeg kontakta jedinjenja FeCl<sub>3</sub> i kiseline sa peskom velike specifične površine, može doći do apsorpcije ovog jedinjenja na površini peska. Pošto se adsorbovana materija teško uklanja ispiranjem, ovo je moguće objašnjenje za povećan sadržaj gvožđa na pesku posle luženja od 4 h.

Da bi se smanjio utrošak kiseline za luženja, vršeni su eksperimenti sa korišćenom kiselinom. Nakon prvog luženja sa svežom koncentrovanoj kiselinom, vršena je dekantacija pri čemu je ova dekantovana kiselina služila kao sredstvo za luženje nove količine peska. Tabela 2 pokazuje hemijski sastav peska nakon luženja sa korišćenom kiselinom.

**Tabela 2.** Hemijski sastav peska nakon luženja sa korišćenom HCl kiselinom

Uzorak	Vreme luženja (h)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	Gubitak žarenjem (%)
A <sub>3</sub>	3	0.02	1.02	96.88	0.22	0.19
A <sub>2</sub>	3	0.025	0.995	96.77	0.27	0.20
	1	0.084	1.88	95.60	0.22	0.20
A <sub>1</sub>	2	0.081	1.92	95.76	0.24	0.12
	3	0.068	2.093	96.60	0.38	0.11

Iz tabele 2 uočavamo da koncentrovana HCl kiselina koja je već jednom upotrebljena se može ponovo koristiti za luženje sveže količine peska. Ovo važi samo za sitnije frakcije peska (125 µm i -90 µm) gde se sadržaj Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> smanjuje ispod 0.025% posle 3 sata luženja, dok se kod uzorka sa krupnijim frakcijama čestica sadržaj Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ispod 0.03% se ne postiže ni posle 3 sata luženja.

U okviru ovog rada izvršena su i istraživanja u cilju određivanja uticaja koncentracije kiseline na brzinu i stepen luženja kvarcnog peska različitih krupnoća. Rezultati ovih istraživanja prikazani su u tabeli 3.

**Tabela 3.** Promena hemijskog sastava peska u funkciji koncentracije kiseline pri različitim vremenima luženja

Uzorak	Koncentracija kiseline (%)	Vreme luženja (h)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	Gubitak žarenjem (%)
A <sub>1</sub>	6.57	1	0.09	1.88	96.7	0.28	0.13
		2	0.094	2.15	96.3	0.26	0.14
		3	0.09	1.91	97.04	0.20	0.13
	10	1	0.092	1.85	96.60	0.24	0.17
		2	0.075	1.84	96.50	0.34	0.17
		3	0.1	1.80	96.00	0.26	0.20
	20	1	0.07	1.78	95.5	0.32	0.18
		2	0.115	1.96	96.05	0.32	0.20
		3	0.11	1.98	96.71	0.26	0.17
	30	0.5	0.105	2.08	95.00	0.523	0.31
		1	0.09	1.84	96.64	0.26	0.22
		2	0.1	1.83	96.90	0.24	0.17
		3	0.081	2.1	95.00	0.545	0.30
A <sub>2</sub>	10	1	0.051	1.015	96.38	0.218	0.13
		3	0.056	1.09	96.52	0.165	0.16
	20	1	0.04	0.992	96.59	0.229	0.15
		3	0.038	0.94	96.94	0.24	0.20
	30	0.5	0.033	1.062	96.98	0.22	0.16
		1	0.055	0.882	96.76	0.153	0.12
		2	0.033	1.057	96.82	0.25	0.24
		3	0.016	1.101	96.70	0.29	0.16
A <sub>3</sub>	10	1	0.035	0.853	96.76	0.22	0.13
		3	0.037	0.90	96.74	0.261	0.105
	20	1	0.035	0.853	96.76	0.22	0.13
		3	0.032	0.883	95.08	0.21	0.115
	30	0.5	0.038	1.02	98.40	0.27	0.25
		1	0.028	0.95	96.67	0.207	0.14
		2	0.033	1.005	98.5	0.22	0.23
		3	0.022	1.02	97.24	0.19	0.18

Rezultati ispitivanja luženja u tabeli 3 pokazuju da veliki uticaj na stepen izluženja gvožđa ima kako koncentracija kiseline za luženje tako i krupnoća peska. Npr., sadržaj Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ispod 0,03% se kod finijih frakcija peska (uzorci A<sub>2</sub> i A<sub>3</sub>) postiže samo pri koncentraciji kiseline od 30% i pri dugim vremenima

luženja (3 h). Izluživanje gvožđa ispod 0,03% kod krupnije frakcije nije bilo moguće ni posle 3 h luženja pri datim uslovima luženja. Ovo ukazuje da se proces luženja odvija reakcijom između jona  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  sa hlorovodoničnom kiselinom na površini čestica kvarcnog peska. Veća specifična površina peska, stoga ima pozitivno dejstvo na stepen odstranjivanja jona gvožđa.

Analiza tabela 2 i 3 pokazuje da se viši stepen izluživanja postiže pri ponovnom korišćenju koncentrovane kiseline koja je već jednom korišćena za luženje. Tako npr., za pesak krupnoće ispod 125 i 90  $\mu\text{m}$  luženjem u 30% HCl kiselini u toku 3 h postiže se isti sadržaj  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kao i luženjem sa već jednom upotrebljenom kiselinom koja u sebi sadrži povećanu koncentraciju jona gvožđa.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja možemo zaključiti sledeće:

Efikasnost odstranjivanja gvožđa se povećava sa povećanjem koncentracije HCl kiseline i povećanjem specifične površine peska.

Viši stepen izluženja se postiže korišćenjem već jednom upotrebljene koncentrovane hlorovodonične kiseline koja u sebi sadrži povećanu koncentraciju jona gvožđa.

Ekonomičnost utroška HCl se ne može postići smanjenjem njene koncentracije već samo smanjenjem krupnoće polaznog peska.

## LITERATURA

- [1] Ivanović A., Kvalitet – ključ uspeha, Inovacije i razvoj, 1 (2009), str. 85-88.
- [2] Process for Purifying Silica Sand, United States Patent, No. 4401638
- [3] Banza A. N., Quindt J Gock, E., Improvement of the Quartz Sand Processing at Hohenbocka,. Min. Proc., 1 (2006), p. 76– 82.
- [4] Saharunyan S. A., Arustamyan A. G., Sargsyan A. M., Makaryan I. M., Saharunyan A. S., The Study of Processes of Quarzites Cleaning for Quartz Sands Production, Chemical Journal of Armenia, 60 (2007) 3, p. 457-463.

## **BAKAR 37 (2012) 2 COPPER**

---

UDK: 669.332.3:622.343/.349(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

*Oblast: Hidrometalurgija*

### **FIZIČKO HEMIJSKE KARAKTERISTIKE PIRITNOG I POLIMETALIČNOG KONCENTRATA, GINDUŠA I TENKA**

### **PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GINDUŠA AND TENKA PYRITE AND POLYMETALLIC CONCENTRATES**

Dana Stanković<sup>1</sup>, Vesna Conić<sup>1</sup>, Zdenka Stanojević Šimšić<sup>1</sup>, Svetlana Ivanov<sup>2</sup>,  
Zoran Vaduvesković<sup>1</sup>, Vesna Krstić<sup>1</sup>, Jelena Petrović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru

<sup>2</sup>Tehnički fakultet u Boru, Univerziteta u Beogradu

#### **Izvod**

*U radu su prikazane fizičko hemijske karakteristike polimetaličnog i piritnog koncentrata Tenka i Ginduša kao i biolužnih taloga. Najpre je urađen granulometrijski sastav, a zatim hemijska i mineraloška analiza uzoraka. Predmet istraživanja je utvrđivanje optimalnih parametara za tretman biohidrometalurškim postupkom kao i sagedavanje opravdanosti tretmana ovih koncentrata postupkom bioluženja. Luženjem polimetaličnog koncentrata Tenka Cu i Zn se prevode u rastvor u obliku sulfata dok se olovo sulfid prevodi u olovo sulfat i pri tome ostaje u lužnom ostaku zajedno sa Ag i Au. Rastvaranje piritnog koncentrata Ginduša biouženjem u funkciji redoks potencijala vrši se radi oslobođanja plemenitih metala iz kristalne rešetke pirita. Eksperimentalnim istraživanjima hidrometalurškog tretmana biolužnog taloga koncentrata Tenka i Ginduša, definisane se optimalni rastvarači i tehnološki parametri rastvaranja biolužnog taloga kao i tehnološki parametri rafinacije Ag i Au. Srebro i zlato iz biolužnog taloga rafinisane se do metala komercijalnog kvalitet.*

*Ključne reči:* fizičko-hemijske karakteristike, piritni koncentrat Ginduša, polimetalični koncentrat Tenka.

#### **Abstract**

*The subject of the research is to determine the optimal parameters for biohydrometallurgical treatment and discusses the feasibility of these concentrate treatments by leaching process. physico-chemical properties of Ginduša and Tenka polymetallic and*

---

<sup>1</sup> E-mail: vesna.conic@irmbor.co.rs

*pyrite concentrates, and also of bioleach residues, have been presented in the paper. First, granulometric composition was done and then chemical and mineralogical analysis. During leaching process, Cu and Zn from polymetallic concentrate Tenka go to solution in the form of sulphates. At the same time, lead sulfide is converted to lead sulphate and remains in leaching residue together with Ag and Au. Dissolving of the pyrite concentrate Ginduša by bioleaching process in function of redox potential, is done in order to liberate precious metals from pyrite crystal lattice. Optimal solvents and technological parameters of bioleach residue dissolving as well as technological parameters of Ag and Au refining will be defined based on experimental research work of hydrometallurgical treatment of bioleach residue of Tenka and Ginduša concentrates. Refining of Ag and Au from bioleach residue will go till metals of commercial quality.*

**Keywords:** physico-chemical properties, pyrite concentrate Ginduša, polymetallic concentrate Tenka.

## UVOD

Na zapadnoj strani planine Deli Jovan nalazi se područje zlatonosnih žila Ginduša. Ginduša se prostire na dužini od 8 kilometara i na tom terenu su brojne uporedne rudne žile koje se granaju u veliki broj malih i podsećaju na metalonosne niti. Rude se sastoje od žutih pirita i kvarca. Kvarc je beo, ponekad oker, kompaktan, retko proziran i u tom slušaju je bliže površini pokriven slojem zlatonosnih limonita. Samorodno zlato javlja se često i vidi se golinom okom u obliku listića ili zrna [1].

Tenka je naziv za: potok na zapadnoj strani površinskog kopa Severni revir, istražni prostor severno od Severnog revira i novootkrivena polimetalična i bakarnopiritna rudna tela. Produktivna zona Tenke naslanja se na rudno telo Severnog revira. Ima oblik nepravilnog trapeza pružanja S-J, čija je duza stranica oko 650 m a kraća od 150 do 250 m. Majdanpečki geolozi, na osnovu mineralnog sastava i sadržaja korisnih elemenata, uslovno razlikuju tri tipa rude:

- pirit-sfalerit-halkopiritski tip ili polimetalični tip
- pirit-halkopiritski ili masivna Cu-piritski tip
- piritski ili masivno piritski tip

Pirit-sfalerit-halkopiritski tip je najrasprostranjeniji u zapadnom delu lezistu Tenka. Karakteriše se visokim sadržajima cinka (preko 15,0 % Zn u pojedinim probama), bakra, olova, zlata i srebra kao i rasejanih i retkih elemenata (selen, telur, kadmijum, bizmut). Od metaličnih minerala, pored pirita, sfalerita i halkopirita, zastupljeni su još galenit, samorodno zlato, elektrum, markasit, pirrotin, braunit, tetraedrit, tenantit.

Jedna od bitnih karakteristika rude Tenke u pogledu koncentracije elemenata je sadržaj zlata koji je skoro pet puta veći od sadržaja u Severnom reviru. Distribucija zlata je jako neravnomerna.

Ovi koncentrati tretiraće se procesom bioluženja koji je jednostavan pri čemu poseduje ekološke prednosti u odnosu na procese u autoklavu i topionici (2).

## EKSPEKIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Eksperimentalna istraživanja postupka bioluženja rađena su u laboratorijskim uslovima na uzorcima koncentrata Ginduša i Tenka. U cilju utvrđivanja fizičko hemijskih karakteristika koncentrata Ginduša i koncentrata Tenka urađena su sledeća ispitivanja:

- granulometrijski sastav koncentrata Ginduša i Tenka,
- mineraloška analiza oba koncentrata i biolužnih taloga,
- hemijska analiza koncentrata i biolužnih taloga.

### Granulometrijski sastav koncentrata Ginduša i Tenka

Granulometrijski sastav koncentrata Ginduša i Tenka urađeni su u laboratoriji za PMS, Tehničkog fakulteta u Boru, pri čemu su rezultati dati u tabelema 1. i 2.

**Tabela 1.** Granulometrijski sastav koncentrata Ginduša

d (µm)	m (%)	D (%)
+ 30	0.41	100.00
- 30 + 20	1.8	99.59
- 20 + 10	13.20	97.79
- 10 + 5	14.15	84.59
- 5 + 0	70.44	70.44
Σ	100.00	

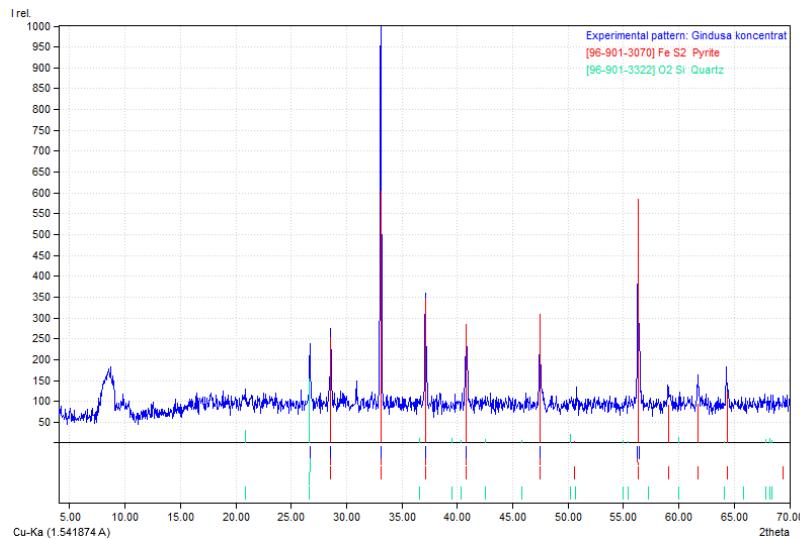
**Tabela 2.** Granulometrijski sastav koncentrata koncentrata Tenka

d (µm)	m (%)	D (%)
+ 30	7,41	100,00
- 30 + 20	3,70	92,59
- 20 + 10	1,85	88,89
- 10 + 5	5,56	87,04
- 5 + 0	81,48	81,48
Σ	100,00	

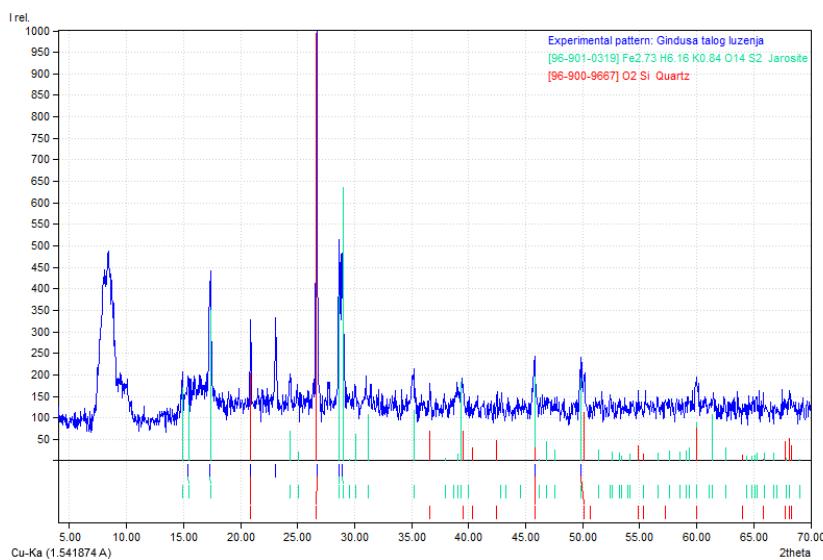
### Mineraloška analiza koncentrata i biolužnog taloga Ginduša i Tenka

Nakon urađene hemijske, mineraloške i granulometrijske analize koncentrati Ginduša i Tenka podvrgnuti su procesu bioluženja. Nakon procesa bioluženja

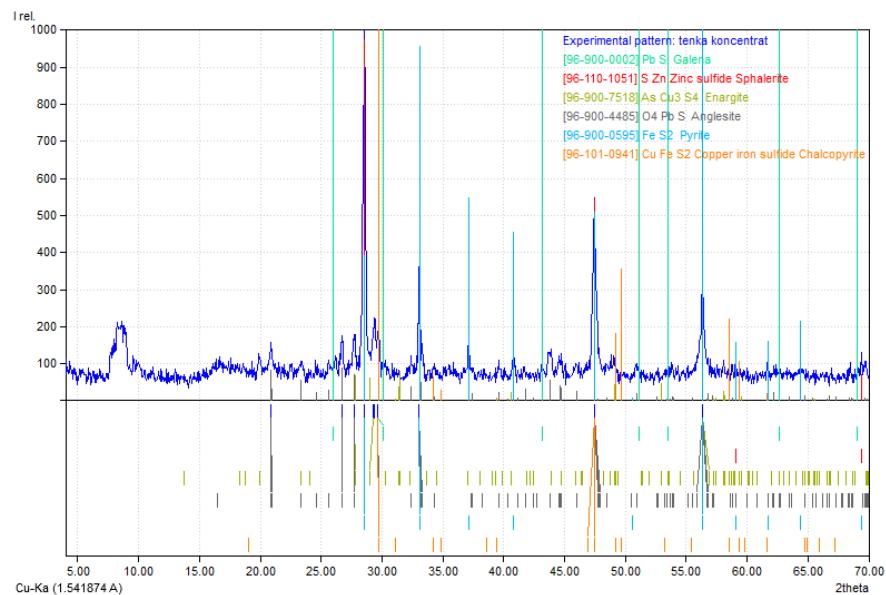
dobija se rastvor i biolužni talog. Zbog što preciznijeg poređenja koncentrata i biolužnih taloga urađena je mineraloška analiza i biolužnih taloga. Rezultati mineraloške analize koncentrata i biolužnih taloga Ginduša i Tenka dati su na slikama 1, 2, 3 i 4.



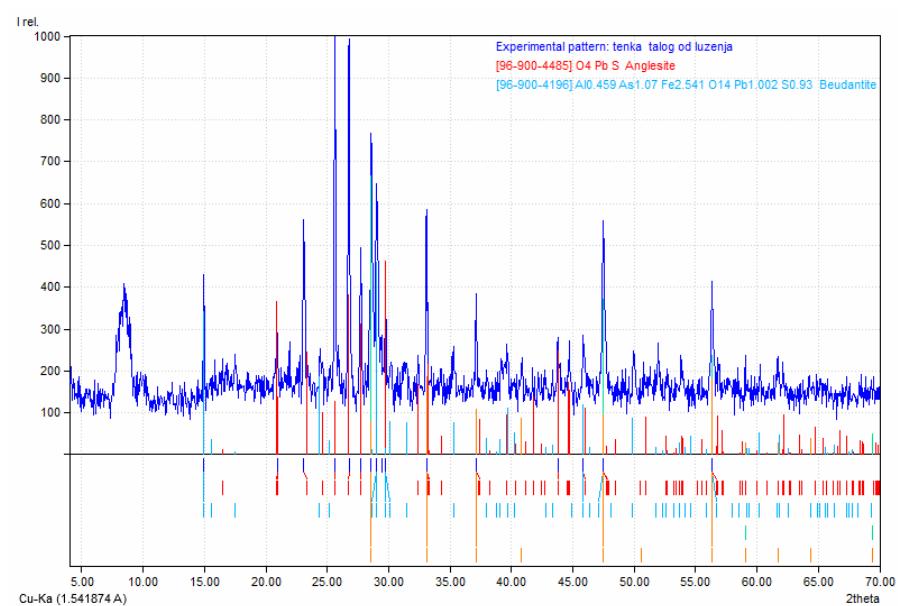
**Sl. 1.** Mineraloška analiza koncentrata Ginduša koncentrat



**Sl. 2.** Mineraloška analiza Ginduša taloga od bioluženja



Sl. 3. Mineraloška analiza koncentrata Tenka



Sl. 4. Mineraloška analiza Tenkat taloga od bioluženja

Iz rezultata mineraloške analize koncentrata Ginduša i Tenka može se videti da je Ginduša piritno silikatni koncentrat ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), dok je Tenka polimetalični ( $\text{ZnS}$ , Cu  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Rezultat mineraloške analiza biolužnog taloga Ginduša pokazuje da je došlo do razaranja kristalne rešetke pirita pri čemu je ona potpuno nestala pa obrazovani talog je po sastavu:  $\text{SiO}_2$  i jarozit ( $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , X  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , gde X predstavlja sledeće hemijske elemente K, Ag, Mg, Na.

Mineraloška analiza koncentrata Tenka pokazuje da je po sastavu: svalerit ( $\text{ZnS}$ ), anglezit ( $\text{PbSO}_4$ ), pirit ( $\text{FeS}_2$ ) halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) i kvarc ( $\text{SiO}_2$ ). Bioluženjem polimetaličnog koncentrata Tenka Cu i Zn se prevode u rastvor u obliku sulfata dok se olovo sulfid prevodi u olovo sulfat i pri tome ostaje u lužnom ostaku zajedno sa Ag i Au [3]. Mineraloška analiza koncentrata i biolužnog taloga rađena je na aparatu X-Ray Diffraction paterns ( $2\theta$  Cu-Ka radiation). Na osnovu mineraloške analize koncentrata i biolužnih taloga vidi se da je došlo do razaranja kristalne rešetke pirita, a samim tim i do destrukcije kristalne rešetke minerala koncentrata i do pojeve novih mineraloških vrsta lako rastvornih u kiselinama.

### Hemijska analiza koncentrata i biolužnog taloga Ginduša i Tenka

Ako se uporede hemijske analize oba koncentrata i razmotri sadržaj plemenitih metala koji je inače ključan za ova dva koncentrata vidi se da je koncentrat Ginduša bogatiji na zlatu, dok je koncentrat Tenka bogatiji na srebru. Za potrebe istaživanja prerade ovih zlatonosnih koncentrata i jedan i drugi podvrgnuti su procesu bioluženja.

Proces bioluženja se odvija pri tačno definisanim uslovima. Pri procesu bioluženja dolazi do razaranja kristalne rešetke sulfidnih minerala zlata i srebra. Razaranjem kristalne rešetke sulfidnih minerala zlata i srebra omogućava se lakše rastvaranje Ag i Au mineralnim kiselinama. Hemijske analize koncentrata Ginduša i Tenka date su u tabelama 3 i 4.

**Tabela 3.** Hemijska analiza koncentrata Ginduša

Redni broj	Elemenat	Sadržaj
1.	Cu	0,081 %
2.	Zn	0,02 %
3.	Pb	0,04 %
4.	Fe	40,74 %
5.	Au	122 g/t
6.	Ag	11,5 g/t

**Tabela 4.** Hemijska analiza koncentrata Tenka

Redni broj	Elemenat	Sadržaj
1.	Cu	3,71 %
2.	Zn	27,2 %
3.	Fe	18,4 %
4.	S	27,72 %
5.	Pb	4,61 %
6.	Au	3,5 g/t
7.	Ag	178,9 g/t

Nakon bioluženja dobijen je rastvor i biolužni talog. Merenjem mase biolužnog taloga određen je procenat izluženja, pri čemu je za koncentrat Ginduša masa taloga iznosila oko 25% dok je za koncentrat Tenka iznad 30%. Urađena je hemijska analiza biolužnog taloga oba koncentrata. Hemijska analiza biolužnog taloga nastalog koncentrata Ginduša i Tenka data je u tabelama 5 i 6.

**Tabela 5.** Hemijska analiza biolužnog taloga iz koncentrata Ginduša

Redni broj	Elemenat	Sadržaj
1.	Cu	0,067 %
2.	Zn	0,013 %
3.	Pb	0,19 %
4.	Fe	17,01
5.	S	19,69 %
6.	Au	192,5 g/t
7.	Ag	37 g/t

**Tabela 6.** Hemijska analiza biolužnog taloga koncentrata Tenka

Redni broj	Elemenat	Sadržaj
1.	Cu	1,98 %
2.	Zn	8,8 %
3.	Pb	9,14 %
4.	Fe	18,69 %
5.	S	35,69 %
6.	Au	3,5 g/t
7.	Ag	310 g/t

Upoređujući sadržaj plemenitih metala koncentrata i biolužnog talogu primetna je razlika u sadržaju srebra i zlata što se može povezati sa tim da pri procesu bioluženja dolazi do razaranja kristalne rešetke čime se omogućava lakše rastvaranje zlata i srebra iz ostatka od bioluženja.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu urađene karakterizacije uzorka zlatonosnih koncentrata Ginduša i Tenka može se zaključiti sledeće:

- najveći udeo pojedinačne frakcije je 70,44 % sitnije od 5 $\mu\text{m}$  za koncentrat Ginduša, dok je najveći udeo pojedinačne frakcije 82,48% sitnije od 5 $\mu\text{m}$  za koncentrat Tenka,
- koncentrat Ginduša je piritno silikatni koncentrat a koncentrat Tenka je polimetalični koncentrat,
- procesom bioluženja koncentrata Ginduša dobija se 25% biolužnog taloga, odnosno 30% biolužnog taloga bioluženjem koncentrata Tenka,
- koncentrat Ginduša je bogatiji na zlatu dok je koncentrat Tenka bogatiji na srebru.

Utvrđivanjem fizičko hemijskih karakteristika koncentrata odrediće se parametri luženja ovih koncentrata kao i parametri luženja biolužnog ostataka radi valorizacije plemenitih metala Ag i Au.

## ZAHVALNOST

*Rezultati istraživanja su dobijeni radom na projektima TR 34004 "Razvoj eколоških i energetski efikasnijih tehnologija za prozvodnju obojenih i plemenitih metala kombinacijom bio luženja, solventne ekstrakcije i elektrolitičke rafinacije", TR 34024 "Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije" i TR 34029 "Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitka platine u visokotemperaturnim procesima katalize" u 2012. godini, finansiranim od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

## LITERATURA

- [1] D. Stanković, V. Conić, Hydrometallurgical treatment of Gindusa bioleach residue, 44<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, 1-3 October Bor, 2012, pp. 585-588.
- [2] J. A. Brierley, C. L. Brierley, Present and Future Applications of Biohydrometallurgy, Hydrometallurgy, 59 (2001), p. 233-239.
- [3] V. Conić, B. Pešovski, Determining the Optimum Conditions of Leaching Sulphate Lead by Sodium Chloride, 44<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, 1-3 October Bor, 2012, pp. 369-372.

## **BAKAR 37 (2012) 2 COPPER**

---

UDK: 681.7/.88(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

*Oblast: Primjena informatika*

### **KRITIČKA ANALIZA PERFORMANSI MODELA AUDIO KLIK IMPULSA**

### **CRITICAL ANALASYS OF THE MODEL FOR AUDIO CLICK PULSE**

Zoran Milivojević<sup>1</sup>, Darko Brodić<sup>2</sup>, Nikola Sekulović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Visoka škola strukovnih studija, Aleksandra Medvedeva 20, 18000 Niš

<sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru,  
Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor

#### **Izvod**

*U ovom radu analizirana je problematika restauracije starih audio materijala. U prvom delu rada opisane su karakteristične smetnje sa posebnim osvrtom na analizu impulsnih smetnji. Kao njihov najznačajniji predstavnik uzet je model klik impulsa. U daljem delu rada opisan je eksperiment u kome je analiziran efekat klik impulsa na govorni audio signal. Kao mera procene kvaliteta korišćen je odnos signal šum. Na osnovu rezultata, koji su prikazani grafički, izведен je zaključak o validnosti modela klik impulsa.*

**Ključne reči:** govorni audio signal, restauracija audio signala, klik impuls, simulacioni model impulsa.

#### **Abstract**

*In this paper, the issue of audio material restoration from old records is addressed. It describes the characteristic interference according to pulse noise. The model of the pulse click is presented as well. The experiments that include the effects of the pulse click on the real speech audio signal are implemented. Accordingly, signal to noise ratio is used as an effective evaluation measure. The results approve the validity of the click pulse model.*

**Keywords:** speech signal, audio signal restoration, click pulse, pulse simulation model.

---

<sup>2</sup> E-mail: [dbrodic@tf.bor.ac.rs](mailto:dbrodic@tf.bor.ac.rs)

## UVOD

Uvođenje digitalnog snimanja zvuka unelo je revoluciju u kvalitet snimljenog zvuka. Uz to, u poslednje vreme je razvijeno više vrsta kompresionih tehnika koje su omogućile arhiviranje velike količine audio podataka. Pošto se veliki broj starih audio zapisa nalazi na analognim medijima, pojavila se potreba za njihovim prevodenjem u digitalni zapis. Na ovaj način se omogućilo presnimavanje značajnih istorijskih i muzičkih audio zapisa koje se nalaze na medijima kao što su magnetne trake, gramofonske ploče na 33 (Long Play), 45 (Single Play) i 78 o/min i dr. Međutim, osnovni nedostatak analognih audio zapisa je prisustvo visokog nivoa šuma. Na ovaj način originalni zapis je bio degradiran po svom kvalitetu. Zbog toga se u procesu digitalizacije i arhiviranja na novim medijima, kao što su optički zapis CD, DVD, magnetni diskovi, fleš memorije i dr., nametnula potreba za restauracijom tako snimljenog materijala [1].

Degradacija snimljenog materijala može se podeliti u dve grupe, i to na:

- a) lokalne, i
- b) globalne degradacije [2].

Lokalne degradacije vrše degradaciju zapisa koja je prisutna na pojedinim segmentima snimljenog materijala. One su posledica nesavršenosti i naknadnog mehaničkog oštećenja medijuma za snimanje. Za lokalne degradacije zapisa zaslužni su šumovi u obliku klik impulsa (*engl. click*), pucketanja, šumovi nastali zbog ogrebotina (*engl. scratches*) i dr. U ovom slučaju, restauracija podrazumeva intervenciju samo na pozicijama na kojima se pojavljuju lokalne degradacije. Za razliku od toga, globalne degradacije podrazumevaju degradacije u kompletном snimljenom materijalu. On je najčešće prisutan u obliku šuštanja (*engl. hiss*).

Do sada je nekoliko grupa istraživača radilo na polju restauracije audio zapisa. Postignuti su značajni rezultati koji su prikazani u [3-6]. Najčešća degradacija koja se pojavljuje kod starih gramofonskih ploča su klik impulsi. Njih izazivaju manje ogrebotine na površini ploča ili čestice prašine koje se teško otklanjaju zbog pojave statičkog nanelektrisanja [7]. Njihove glavne karakteristike su slučajna lokalizacija, trajanje i amplituda [8].

Prve predložene tehnike za eliminaciju klik impulsa obavljene su analognim procesiranjem. U ovom slučaju je detektovani klik impuls zamenjen procenjenim originalnim signalom [9-11]. Ista ideja je korišćena i prilikom digitalne obrade zvuka. Na ovaj način je detekcija klik impulsa izvršena posredstvom AR (*engl. Autoregressive*) modeliranja signala, dok je restauracija obavljena metodama interpolacije [4]. Međutim, danas su aktuelni algoritmi za detekciju koji se baziraju na statističkim modelima [12-14].

U referenci [8] prikazan je novi model klik impulsa. On je baziran na statističkoj analizi realnih signala koji su generisani sa gramofonskih ploča. U ovom radu prikazani su efekti statističkih parametara predloženog modela klik impulsa. Isto tako, analiziran je i njihov uticaj na performanse degradiranog signala. Kao ključna mera za ocenu degradacije signala korišćen je odnos signal šum (*engl. Signal-to-Noise Ratio, SNR*).

## 2. MODEL KLIK IMPULSA

U referenci [8] predložen je simulacioni model klik impulsa. On je baziran na belom Gausovom šumu koji je modulisan eksponencijalnim impulsom. On se može prikazati na sledeći način:

$$v(n) = r(n) \cdot V \lambda^{0.5(n-n_0)} [u(n-n_0) - u(n-n_0-M)] \quad (1)$$

gde je  $r(n)$  beli Gausov šum,  $V$  amplituda,  $n_0$  lokacija,  $M$  trajanje i  $\lambda$  brzina opadanja eksponencijalnog impulsa. Kada je u posmatranom intervalu audio signalu superponiran veći broj klik impulsa, onda se navedeni model može predstaviti na sledeći način:

$$v(n) = r(n) \sum_{k=1}^K V_k \lambda_k^{0.5(n-n_{0k})} [u(n-n_{0k}) - u(n-n_{0k}-M_k)] \quad (2)$$

gde  $k$  predstavlja redni broj klik impulsa u analiziranom intervalu. Parametri klik impulsa mogu se predstaviti vektorski, i to na sledeći način:

$$n_0 = [n_{01} \dots n_{0k}]^T \quad (3)$$

$$M = [M_1 \dots M_k]^T \quad (4)$$

$$V = [V_1 \dots V_k]^T \quad (5)$$

$$\lambda = [\lambda_1 \dots \lambda_k]^T \quad (6)$$

Statističke karakteristike parametara datog modela određene su na osnovu analize velikog broja akustičkog materijala. Detaljnom analizom došlo se do zaključka da je:

a) Lokalizacija svakog impulsa jednako verovatna u celom intervalu, i opisuje se uniformnom raspodelom u opsegu  $\{0, N-1\}$ :

$$p(n_{0k}) = \frac{u(n_{0k}) - u(n_{0k}-N+1)}{N-1} \quad (7)$$

b) Trajanje impulsa  $M$  je pozitivna vrednost i predstavlja se gama raspodelom:

$$p(M_k) = G(M_k | \alpha_M, \beta_M) = \frac{\beta_M^{\alpha_M}}{\Gamma(\alpha_M)} M_k^{\alpha_M - 1} e^{-\beta_M/M_k} \quad (9)$$

c) Raspodela amplituda je takva da se može predstaviti gama raspodelom:

$$p(V_k^2) = G(V_k^2 | \alpha_V, \beta_V) \quad (9)$$

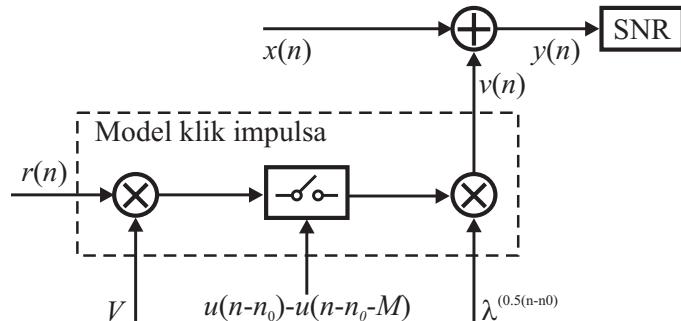
d) Vremenski oblik ovojnica  $\lambda$  reprezentuje strminu eksponencijalnog impulsa. On se opisuje uniformnom raspodelom u opsegu  $\{0, 1\}$ :

$$p(\lambda) = U(\lambda | 0, 1) \quad (10)$$

### 3. EKSPERIMENT

#### 3.1. Eksperiment

Efekat dejstva klik impulsa na realni audio signal analiziran je eksperimentalno u skladu sa simulacionim modelom datim u (1). On se može predstaviti u obliku blok šeme kao na sl.1.



Sl. 1. Eksperimentalni model audio signala

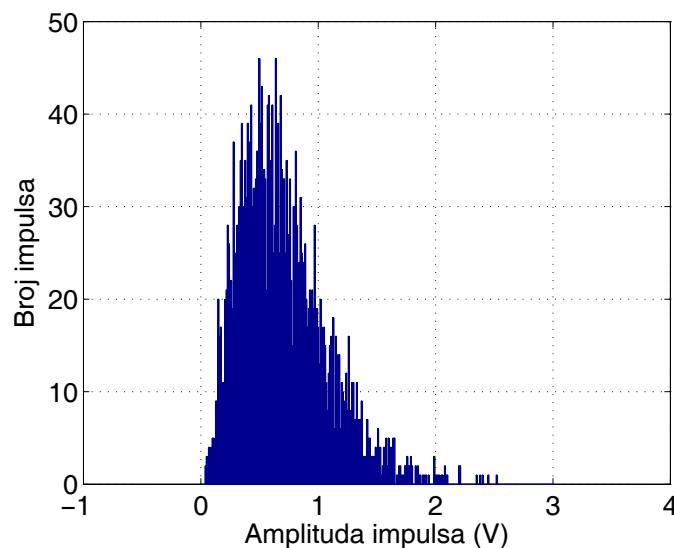
Eksperiment se sastoji od procesa promena parametara modela klik impulsa. To nadalje dovodi do menjanja vremenskih i frekvencijskih karakteristika klik impulsa  $v(n)$ . Na ovaj način, u većoj ili manjoj meri, dolazi do degradacije originalnog audio impulsa  $x(n)$ , koji se manifestuje stepenom degradacije u konačnom signalu  $y(n)$ . Za procenu stepena degradacije signala koristi se odnos signal šum, odnosno  $SNR$ :

$$SNR = 10 \cdot \log \frac{\sum_{i=0}^{N-1} x_i^2}{\sum_{i=0}^{N-1} v_i^2} \quad (11)$$

### 3.2. Izbor parametara modela

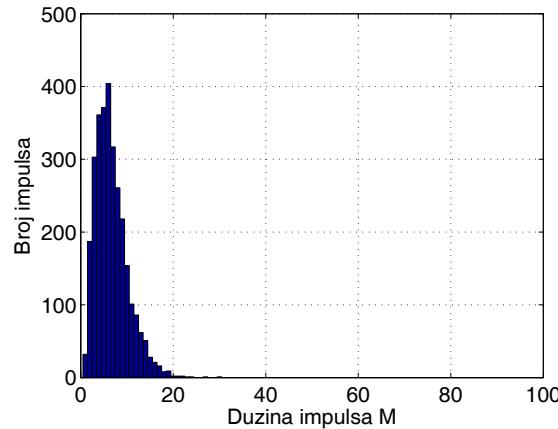
Za potrebe analize neophodno je generisati klik impulse iz (2). Detaljna analiza parametara realnih audio signala arhiviranih na gramofonskim pločama koji su digitalizovani sa  $f_s = 44100$  Hz pokazala je da se u 6 sec analiziranog signala detektuje u proseku 1376 klik impulsa, odnosno 28 impulsa u bloku trajanja od 30 ms. Statistička analiza je pokazala da je dužina impulsa varira u granicama 2 do 83 odmeraka, sa najčešćim vrednostima u opsegu 4 do 6 odmeraka (90.7 do 136.05  $\mu$ s).

U nastavku rada primeniće se procenjeni statistički rezultati dati u [8]. Zbog toga su parametri algoritma (za generisanje amplitude) odabrani tako da generišu amplitude u opsegu 0 – 3 V saglasno gama raspodeli sa maksimumom na 0,5 V. Algoritam je testiran za slučaj generisanja 3000 amplitudnih vrednosti. Raspredjeljenje generisanih amplituda je prikazano na sl.2.



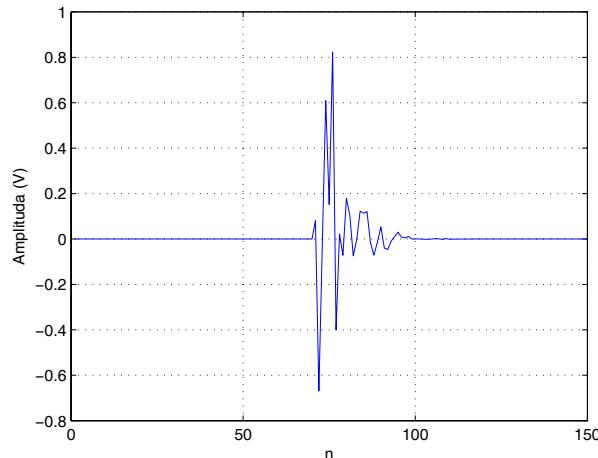
Sl. 2. Raspredjeljenje generisanih amplituda za 3000 impulsa.

Parametri algoritma (za generisanje trajanja klik impulsa) odabrani su tako da generišu trajanja klik impulsa u opsegu 2 - 83 odmeraka saglasno gama raspodeli sa maksimumom u opsegu 4 – 6 odmeraka. Algoritam je testiran za slučaj generisanja 3000 vrednosti trajanja. Raspodela generisanih vremena trajanja prikazana je na sl.3.



Sl. 3. Raspodela trajanja generisanih impulsa za 3000 impulsa.

Primer generisanog klik impulsa iz (1) sa parametrima  $n_0 = 70$ ,  $M = 60$ ,  $V = 1$  i  $\lambda = 0,7$  prikazan je na sl.4.

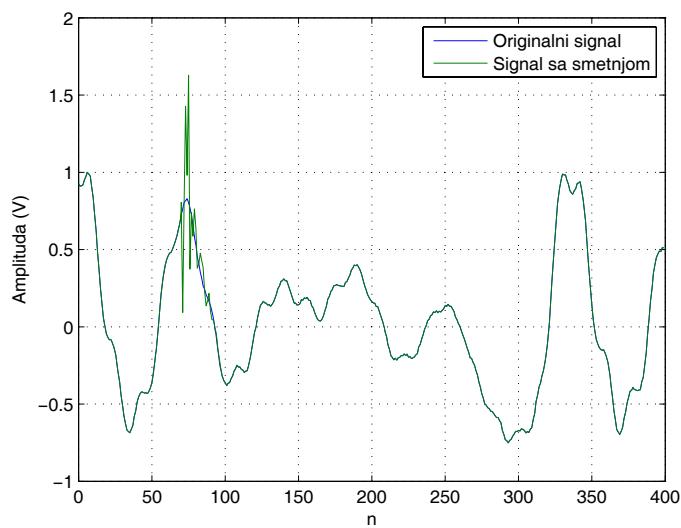


Sl. 4. Vremenski oblik klik impulsa ( $n_0 = 70$ ,  $M = 60$ ,  $V = 1$ ,  $\lambda = 0,7$ ).

Pri tom je signal  $r(n)$  modeliran belim Gausovim šumom.

### 3.3. Simulacioni signal

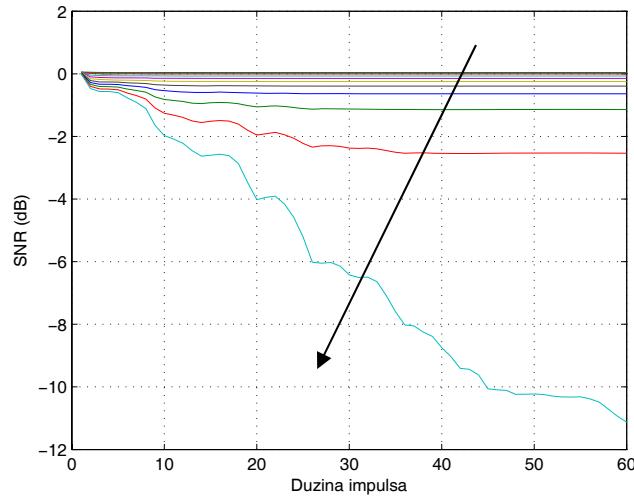
U daljem delu rada analiziran je efekat dejstva generisanog klik impulsa na realni audio signal. Audio signal je govorni signal koji je nastao snimanjem izgovorene reči "dva" na srpskom jeziku. Na sl. 5 prikazan je originalni signal  $x(n)$  i signal  $y(n)$  u kojem je superponiranom klik impuls.



Sl. 5. Vremenski oblik originalnog signala  $x(n)$  i signala  $y(n)$  sa superponiranim klik impulsom.

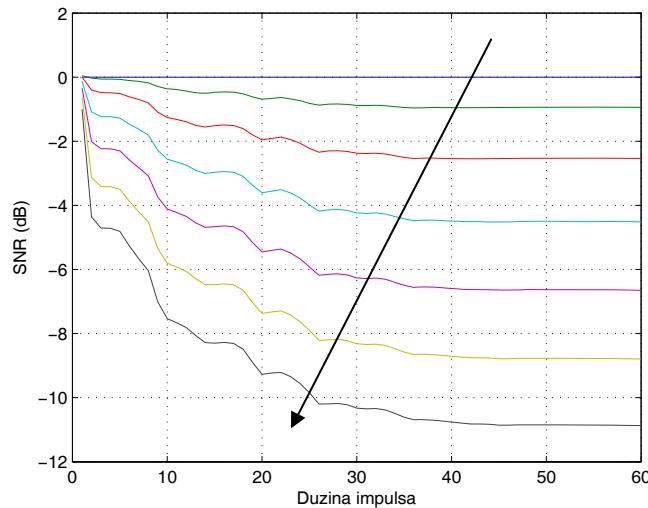
## 4. REZULTATI EKSPERIMENTA

Na sl. 6 prikazane su vrednosti  $SNR$  u zavisnosti od dužine impulsa  $M$  za vrednosti  $\lambda=\{0 \div 1\}$ .



**Sl. 6.** *SNR u funkciji dužine klik impulsa  $M$ , za vrednosti  $\lambda = 0:0.1:1$  (strelica ukazuje na smer porasta  $\lambda$ ) i amplitude  $V = 1$ .*

Strelica na sl. 6 ukazuje na porast vrednosti  $\lambda$ . Na sl. 7 prikazane su vrednosti  $SNR$  u zavisnosti od dužine impulsa  $M$  za vrednosti amplitude  $V = \{0 \div 3\}V$ .



**Sl. 7.** *SNR u funkciji dužine klik impulsa  $M$ , za vrednosti  $V = 0:0.5:3 V$  (strelica ukazuje na smer porasta  $V$ ) i  $\lambda = 0.7$ .*

Strelica na sl. 7 ukazuje na porast vrednosti  $V$ .

#### 4.5. Analiza rezultata

Na osnovu dobijenih  $SNR$  vrednosti (pogledajte dijagrame sa sl.6 i sl.7) zaključuje se da se kvalitet audio signala smanjuje sa povećanjem dužine impulsa  $M$ , povećanjem strmine  $\lambda$  i povećanjem amplitude  $V$  klik impulsa. Na osnovu iznetih rezultata zaključuje se da je model klik impulsa ispravan i kao takav pogodan za primenu kod sistema za restauraciju audio signala snimljenih na gramofonskim pločama.

### 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu je analizirana problematika restauracije audio signala snimljenih na gramofonskim pločama. Pri tom je posebno analiziran problem pojave impulsnih smetnji u vidu klik impulsa, koje nastaju kao posledica nesavršenosti materijala od koga su pravljene gramofonske ploče, mehaničkog oštećenja na malim površinama ploče i čestica prašine koje se zbog statičkog elektriciteta priljubljuju na površinu ploče. Analizirano je dejstvo klik impulsa na realni audio signal pomoću veličine  $SNR$ . Detaljna analiza pokazala je efikasnost delovanja modeliranog impulsa. Na ovaj način je izvršena verifikacija datog modela. Dobijeni rezultati su pokazali verodostojnost navedenog modela klik impulsa što omogućava njegovu nesmetanu implementaciju u algoritmima za analizu i restauraciju audio materijala sa gramofonskih ploča.

### LITERATURA

- [1] S. J. Godsill and P. J. Rayner, A Bayesian Approach to the Restoration of Degraded Audio Signals, IEEE Transactions On Speech And Audio Processing, Vol. 3, No. 4, July 1995.
- [2] S. J. Godsill and P. J. Rayner, A Bayesian Approach to the Detection and Correction of Bursts of Errors in Audio Signals, Proceeding of IEEE Int. Conf. Acoust., Speech, Signal Processing, San Francisco, 1992, Vol. 2, pp. 261-264.
- [3] T. G. Stockham, T. M. Cannon, and R. B. Ingebretsen, Blind Deconvolution Through Digital Signal Processing, Proceedings of IEEE, Vol. 63, No. 4, Apr. 1975, pp. 678-692.
- [4] S. V. Vaseghi and R. Frayling-Cork, Restoration of Old Gramophone Recordings, Journal of Audio Eng. Soc., Vol. 40, No. 10, 1992, pp. 791-801.
- [5] S. J. Godsill, The Restoration of Degraded Audio Signals, Ph.D. Thesis, University of Cambridge, Dec. 1993.

- [6] J. C. Valiere, La restauration d'enregistrements anciens par traitement Numérique-contribution à l'étude de quelques techniques récentes, Ph.D. Thesis, Université du Maine, 1991.
- [7] S. Godsill and P. Rayner, Digital Audio Restoration, Department of Engineering University of Cambridge, Cambridge, U.K., Olivier Cappe, ENST, Paris, France, June 2, 1997.
- [8] R. F. Avila, and W. P. Biscainho, Bayesian Restoration of Audio Signals Degraded by Impulsive Noise Modeled as Individual Pulses, IEEE Transactions on Audio, Speech, And Language Processing, Vol. 20, No. 9, November 2012.
- [9] G. R. Kinzie and D. W. Gravereaux, Automatic Detection of Impulsive Noise, Proceedings of 41<sup>th</sup> Conv. Audio Eng. Soc., Oct. 1971, pp. 824–837.
- [10] P. G. Craven and M. A. Gerzon, The elimination of scratch noise from 78 r.p.m. records, Proceedings of 50<sup>th</sup> Conv. Audio Eng. Soc., Mar. 1975, p. L37, AES.
- [11] R. S. Burwen, Suppression of Low-Level Impulsive Noise, Journal of Audio Eng. Soc., Vol. 27, No. 7, 1979, pp. 568–573.
- [12] S. J. Godsill and P. J. W. Rayner, A Bayesian Approach to the Detection and Correction of Bursts of Errors in Audio Signals, Proceedings of Int. Conf. Acoust. Speech, Signal Process., San Francisco, CA, Mar. 1992, pp. 261–264.
- [13] S. J. Godsill and P. J. W. Rayner, A Bayesian Approach to the Restoration of Degraded Audio Signals, IEEE Trans. Speech Audio Process., Vol. 3, No. 4, Jul. 1995, pp. 267–278.
- [14] S. J. Godsill and P. J. W. Rayner, Robust Reconstruction and Analysis of Autoregressive Signals in Impulsive Noise Using the Gibbs Sampler, IEEE Trans. Speech Audio Process., vol. 6, no. 5, Sep. 1998, pp. 352–372.

## BAKAR 37 (2012) 2 COPPER

---

UDK: 621.397.42:681.7(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

*Oblast: Primjena informatika*

### UPOREĐENJE METODA ZA PROCENU UGLA NAGIBA TEKSTA

### COMPARISON OF THE METHODS FOR THE TEXT SKEW ESTIMATION

Darko Brodić<sup>1</sup>, Zoran Milivojević<sup>2</sup>, Nenad Šćopulović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Vojiske Jugoslavije 12,  
19210 Bor

<sup>2</sup>Visoka elektrotehnička škola, Aleksandra Medvedeva 20, 18000 Niš

#### Izvod

*U ovom radu izvršena je ocena kvaliteta metoda vertikalne projekcije profila i momenata za procenu ugla nagiba štampanog teksta. Navedene metode su testirani na osnovu uzorka štampanog teksta. Dobijeni rezultati su procenjeni na osnovu apsolutne i relativne greške, kao njene izvedene veličine. Široko rasprostranjena metoda bazirana na projekciji profila pokazala je zadovoljavajuće rezultate. Međutim, metoda zasnovana na binarnim momentima pokazala je znatno bolje rezultate, sa minimalnim odstupanjem. Na taj način, metoda binarnih momenata predstavlja se pokazala kao veoma tačna metoda za procenu ugla nagiba teksta.*

**Ključne reči:** obrada slike teksta, analiza slike, ugao nagiba teksta, štampani tekst, momenti, vertikalna projekcija profila

#### Abstract

*In this manuscript, we assessed the quality of the vertical projection profile and the moment based method to evaluate the skew of the printed text. The above methods are tested on the basis of printed text samples. The results were evaluated on the basis of absolute and relative errors, as well as its derived measure. Widespread method based on projection profiles showed satisfactory results. However, the method based on binary moments showed significantly better results including minimal deviation. In this way, this method has proven to be a very accurate method for text skew estimation.*

**Keywords:** document image processing, image analysis, text skew, printed text, moments, vertical projection profiles

---

<sup>1</sup> E-mail: dbrodic@tf.bor.ac.rs

## 1. UVOD

Problemi vezani za procenu nagiba ugla objekata u slici zaokupljaju naučnu javnost već duže vreme. Do sada su razvijene različite metode koje vrše tu funkciju. Ove metode se često primenjuju na objekte koji predstavljaju štampani tekst. Na ovaj način se na konkretnom primeru upoređuju metode i procenjuje njihova tačnost, kao i moguća primena u realnim uslovima.

Štampani tekst karakteriše njegov pravilan oblik i ujednačena struktura. Pri tom su sva slova u tekstu približno iste veličine. Uz to, postoji dovoljan razmak između različitih linija teksta. Nadalje, orijentacija različitih linija teksta je slična. Zbog toga se može reći da je nagib teksta ujednačen. Tokom procesa digitalizacije dolazi do pojave šuma u slici. Isto tako, pojavljuje se i dodatni nagib teksta. Ove dve pojave doprinose da se pojave greške u sistemu optičkog prepoznavanja karaktera (*eng. OCR*). Zbog toga, procena nagiba teksta predstavlja jedan od ključnih zadataka tokom procesa OCR-a.

Postojeće metode za procenu nagiba teksta se mogu svrstati u sledeće grupe [1]: metoda projekcije profila, metoda najbližeg grupisanja susednih elemenata, metoda Hafove transformacije, metoda Furijeove transformacije, metoda uzajamne korelacije i ostale metode.

Metoda projekcije profila je jednostavna i računarski manje zahtevna metoda. Ona se zasniva na prebrojavanju crnih tačaka u slici po horizontalnoj i verticalnoj osi. Na ovaj način se formiraju histogrami gustine crnih tačaka koji se predstavljaju projekcije profila. Kao specifičnost ove metode izdvaja se njena neosetljivost na pojave šuma u slici dokumenta. Ipak, ova metoda je pogodna za procenu isključivo ujednačenog nagiba teksta [2].

Metoda najbližeg grupisanja susednih elemenata se zasniva na analizi strukture i rasporeda teksta na celokupnoj strani dokumenta [3]. Pri tom se formiraju povezane komponente koje grupišu najbliže susedne elemente teksta. Povezivanje najbližeg susednog elementa se vrši za svaku povezanu komponentu koja najčešće predstavlja samo pojedinačne karaktere. Pravci vektora za sve povezane komponente se akumuliraju u histogramu. Maksimum datog histograma predstavlja procenjeni nagib teksta. Međutim, metoda je komplikovana i zahtevna, i često netočna u tekstovima gde se ne koriste latinični karakteri.

Hafova transformacija je rasprostranjena metoda za detekciju linija i parametarskih krivih u slici [4]. Ova metoda konvertuje sliku mapiranja tačaka iz Dekartovog prostora u parametarski Hafovog prostor. U datom prostoru se grupišu tačke koje predstavljaju linije u Dekartovom prostoru. U slučajevima da se na određenim lokacijama pojavi gušće prisustvo tačaka, dolazi do lokalnih maksimuma u takozvanom akumulatorskom prostoru. Međutim, komplikovan način pravilnog izobora maksimuma u akumulatoru predstavlja nedostatak ovog pristupa. Uz to, ova metoda je često kompleksna i računarski zahtevna.

Metoda Furijeove transformacije omogućava predstavljanje Furijeovog domena metode projektovanih profila u domenu piksela [5]. Dakle, to je samo drugaćiji pristup istih karakteristika teksta projektovanih profila. Međutim, ova metoda se smatra veoma kompleksnom i zahtevnom naročito ako se koriste veće slike dokumenata.

Metoda uzajamne korelacije se zasniva na korelaciji dve linije u slici dokumenta. Ona upoređuje korelaciju između linija kako bi odredila pravilan nagib teksta. Iskustvo pokazuje da je ova metoda računarski zahtevna i ostvaruje manju tačnost od nekih drugih metoda.

Tehnike klasifikovane kao druge metode se uglavnom zasnivaju na morfološkoj i geometrijskoj transformaciji. Ovi algoritmi su obično računarski manje zahtevni.

U ovom radu su za procenu ugla objekta korišćene metode bazirane na vertikalnoj projekciji profila i binarnim momentima [6]. Navedene metode su primenjene na objekte koji predstavljaju štampani tekst. Na ovaj način su se na konkretnom primeru uporedile metode i procenila njihova tačnost. Osnovni kriterijum za upoređivanje metoda je zasnovan na veličinama apsolutne i relativne greške, i izvedene veličine *RLHR* (*eng. Reference Line Hit Rate*). Upoređivanjem njihovih rezultata procenjena je tačnost navedenih metoda. Na osnovu toga navedene su prednosti i nedostaci testiranih metoda i predložene su njihove moguće primene.

## 2. PARAMETRI TEKSTA

### 2.1. Zone teksta

Tekst se vertikalno može podeliti na tri zone [7]: gornja zona, srednja zona i donja zona. Ovaj slučaj je dat na sl.1.



Sl. 1. Struktura linije teksta

Ove zone su razgraničene pomoću 4 virtualne linije [7]: najviša linija, gornja linija, glavna, odnosno osnovna linija i donja linija.

Gornja zona zavisi od velikih slova i slova koja se nalaze iznad gornje linije (*eng. Ascender*), kao što su slova h i k. Donja zona zavisi od slova koja se nalaze ispod osnovne linije (*eng. Descender*), kao što su slova g, p i j. Ova struktura daje sledeće 4 definicije: puna linija, sa delovima slova prisutnim u

svim zonama, osnovna linija sa elementima iznad gornje linije, odnosno sa delovima slova prisutnim u gornjoj i srednjoj zoni, osnovna linija sa elementima ispod donje linije, odnosno sa delovima slova prisutnim u donjoj i srednjoj zoni i osnovna linija sa delovima slova prisutnim u srednjoj zoni.

Srednja zona je najbitniji deo linije teksta. To je zona gde nalazimo glavne informacije o tekstu. Njena visina se obično naziva  $x$ -visina, zato što odgovara visini malog slova x.

## 2.2. Nagib teksta

Nagib teksta predstavlja karakteristiku koja je povezana kako sa štampanim, tako i sa rukom pisanim tekstrom. Iako predstavlja prateću pojavu procesa skeniranja, on je isto tako prisutan i u rukom pisanim tekstu. Nagib teksta predstavlja nagib simbola teksta u odnosu na  $x$ -osu. Na sl. 2. prikazan je takav slučaj.



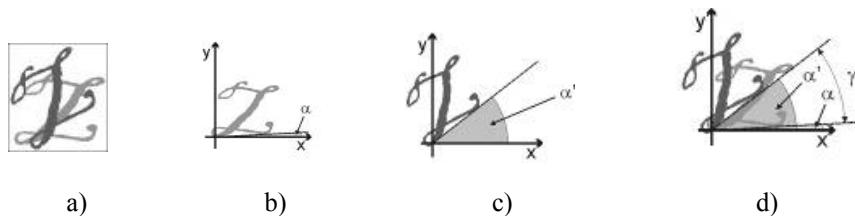
**Sl. 2.** Nagib simbola teksta: a) bez nagiba simbola, b) sa nagibom simbola.

Na sl. 2.2. b) postoji nagib teksta. Upoređivanjem pojedinačnih simbola teksta, koji nemaju i koji imaju nagib, može se proceniti veličina nagiba teksta. Ovaj slučaj je prikazan na sl.3.



**Sl. 3.** Upoređivanje nagiba teksta simbol po simbol: a) bez nagiba, b) sa nagibom.

Analizom i upoređivanjem pojedinačnih simbola teksta mogu se dobiti informacije o vrednosti nagiba svakog pojedinačnog simbola [8]. To se ostvaruje upoređivanjem svakog simbola bez i sa nagibom. Nagib pojedinačnog simbola je prikazan na sl. 4.



**Sl. 4.** Nagib simbola teksta: a) preklapanje dva simbola sa i bez nagiba, b) početni ugao  $\alpha$  simbola bez nagiba, c) ugao nagiba  $\alpha'$  simbola sa nagibom, d) procena ugla nagiba simbola  $\gamma$ .

Da bi se odredio nagib simbola u odnosu na  $x$ -osu polazi se od jednačine prave. Početni ugao  $\alpha$  dat na sl.4.b). On se može odrediti pravom koja je predstavljena sledećom jednačinom:

$$y = ax \quad (1)$$

pri čemu je koeficijent  $a$  dat sa:

$$a = \tan(\alpha). \quad (2)$$

Ugao  $\alpha'$  pod kojim je nagnut symbol može se odrediti pravom koja je predstavljena jednačinom:

$$y' = a' x, \quad (3)$$

pri čemu je koeficijent  $a'$  dat sa:

$$a' = \tan(\alpha'). \quad (4)$$

Kao rezultat se dobija ugao nagiba teksta  $\gamma$ , koji predstavlja razliku relacija (4) i (2) [8]:

$$\gamma = \alpha' - \alpha = \arctan(a') - \arctan(a) \quad (5)$$

Identifikacija nagiba simbola teksta je veoma značajna zbog njenog direktnog uticaja na kvalitet sistema za optičko prepoznavanje teksta. Naime, svaki pa i najmanji nagib pojedinačnog simbola direktno utiče na kvalitet njegove identifikacije.

### 3. ALGORITMI

Prilikom skeniranja slike dokumenta dolazi do pojave nagiba teksta. Ljudsko oko je veoma osetljivo na ugao nagiba tako da može prepoznati i uglove nagiba od  $0.1^\circ$ . Zbog toga je poželjno da uređaj prilikom skeniranja poseduje mogućnost automatske detekcije i korekcije nagiba slike, odnosno teksta. Algoritam koji detektuje nagib teksta utvrđuje ugao pod kojim se nalazi slika. Naravno, posle identifikacije ovog ugla sliku je neophodno zarotirati, kako bi se uklonio nagib teksta. Međutim, posao identifikacije ugla nagiba teksta nije nimalo jednostavan, i često je podložan je različitim efektima.

Do sada razvijeni algoritmi za detekciju nagiba prepostavljaju da ulazni dokument sadrži određenu količinu teksta. Zato se nagib slike često identificuje iz tekstualnog dela slike. Ovo se radi zato što je tekst podeljen po linijama koje su kolinearne i uskladene sa horizontalnom ili vertikalnom osom stranice. Prema tome, detekcija nagiba linija teksta omogućava identifikaciju nagiba slike dokumenta. Karakteristike algoritama se razmatraju u zavisnosti od njihove preciznosti, tačnosti, robustnosti, računarske zahtevnosti i brzini rada.

#### 3.1. Algoritam baziran na vertikalnoj projekciji profila

Jednostavno rešenje za određivanje nagiba slike dokumenta koristi vertikalnu projekciju profila. To rešenje predstavlja jednodimenzionalni niz koji koristi broj lokacija jednakih broju redova na slici. Svaka lokacija u projekciji profila skladišti prebrojanu količinu crnih piksela u odgovarajućem redu slike. Ovaj histogram ima maksimalnu amplitudu za ugao pod kojim je nagnut tekst. To je zato što je broj kolinearnih crnih piksela najveći u datim uslovima. Maksimumi u vertikalnom profilu za tekst bez nagiba su viši i bliže raspoređeni nego oni prikazani u tekstu sa nagibom. Ova karakteristika se može iskoristiti za razvoj algoritma za procenu ugla nagiba teksta. Naime, ako se ulazna slika zarotira kroz celi opseg uglova i izračuna projekcija profila za svaki od njih, onda se može pronaći ugao pod kojim je nagnut tekst [9].

Uzmimo da je potrebno primeniti metodu vertikalne projekcije profila na binarnu sliku  $B(i, j)$ , gde  $i = 1, \dots, N$  predstavlja broj redova, a  $j = 1, \dots, M$  predstavlja broj kolona. Vertikalnu projekciju profila daje zbir crnih piksela normalan na  $x$ -osu. Ovo je predstavljeno vektorom  $P_v$  veličine  $N$  i definisano sledećom relacijom [9]:

$$P_v[i] = \sum_{j=1}^N B(i, j). \quad (6)$$

Ovaj vektor se naziva histogram gustine vertikalnih crnih piksela. Pri tom, slika se rotira u punom opsegu uglova. Pronadjeni vrh vertikalne projekcije je njegov maksimum koji predstavlja procenjeni ugao nagiba teksta.

### 3.2. Algoritam baziran na binarnim momentima

Moment je skalarna veličina koja se koristi za određivanje karakteristika određene funkcije. Pri tom, momenti su „osetljivi” na rotaciju objekata. Upravo to i predstavlja polaznu osnovu za njihovu upotrebu u proceni ugla nagiba teksta. Na slici moment predstavlja meru raspodele piksela oko centra slike. Na taj način, on prikuplja „globalne” informacije o obliku i karakteristikama slike. Za binarnu sliku moment se računa upotrebom sledeće relacije:

$$m_{pq} = \sum_{1}^{M} \sum_{1}^{N} x^p y^q , \quad (7)$$

gde su  $p, q = 0, 1, 2, \dots, N$ , a  $N$  predstavlja stepen momenta za sliku veličine  $M \times N$ .

Upotreboom jednačine (7) centralni moment za binarnu sliku se može izračunati kao:

$$\mu_{pq} = \sum_{1}^{M} \sum_{1}^{N} (x - \bar{x})^p (y - \bar{y})^q . \quad (8)$$

Neke od značajnih karakteristika slike mogu se izračunati upotrebom momenata. Tako npr. momenat  $m_{00}$  određuje površinu oblasti objekta. Isto tako središnja tačka (*eng. Gravity Center*) objekta se određuje iz sledećih jednačina:

$$\bar{x} = \frac{m_{10}}{m_{00}}, \quad \bar{y} = \frac{m_{01}}{m_{00}}, \quad (9)$$

pri čemu se  $m_{10}$ ,  $m_{01}$  i  $m_{00}$  računaju na sledeći način:

$$m_{10} = \sum_{1}^{M} \sum_{1}^{N} x^1 y^0 , \quad (10)$$

$$m_{01} = \sum_{1}^{M} \sum_{1}^{N} x^0 y^1 , \quad (11)$$

$$m_{00} = \sum_{1}^{M} \sum_{1}^{N} x^0 y^0 . \quad (12)$$

Pomoću jednačina (10), (11) i (12) računaju se sledeće jednačine:

$$\mu_{11} = \sum_1^M \sum_1^N (x - \bar{x})^1 (y - \bar{y})^1 = m_{11} - \frac{m_{10}m_{01}}{m_{00}} = m_{11} - \bar{y}m_{10} = m_{11} - \bar{x}m_{01}, \quad (13)$$

$$\mu_{20} = \sum_1^M \sum_1^N (x - \bar{x})^2 (y - \bar{y})^0 = m_{20} - \frac{2m_{10}}{m_{00}} + \frac{m_{10}^2}{m_{00}} = m_{20} - \frac{m_{10}^2}{m_{00}} = m_{20} - \bar{x}m_{10}, \quad (14)$$

$$\mu_{02} = \sum_1^M \sum_1^N (x - \bar{x})^0 (y - \bar{y})^2 = m_{02} - \frac{m_{01}^2}{m_{00}} = m_{02} - \bar{y}m_{01}. \quad (15)$$

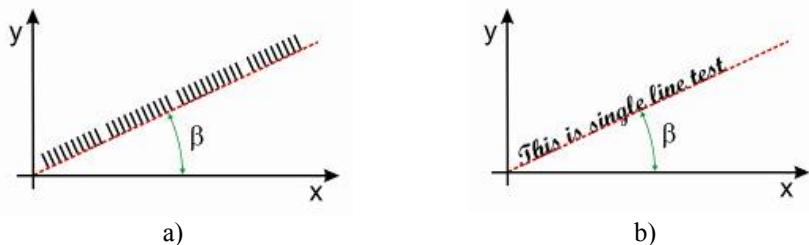
Kombinacijom jednačina (13), (14) i (15) dobija se jednačina pomoću koje se računa ugao nagiba objekta, odnosno teksta. Naime, momenti drugog reda:  $m_{02}$ ,  $m_{11}$ ,  $m_{20}$  poznati su kao momenti inercije. Oni se koriste kako bi se odredila jedna od najvažnijih karakteristika slike, a to je orijentacija. Orijentacija slike opisuje na koji način je slika postavljena u vidnom polju ili u odnosu na pravac glavne ose. Orijentacija glavne ose za ugao orijentacije  $\beta$  određuje se pomoću momenata na sledeći način [10]-[11]:

$$\beta = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{2\mu_{11}}{\mu_{20} - \mu_{02}} \right), \quad (16)$$

gde  $\beta$  predstavlja ugao glavne ose koja je najbliža  $x$  osi i ide od  $-\pi/4 \leq \beta \leq \pi/4$ . Jednačina (16) određuje ugao nagiba  $\beta$  za određenu grupu piksela koji predstavljaju objekat.

#### 4. TESTIRANJE

Osnovni cilj eksperimenata je procedura vrednovanje algoritma za procenu nagiba teksta. Dakle, on vrednuje kvalitet procene algoritma prilikom određivanja nagiba teksta. Eksperimenti za štampani tekst se uglavnom izvode na primerima jednolinijskog štampanog teksta. Ovaj test se sastoji od jednolinijskog štampanog teksta rotiranog za ugao  $\beta$  od  $0^\circ$  do  $90^\circ$  u koracima od  $5^\circ$  oko  $x$ -ose [7]. Pri tom se koriste dva uzorka teksta, kao što je prikazano na sl. 5.



**Sl. 5.** Štampani tekst koji se rotira u koracima od  $5^\circ$ : a) Uzorak teksta 1,  
b) Uzorak teksta 2

Za procenu robusnosti testiranog algoritma, svi uzorci teksta su dati u standardnoj rezoluciji od 300 dpi i niskoj rezoluciji od 50 dpi. Rezultati su ocenjeni uz pomoć apsolutne i relativne greške. Apsolutna greška je data sa:

$$\Delta\beta_A = |\beta_{REF} - \beta_A|, \quad (17)$$

dok je relativna greška data sa:

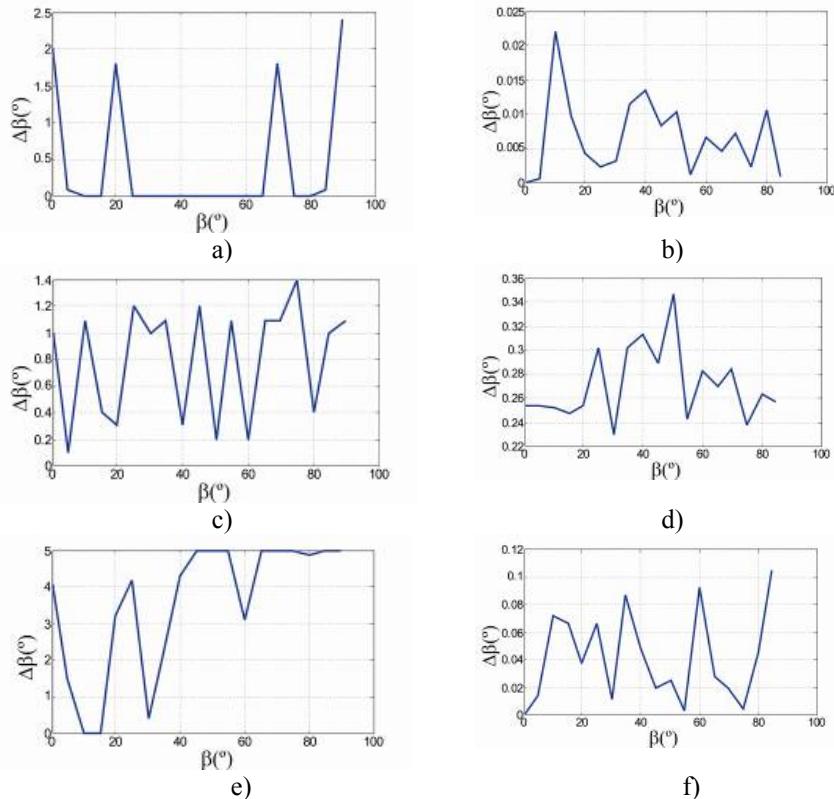
$$RE(\beta) = (\Delta\beta / \beta)_A = \left| \frac{\beta_{REF} - \beta_A}{\beta_{REF}} \right|, \quad (18)$$

pri čemu je  $\beta_{REF}$  referentni nagib ulaznog uzorka teksta, dok je  $\beta_A$  nagib uzorka teksta dobijen pomoću algoritma. Iz relativne greške izvodi se veličina  $RLHR$ , koja je data sa [12]:

$$RLHR = 1 - RE(\beta) = \left| \frac{\beta_A}{\beta_{REF}} \right|. \quad (19)$$

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

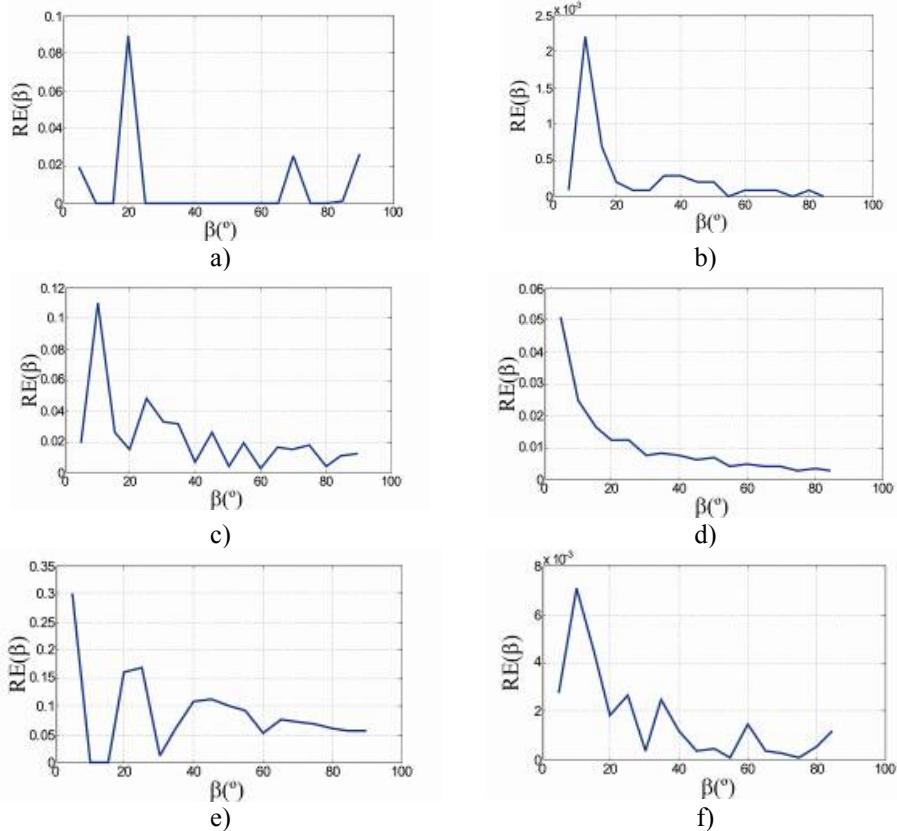
Nakon testiranja dobijeni rezultati primenom algoritama vertikalne projekcije profila (AVPP) i momenata (AM) prikazani su grafički. Na sl.6 prikazani su grafikoni apsolutne greške dobijeni primenom testiranih algoritama za uzorke teksta 1 i 2 datih u rezoluciji 300 dpi, i uzorka teksta 1 datog u rezoluciji 50 dpi.



**Sl. 6.** Apsolutna greška ( $^{\circ}$ ): a) AVPP primjenjen na uzorak 1 pri 300 dpi, b) AM primjenjen na uzorak 1 pri 300 dpi, c) AVPP primjenjen na uzorak 2 pri 300 dpi, d) AM primjenjen na uzorak 2 pri 300 dpi, e) AVPP primjenjen na uzorak 1 pri 50 dpi, f) AM primjenjen na uzorak 1 pri 50 dpi.

Primenom AVPP na uzorak teksta 1 pri rezoluciji 300 dpi dobija se apsolutna greška do  $2^{\circ}$ . Za uzorak teksta 2 pri rezoluciji 300 dpi apsolutna greška je nešto manja i iznosi  $1.4^{\circ}$ . Međutim, smanjivanjem rezolucije slike na uzorku teksta 1 sa 300 na 50 dpi povećava se apsolutna greška čak do  $5^{\circ}$ . Za razliku od toga, primenom AM na uzorak teksta 1 pri rezoluciji 300 dpi dobija se apsolutna greška do  $0.025^{\circ}$ . Za uzorak teksta 2 pri rezoluciji 300 dpi apsolutna greška je nešto veća i iznosi  $0.035^{\circ}$ . Smanjivanjem rezolucije slike na uzorku teksta 1 sa 300 na 50 dpi povećava se apsolutna greška čak do  $0.1^{\circ}$ . Dobijeni rezultati prikazuju da AM ostvaruje značajno manju apsolutnu grešku prilikom procene ugla nagiba teksta od AVPP. To je naročito izraženo prilikom smanjivanja rezolucije slike na 50 dpi, kada se apsolutna greška povećava, ali mnogo manje nego što se smanjuje rezolucije slike.

Na sl. 7 prikazani su grafikoni relativne greške dobijeni primenom testiranih algoritama za uzorke teksta 1 i 2 datih u rezoluciji 300 dpi, i uzorka teksta 1 datog u rezoluciji 50 dpi.

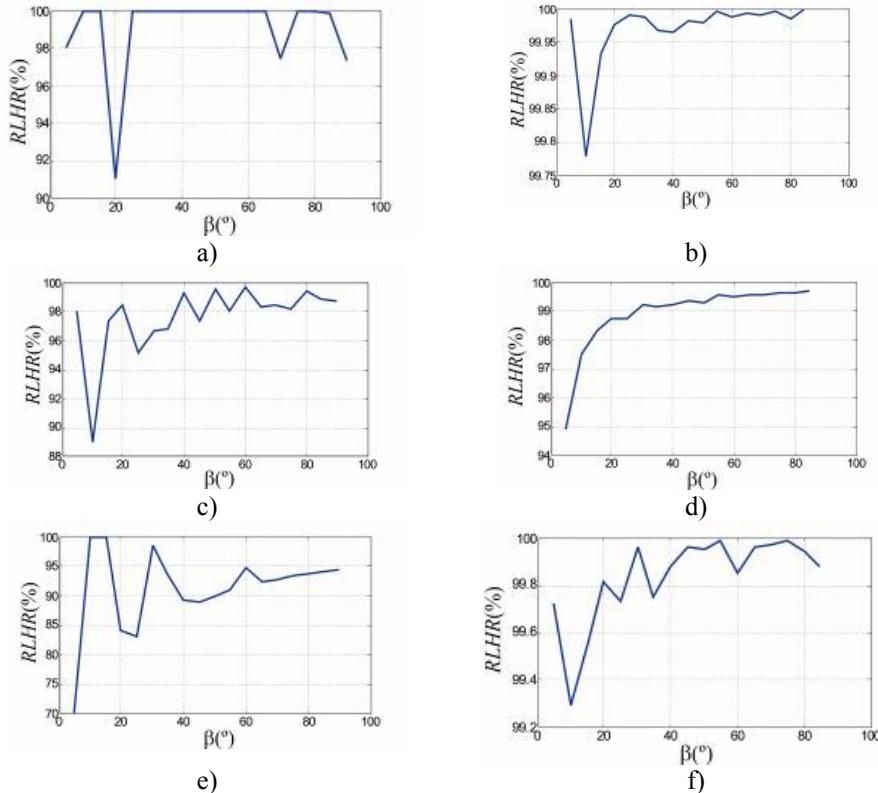


**Sl. 7.** Relativna greška (decimalni ekvivalent): a) AVPP primjenjen na uzorak 1 pri 300 dpi, b) AM primjenjen na uzorak 1 pri 300 dpi, c) AVPP primjenjen na uzorak 2 pri 300 dpi, d) AM primjenjen na uzorak 2 pri 300 dpi, e) AVPP primjenjen na uzorak 1 pri 50 dpi, f) AM primjenjen na uzorak 1 pri 50 dpi.

Primenom AVPP na uzorak teksta 1 pri rezoluciji 300 dpi dobija se relativna greška manja od 0.09. Za uzorak teksta 2 pri rezoluciji 300 dpi relativna greška iznosi manje od 0.11. Međutim, smanjivanjem rezolucije slike na uzorku teksta 1 sa 300 na 50 dpi povećava se relativna greška do 0.3. Za razliku od toga, primenom AM na uzorak teksta 1 pri rezoluciji 300 dpi dobija se relativna greška do 0.02. Za uzorak teksta 2 pri rezoluciji 300 dpi relativna greška je nešto manja i iznosi 0.05. Smanjivanjem rezolucije slike na uzorku teksta 1 sa

300 na 50 dpi povećava se relativna greška oko 3 puta do približno 0.08. Dobijeni rezultati opet prikazuju da AM ostvaruje značajno bolje rezultate. To je naročito izraženo prilikom smanjivanja rezolucije slike na 50 dpi, kada se relativna greška povećava 3 puta, dok se rezolucija slike smanjuje 6 puta.

Na sl. 8 prikazani su grafikoni  $RLHR$  veličine dobijeni primenom testiranih algoritama za uzorke teksta 1 i 2 datih u rezoluciji 300 dpi, i uzorka teksta 1 datog u rezoluciji 50 dpi.



**Sl. 8.**  $RLHR(\%)$ : a) AVPP primjenjen na uzorak 1 pri 300 dpi, b) AM primjenjen na uzorak 1 pri 300 dpi, c) AVPPfila primjenjen na uzorak 2 pri 300 dpi, d) AM primjenjen na uzorak 2 pri 300 dpi, e) AVPP primjenjen na uzorak 1 pri 50 dpi, f) AM primjenjen na uzorak 1 pri 50 dpi.

Primenom AVPP na uzorak teksta 1 pri rezoluciji 300 dpi dobija se  $RLHR$  veći od 91%. Za uzorak teksta 2 pri rezoluciji 300 dpi  $RLHR$  je veći od 89%. Međutim, smanjivanjem rezolucije slike na uzorku teksta 1 sa 300 na 50 dpi opada vrednost  $RLHR$  do 70%. Za razliku od toga, primenom AM na uzorak teksta 1 pri rezoluciji 300 dpi dobija se  $RLHR$  veći od 99.75%. Za uzorak teksta 2 pri rezoluciji 300 dpi  $RLHR$  je nešto manja i iznosi 95%. Smanjivanjem

rezolucije slike na uzorku teksta 1 sa 300 na 50 dpi smanjuje se  $RLHR$  do 99.3%, što je skoro zanemarljiv odnos u odnosu na 99.75% za rezoluciju slike datu sa 300 dpi. Dobijeni rezultati opet prikazuju da AM ostvaruje značajno bolje rezultate.

Iz navedenih rezultata evidentno je da je za procenu nagiba ugla teksta AM superioran u odnosu na AVPP. Pri tom je jasno da će niža rezolucija slike doneti viši nivo grešaka. Međutim, u opisanom eksperimentu rezolucija slike se smanjuje 6 puta, a apsolutna greška dobijena metodom momenata je 3 do 4 puta veća. To znači da je AM manje sklon greškama prilikom smanjivanja rezolucije slike. Dakle može se reći da ovu metodu karakteriše robusnost prilikom procene ugla nagiba teksta.

Na kraju, kratak pregled prikazanih rezultata je dat u tab. 1.

**Tabela 1.** Pregled rezultata dobijenih pomoću AVPP i AM

$0^\circ \leq \beta \leq 85^\circ$	Algoritmi za procenu ugla nagiba teksta	
300 dpi	AVPP	AM
$\Delta\beta$	$< 2^\circ$	$< 0.035^\circ$
$RE(\beta)$	$< 0.11$	$< 0.05$
$RLHR$	$> 89\%$	$> 99.75\%$
50 dpi	AVPP	AM
$\Delta\beta$	$< 5^\circ$	$< 0.1^\circ$
$RE(\beta)$	$< 0.3$	$< 0.08$
$RLHR$	$> 70\%$	$> 95\%$

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu izvršena je ocena kvaliteta algoritama za procenu ugla nagiba štampanog teksta. Pri tom su testirane metode vertikalne projekcije profila i momenata. Algoritmi su testirani na osnovu uzoraka štampanog teksta datih u standardnoj rezoluciji od 300 dpi i nižoj rezoluciji od 50 dpi. Dobijeni rezultati su procenjeni na osnovu apsolutne i relativne greške, kao i veličine  $RLHR$ . Algoritam baziran na vertikalnoj projekciji profila pokazao je zadovoljavajuće rezultate u okviru apsolutne greške za rezoluciju slike od 300 dpi. Međutim, snižavanjem rezolucije slike na 50 dpi dobijeni rezultati su potpuno nezadovoljavajući. Za razliku od toga, metoda momenata pokazala je značajno bolje rezultate, i to u okviru apsolutne greške manje od  $0.035^\circ$  za rezoluciju slike od 300 dpi i manje od  $0.1^\circ$  za rezoluciju slike od 50 dpi. Navedene vrednosti apsolutne greške predstavljaju skoro zanemarljivo odstupanje. Isto tako i u domenu relativne greške i  $RLHR$ , metoda momenata daje značajno bolje rezultate od metode vertikalne projekcije profila. Iz navedenog je jasno da je metoda binarnih momenata izuzetno tačna metoda za procenu ugla nagiba

teksta. Ipak treba napomenuti da je navedena metoda veoma osetljiva na pojavu šuma u binarnoj slici, pa je u takvim slučajevima neophodno izvršiti predobradu slike kako bi se dati šum uklonio.

## LITERATURA

- [1] A. Amin, S. Wu, Robust Skew Detection in Mixed Text/graphics Documents, Proceedings of 8<sup>th</sup> ICDAR, 2005, p. 247–251.
- [2] R. Manmatha, N. Srimal, Scale Space Technique for Word Segmentation in Handwritten Manuscripts, Proceedings of 2nd ICSSTCV, 1999, p. 22–33.
- [3] L. O’Gorman, The Document Spectrum for Page Layout Analysis, IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, (11) 1993, p. 1162–1173.
- [4] G. Louloudis, B. Gatos, I. Pratikakis, C. Halatsis, Text Line Detection in Handwritten Documents, Pattern Recognition, (2) 2008, p. 3758–3772.
- [5] W. Postl, Detection Of Linear Oblique Structures and Skew Scan in Digitized Documents, Proceedings of 6<sup>th</sup> ICPR, 1986, p. 687–689.
- [6] P. Shivakumara, G. H. Kumar, H. S. Varsha, S. Rekha, M. R. Rashmi Nayaka, A New Moments Based Skew Estimation Technique Using Pixels in The Word for Binary Document Images, Proceedings of 8th ICDAR, 2005, p. 151–156.
- [7] D. Brodić, The Evaluation of the Initial Skew Rate for Printed, Journal of Electrical Engineering, (3) 2011, p. 134–140.
- [8] D. Brodić, Optimizacija algoritama za ekstrakciju referentne linije i nagiba teksta, Doktorska disertacija, Univerzitet u Banjoj Luci, Elektrotehnički fakultet, Banja Luka, 2011.
- [9] J. J. Hull, Document Image Skew Detection: Survey and Annotated Bibliography, Hull J. J., Taylor S. L., eds., Document analysis systems II, World Scientific, 1998, p. 40–64.
- [10] R. J. Ramteke, K. P. Imran, S. C. Mehrotra, Skew Angle Estimation of Urdu Document Images: a Moments Based Approach, International Journal of Machine Learning and Computing, (1) 2011, p. 7–12.
- [11] G. Kapogiannopoulos, N. Kalouptsidis A Fast High Precision Algorithm for the Estimation of Skew Angle Using Moments, Proceedings of SPPRA, 2002, p. 370–143.
- [12] V. S. Popov, Principle of Symmetry and Relative Errors of Instrumentation and Transducers, Automation and Remote Control, (5) 2001, p. 183–189.

## UPUTSTVO AUTORIMA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Reference u tekstu** se navode u uglačastim zagradama, na pr. [1,3]. Reference se prilaže na kraju rada na sledeći način:

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

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

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

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

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

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

Adresa uredništva je: Časopis BAKAR

Institut za rudarstvo i metalurgiju

Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

E-mail: [nti@irmbor.co.rs](mailto:nti@irmbor.co.rs); [ana.kostov@irmbor.co.rs](mailto:ana.kostov@irmbor.co.rs)

Telefon: 030/454-254; 030/454-108

*Svim autorima se zahvaljujemo na saradnji.*

## INSTRUCTIONS FOR THE AUTHORS

**COPPER Journal** is published twice a year and publishes the scientific, technical and review paper works. Only original works, not previously published and not simultaneously submitted for publications elsewhere, are accepted for publication in the journal. The papers are anonymously reviewed by the reviewers after that the Editorial decided to publish. The submitted work for publication should be prepared according to the instructions below as to be included in the procedure of reviewing. Inadequate prepared manuscripts will be returned to the author for finishing.

**Volume and Font Size.** The paper needs to be written on A4 paper (210x297 mm), margins (left, right, top and bottom) with each 25 mm, in the Microsoft Word later version, font Times New Roman, size 12, with 1.5 line spacing, justified to the left and right margins. It is recommended that the entire manuscript cannot be less than 5 pages and not exceed 10 pages.

**Title of Paper** should be written in capital letters, bold, in Serbian and English. Under the title, the names of authors and their affiliations should be written. Corresponding author must provide his/her e-mail address for contact in a footnote.

**Abstract** is at the beginning of the paper and should be up to 200 words include the aim of the work, the applied methods, the main results and conclusions. The font size is 10, italic.

**Keywords** are listed below the abstract. They should be minimum 3 and maximum of 6. The font size is 10, italic.

**Abstract and Keywords** should be also given in English language.

**Basic Text.** The papers should be written concisely, in understandable style and logical order that, as a rule, including the introduction part with a definition of the aim or problem of the work, a description of the methodology, presentation of the obtained results as well as a discussion of the results with conclusions and implications.

**Main Titles** should be done with the font size 12, all capital letters and aligned to the left margin.

**Subtitles** are written with the font size 12, bold, aligned to the left margin, large and small letters.

**Figures and Tables.** Each figure and table must be understandable without reading the text, i.e., must have a serial number, title and legend (explanation of marks, codes, abbreviations, etc.). The text is stated below the figure and above the table. Serial numbers of figures and tables are given in Arabic numbers.

**References in the text** are cited in square brackets, e.g. [1,3]. References are enclosed at the end of the paper as follows:

- [1] B.A. Willis, Mineral Processing Technology, Oxford, Pergamon Press, 1979, p. 35. (*for the chapter in a book*)
- [2] H. Ernst, *Research Policy*, 30 (2001) 143–157. (*for the article in a journal*)
- [3] <http://www.vanguard.edu/psychology/apa.pdf> (*for web document*)

Citation of the unpublished works is not preferable and, if it is necessary, as much as possible completed data source should be listed.

**Acknowledgement** is given, as needed, at the end of the paper and should include the name of institution that funded the given results in the paper, with the project title and number; or if the work is resulted from the master thesis or doctoral dissertation, it should give the title of thesis/dissertation, place, year and faculty/university where it was defended. Font size is 10, italic.

The manuscripts are primarily sent by e-mail or in other electronic form.

Editorial Address:      Journal COPPER  
                                  Mining and Metallurgy Institute Bor  
                                  35 Zeleni bulevar, 19210 Bor  
                                  E-mail: [nti@irmbor.co.rs](mailto:nti@irmbor.co.rs); [ana.kostov@irmbor.co.rs](mailto:ana.kostov@irmbor.co.rs)  
                                  Telephone: +381 30/454-254; +381 30/454-108

We are thankful for all authors on cooperation.

**SADRŽAJ****CONTENS**

---

Z. Marinković Stanojević, L. Mančić, T. Srećković, E. Markiewicz, B. Andrzejewski, B. Stojanović	
<b>STRUKTURA I SVOJSTVA MULTIFEROIKA NA BAZI BiFeO<sub>3</sub></b>	
STRUCTURE AND PROPERTIES OF MULTIFERROICS	
BASED ON BiFeO <sub>3</sub> .....	1
S. Mladenović, Lj. Ivanić, S. Marjanović, S. Ivanov, D. Gusković	
<b>ISPITIVANJE STRUKTURNIH I MEHANIČKIH OSOBINA LEGURA SISTEMA</b>	
<b>Cu-Al U LIVENOM I TERMIČKI OBRAĐENOM STANJU</b>	
TESTING THE STRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF	
Cu-Al BASED ALLOYS IN CAST AND HEAT TREATED STATE.....	11
D. Stanković, Lj. Mladenović, B. Trumić, D. Stanković	
<b>IZDVAJANJE I RAFINACIJA PALADIJUMA IZ</b>	
<b>SEKUNDARNIH SIROVINA</b>	
SEPARATION AND REFINING OF PALLADIUM FROM	
SECONDARY RAW MATERIALS .....	21
Lj. Mladenović1, D. Stanković, B. Trumić	
<b>DOBIJANJE PALADIJUMA VISOKE ČISTOĆE ZA IZRADU</b>	
<b>Pd - HVATAČA</b>	
OBTAINING OF HIGH PURITY PALLADIUM FOR THE PURPOSES OF	
Pd CATALYST CATCHER PRODUCTION .....	27
S. Dragulović, S. Dimitrijević, M. Gorgievski, Lj. Mladenović, Z. Stanojević Šimšić, V. Conić, D. Božić	
<b>PROIZVODNJA SREBRO JODIDA IZ SREBRA DOBIJENOG PRERADOM</b>	
<b>RAZLIČITIH SEKUNDARNIH SIROVINA</b>	
PRODUCTION OF SILVER IODIDE FROM SILVER OBTAINED BY	
PROCESSING OF DIFFERENT SECONDARY RAW MATERIALS .....	31
V. Conić, S. Dragulović, D. Simonović, Z. Stanojević Šimšić, D. Stanković, B. Pešovski, Z. Vaduvesković	
<b>DOBIJANJE ZLATA I SREBRA IZ POLIMETALIČNIH SULFIDNIH RUDA</b>	
GOLD AND SILVER EXTRACTION FROM POLYMETALIC SULFIDE ORE .....	37
S. Dragulović, D. Božić, M. Gorgievski, Lj. Mladenović, S. Dimitrijević, Z. Stanojević Šimšić, V. Conić	
<b>DEFINISANJE OPTIMALNIH PARAMETARA ELEKTROHEMIJSKOG</b>	
<b>RASTVARANJA ZLATA U RASTVORU KALIJUM-CIJANIDA</b>	
DEFINING THE OPTIMAL PARAMETERS FOR ELECTRO-CHEMICAL	
DISSOLUTION OF GOLD IN POTASSIUM – CYANIDE SOLUTION .....	43

---

M. Jovanović, A. Ivanović, V. Marjanović

**PREČIŠĆAVANJE KVARNOG PESKA U HLOROVODONIČNOJ KISELINI**

PURIFICATION OF QUARTZ SAND IN HYDROCHLORIC ACID ..... 49

D. Stanković, V. Conić, Z. Stanojević Šimšić, S. Ivanov,  
Z. Vaduvesković, V. Krstić, J. Petrović

**FIZIČKO HEMIJSKE KARAKTERISTIKE PIRITNOG I  
POLIMETALIČNOG KONCENTRATA, GINDUŠA I TENKA**

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GINDUŠA AND TENKA PYRITE  
AND POLYMETALLIC CONCENTRATES ..... 55

Z. Milivojević, D. Brodić, N. Sekulović

**KRITIČKA ANALIZA PERFORMANSI MODELA AUDIO KLIK IMPULSA**

CRITICAL ANALYSIS OF THE MODEL FOR AUDIO CLICK PULSE ..... 63

D. Brodić, Z. Milivojević, N. Šćopulović

**UPOREĐENJE METODA ZA PROCENU UGLA NAGIBA TEKSTA**

COMPARISON OF THE METHODS FOR THE TEXT SKEW ESTIMATION ..... 73

---