

INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR

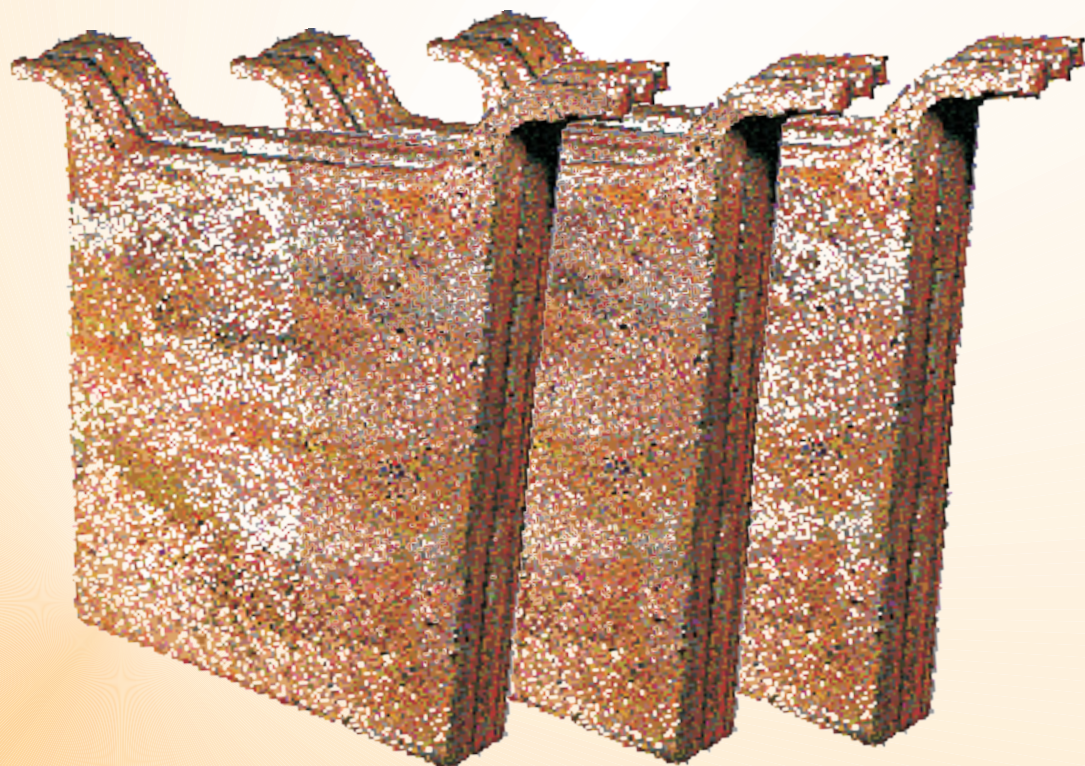


Cu

UDC 669.3
ISSN 0351-0212

Broj 2 Volumen 39 2014

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 meta-lurgije, 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
Tel. 030/454-110

Zamenik glavnog i odgovornog urednika

Dr Biserka Trumić, *viši naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: biserka.trumic@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-272

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

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

COPPER is a journal based on the rich tradition of expert and scientific work not only in the field of copper production and treatment, but also in the field of non-ferrous and ferrous metallurgy, technology, nanotechnology, chemistry, mineral processing, ecology, energy efficiency, applied informatic, 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
Phone: +38130/454-110

Co-Editor

Ph.D. Biserka Trumic, *Senior Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: biserka.trumic@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-272

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

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
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, *Principal Research Fellow*
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 Magdalinić
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, *Senior Research Associate*
Institute for Technology of Nuclear and Other
Raw Materials Beograd
Ph.D. Jasmina Stevanović, *Principal Research Fellow*
Institute of Chemistry, Technology and
Metallurgy 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, *Senior 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

UDK: 669.75:66.014:543.068.07(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Hemija

**ODREĐIVANJE SADRŽAJA ANTIMONA U LEGURAMA BAKRA
POMOĆU TEHNIKA: OES, XRFA I ICP-AES**

**DETERMINATION OF ANTIMONY CONTENT IN COPPER ALLOYS
USING THE OES, XRFA AND ICP-AES TECHNIQUES**

Marija Milivojević¹, Jelena Petrović¹, Ljubinka Todorović¹, Tamara Urošević¹,
Zorica Petrović¹, Vesna Krstić¹, Stefan Đorđievski¹
E-mail: milivojevicmarija.019@gmail.com

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor

Izvod

U laboratoriji za hemijska ispitivanja HTK, Instituta za rudarstvo i metalurgiju vrše se analize antimona iz različitih materijala. Na osnovu statistički obrađenih rezultata, dobijenih sledećim tehnikama OES, XRFA, ICP-AES i njihovim međusobnim upoređivanjem pomoću analitičkih testova ispitano je, koja tehnika je najpreciznija i najtačnija za određivanje sadržaja antimona (do 200 ppm) iz legura bakra. Rezultati su pokazali da su se XRFA i OES pokazale kao odgovarajuće tehnike za određivanje navedenog nivoa koncentracije.

Ključne reči: antimon, legure bakra, OES, XRF-a

Abstract

The analyses of antimony from different materials are carried out in the Laboratory for Chemical Testing in the Mining and Metallurgy Institute Bor. Based on statistically processed results, obtained by the following techniques OES, XRFA, ICP-AES and their mutual comparisons using the analytical test, the most precise and acute technique was tested for determining antimony content (up to 200 ppm) from copper alloys. The results have shown that XRFA i OES are suitable techniques for determining the mentioned concentration level.

Keywords: antimony, copper alloys, OES, XRF

1. UVOD

Običan sivi antimon pokazuje osobinu da mu se zapremina pri topljenju smanjuje, a pri hlađenju povećava. To se može objasniti činjenicom da su veze između atoma čvrstog sivog antimona i kovalentne (što proizilazi iz njegove

strukture) i metalne prirode (što proizilazi iz njegovog izgleda i električne provodljivosti). Pri tome bi postojanje i jedne i druge vrste veza onemogućavalo najgušće slaganje atoma antimona. U rastopljenom stanju se udeo kovalentne veze smanjuje, što se može zaključiti iz nekih magnetnih osobina i povećane provodljivosti. Zato bi u rastopljenom stanju sa pretežno metalnim vezama bilo moguće gušće slaganje atoma i prema tome smanjenje volumena. Zbog ove osobine se antimon upotrebljava kao sastojak legura za štamparska slova, gde je potreban osobito oštar otisak. Upotrebljava se u legurama sa olovom i kalajem jer im povećava tvrdoću. Osim toga, antimon se upotrebljava i u vojne svrhe. Granate i olovni meci sadrže antimon. Antimon (V) sulfid se upotrebljava za vulkaniziranje gume kojoj daje crvenu boju [1].

Legure sa cinkom — mesinzi mogu se klasifikovati:

- dvokomponentne legure Cu-Zn (obični mesing),
- specijalne legure Cu-Zn specijalni mesing,
- trokomponentne legure Cu-Ni-Zn (novo srebro),
- trokomponentne legure Cu-Zn-Sn (crveni liv).

To su legure koje predstavljaju prelaz od mesinga ka bronzama

Kao dvojne legure bakra sa cinkom, kao i trojne legure bakra sa cinkom i olovom sadrže najmanje 50% bakra i ne više od 44 % cinka, samo što trojne legure sadrže i do 4% olova. Ova grupa legura poznata je pod nazivom običan mesing. Pretežno se pimenjuju za livenje blokova, trupca koje podvrgavamo preradi u plastičnom stanju, ali se neke vrste koriste i za livenje fazonskih odlivaka.

Za ovu grupu legura bakra može se reći da su našle najširu primenu zahvaljujući odličnim konstrukcionim osobinama, a u tome posebno visokim mehaničkim i tehnološkim osobinama. One se odlikuju i vrlo dobrim fizičkim osobinama.

Uticao cinka na mehaničke osobine legure bakra pokazuje da sa povećanjem Zn u legurama sistema Cu-Zn istovremeno se povećavaju čvrstoća i relativno izduženje legura, što se obično ne javlja u mnogim drugim slučajevima, u kojima, kao po pravilu, povećanjem čvrstoće opadaju pokazitelji relativnog izduženja.

Boja mesinga: do 10% Zn je crvena, od 10-20% žuto - crvena. Od 20-38% Zn je žuta, od 38-45% Zn je žuto- crvene, od 45-50% Zn je crvena, od 50-60% Zn je sivo - ružičasta, s više od 60 % je crveno - bela. Obradivanje mesinga: oni sa do 10% Zn obrađuju se u toplom, sa 10 - 38% Zn samo u hladnom, sa 38 - 45% Zn u toplom, a sa više od 45% Zn su krhke. Upotreba mesinga: oni sa do 20% Zn upotrebljavaju se za ukrasne predmete i lažnu bižuteriju dok one sa 20 - 45 % Zn zovu mehaničkim mesing pa se upotrebljava za izradu mašinskih delova.

Osobine legura sa cinkom u znatnoj meri zavisi i od prisustva i količine primesa: Bi, Pb, Sb, As, Se, Te, P i sl.

Štetno dejstvo antimona na osobine uopšte i posebno na tehnološke osobine legura bakra sa cinkom je izrazitije od njegovog dejstva na tehnički čist Cu. Ono se čak povećanjem cinka povećava. To se obično objašnjava uticajem cinka na rastvorljivost antimona u "alfa" čvrstom rastvoru. Količina Sb ne prelazi 0,1%. Već kod neznatnih količina antimon se izlučuje u obliku intermetalnog jedinjenja Cu_2Sb u vidu mreže na granicama kristala zbog čega se pogoršavaju pokazatelji plastičnosti legura bakra sa cinkom i sposobnost za preradu deformacijom u plastičnom toplom i hladnom stanju. Primeše antimona pogoršavaju i korozionu postojanost legura bakra sa cinkom. [7].

Elementi kao što su: aluminijum, mangan, gvožđe, nikl, kalaj, olovo i silicijum svojim uticajem na strukturu poboljšavaju konstrukcione osobine legura bakra sa cinkom. Hemijski sastav mesinga čine sledeći elementi: Mn, Fe, Al, Sn, Pb i Ni. Oni znatno poboljšavaju svojstva mesinga, dajući mu više puta nek posebna svojstva. Njihov sastav može varirati ovako: Cu 54-62%, Zn 38-40%, Mn 0,5-3%, Fe 0,4-1,2%, Al 0,02-2,5%, Pb 0-0,5%, Sn 0-3% [5].

Mnoge analitičke tehnike, koje se međusobno razlikuju po hemijskim i fizičkim zakonima na kojima su zasnovane se koriste za kvantitativnu analizu aluminijuma.

U laboratoriji za hemijska ispitivanja HTK, Instituta za rudarstvo i metalurgiju vrše se analize antimona iz različitih materijala.

Predmet ovog rada je određivanje sadržaja antimona iz legura bakra upotrebom tri različite tehnike: OES, XRF, ICP-AES. Cilj rada je da se na osnovu statistički obrađenih rezultata, dobijenih sledećim tehnikama OES, XRFA, ICP-AES i njihovim međusobnim upoređivanjem pomoću analitičkih testova ispitano je, koja tehnika je najpreciznija i najtačnija za određivanje sadržaja antimona (do 200 ppm) iz legura bakra.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Korišćen je optički emisioni spektrometar sa varnicom, model SPECTRO-20, XRF analizator THERMO, model NITON XL3t-950, XRF analizator THERMO, model ARL PERFORM[^]X, atomski emisioni spektrometar sa indukovano kuplovano plazmom model ARL 3410+.

2.1. Priprema uzorka

U zavisnosti od tehnike ispitivani referentni materijali zahtevaju i različitu pripremu. Za XRFA i OES tehnike potreban je čvrst uzorak glatke površine, pa su za ove tehnike uzorci obrađeni na strugu.

Uzorak za analizu na ICP-AES tehnici uzet je u obliku špona dobijen na strugu a zatim rastvoren na sledeći način: odmeri se 0,5 g uzorka, rastvori sa 5 ml HNO_3 i 15 ml HCl . Kada se rastvor ohladi doda se 1 ml HCl u višku, prebaci se u balon od 25 ml i kompletira destilovanom vodom do crte.

2.2. Tehnike za određivanje antimona

2.2.1. Optička emisiona spektrometrija sa varnicom (OES)

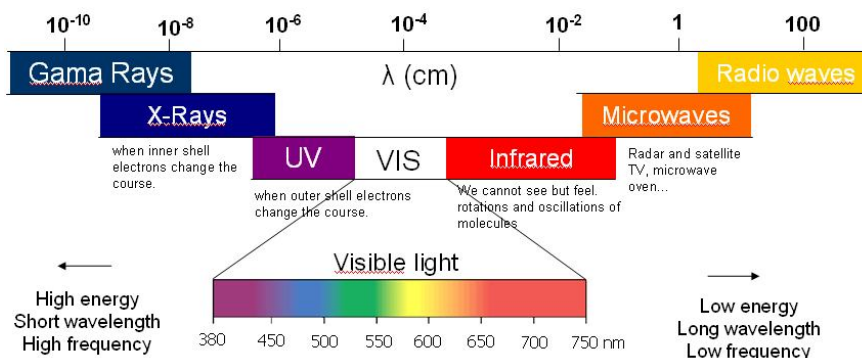
Optička emisiona spektrometrija sa varnicom (OES) se zasniva na procesu merenja intenziteta emitovanog zračenja koji se bazira na fizičkom fenomenu koji se može objasniti na sledeći način:

Kada se izvesna količina energije dovede atomu u osnovnom stanju koji ima minimalnu energiju E_1 , neki elektroni promene svoje orbitale prelazeći u orbitale sa višom energijom, a sam atom prelazi u pobuđeno stanje sa energijom E_2 . Kada se ovi elektroni vrata u osnovne orbitale, oslobađa se višak energije u obliku zračenja. Ova energija odgovara tačno određenim talasnim dužinama. Ovaj fenomen je praktično nezavistan od hemijske i kristalne strukture atoma, to znači da odredi npr. silicijum u čeliku ali neće dati nakakve informacije o njegovoj strukturi [3].

2.2.2. Rendgensko fluorescentna analiza (XRFA)

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

Kada snop x-zraka, nastao u primarnom izvoru (rendgenska cev) dođe do uzorka, može u uzorku biti apsorbovan ili raspršen. Proces u kojem se zračenje apsorbuje i prenosi na unutrašnje elektrone naziva se fotoelektrični efekat. Ako je energija primarnog snopa dovoljno velika elektroni će biti izbačeni iz unutrašnjih orbitala te će nastati pomeranja. Pri povratku atoma iz pobuđenog u osnovno stanje elektroni iz viših orbitala vraćaju se na niže i pri tome emituju x-zračenje talasne dužine koja odgovara razlici energija pobuđenog i osnovnog nivoa. Budući da svaki element ima jedinstven set energijskih nivoa, svaki element daje x-zrake jedinstvenog seta energija. Proces emitovanja karakterističnih x-zraka zove se XRF (X-ray Fluorescence) [5].



Sl. 1. Elektromagnetno zračenje

Nastalo zračenje se sastoji iz dva dela: usporeno zračenje i karakteristično zračenje. Usporeno zračenje je jedna kontinualna traka polarizovanih zrakova nezavisna od materijala. Karakteristično zračenje predstavlja specifičan i nepolarizovani linijski spektar atoma iz materijala. Karakteristično zračenje je u vezi sa građom atoma. Prema Mosle-u rendgenski spektar atoma se sastoji od sistema linija. Svi elementi daju slično raspoređene grupe linija koje se označavaju kao K-, L-, M-serije. Različitosti elemenata ispoljavaju se jedino u spektralnom položaju ovih serija. Za nas su bitne K- i L-serije i one se sastoje od α i β linije. Frenkvencija rendgenskih zraka zavisi od rednog broja u Periodnom sistemu elemenata. Spektre koje mi posmatramo su energetske spektri [4].

XRFA se koristi za određivanje elementarnog sastava uzorka. Rendgensko fluorescentna analiza je tehnika nedestruktivne kvalitativne i kvantitativne analize. Ona spada u grupu komparativnih i relativnih analitičkih metoda gde se vrši upoređivanje dobijenih rezultata snimanja sa rezultatima sertifikovanih referentnih materijala. Referentni standardni uzorci treba da su što sličnijeg sastava kao i analizirani uzorak, tj. osnova treba da im je što sličnija [5].

2.2.3. Atomska emisiona spektrometrija sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-AES)

ICP-AES je emisiona spektrometrijska analiza zasnovana na činjenici da pobuđeni elektroni pri povratku u osnovno stanje emituju energiju tačno određene talasne dužine. Osnovna karakteristika ovog procesa je da svaki element emituje zračenje određene talasne dužine. Iako svaki element emituje više različitih talasnih dužina u ICP-AES tehnici izdvaja se jedna ili manji broj specifičnih talasnih dužina koje su najosetljivije za dati element. Intenzitet energije emitovane na odabranoj talasnoj dužini proporcionalan je koncentraciji elementa u analizira-

nom uzorku. Dakle, određivanjem talasnih dužina koje emituju analizirani uzorci tačno određenih intenziteta dobijamo kvalitativni i kvantitativni sastav uzorka [5].

Kao izvor za pobuđivanje elektrona ova tehnika koristi plazmu. Temperatura plazme varira od 6000-10000 K i opada sa visinom iznad indukcionog kalema. Zbog visoke temperature plazme, granice detekcije su na nivou ppb u zavisnosti od elementa. Sama analiza i rad po kompjuterskom programu su jednostavni i rezultati se brzo dobijaju. Većina hemijskih elementa se može određivati i u visokim i u niskim koncentracijama. Interelementarne smetnje su manje nego kod drugih metoda pobuđivanja. Efekat šuma i uticaj osnove je prisutan u kod ove tehnike i može da predstavlja veliki problem. Ova metoda nije pogodna za određivanje inertnih gasova, halogenih elemenata, azota, ugljenika i kiseonika [8].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Uporedna analiza - održavanje sadržaja antimona pomoću OES sa varnicom, XRFA, ICP- AES u legurama

Za uporednu analizu određivanja sadržaja antimona sa više tehnika (OES sa varnicom, XRFA, ICP- AES) korišćeni su standardi kao ispitivani referentni materijali, čije vrednosti za standardne devijacije nisu poznate. To su mesinzi, čije su sertifikovane vrednosti za antimon prikazane u tabeli.

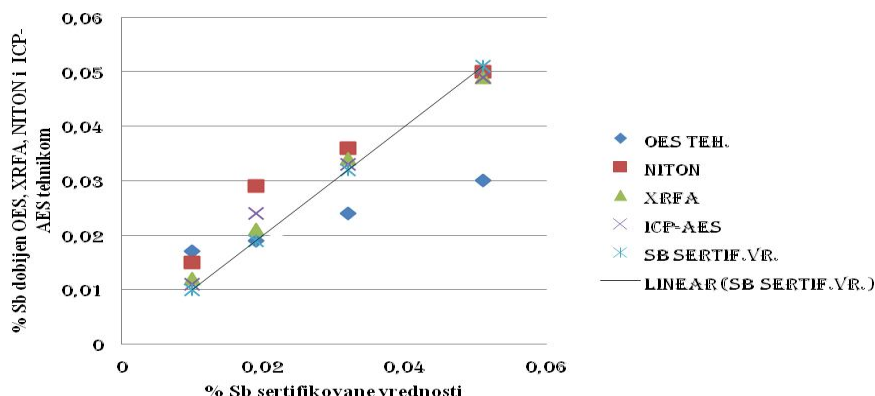
Tabela 1. Prikaz sertifikovanih vrednosti za antimon u ispitivanim referentnim materijalima

SERTIFIKVANE VREDNOSTI ANTIMONA U REFERENTNIM MATERIJALIMA %	OZNAKA REFERENTNOG MATERIJALA			
	454 1U	454 2U	454 4U	454 5U
	0,019	0,051	0,01	0,032

Tabela 2. Prikaz vrednosti za antimon a u referentnim materijalima primenom OES sa varnicom, XRFA, ICP- AES tehnike

TEHNIKA	% Sb u referentnim materijalima			
	454 1U	454 2U	454 4U	454 5U
OES sa varnicom	0,020	0.030	0.017	0.024
XRFA model NITON	0,029	0.050	0.015	0.036
ICP-AES	0,023	0.049	0.011	0.033
XRFA model ARL PERFORM ` X	0.021	0.049	0.012	0.034
Sertifikovane vrednosti antimona u referentnim materijalima (%)	0,019	0,051	0,010	0,032

Da bi se lakše uočila razlika između rezultata uporedne analize rezultati iz tabele 2. su predstavljeni grafički.



Sl. 2. Grafički prikaz uporedne analize sertifikovanih vrednosti antimona i vrednosti antimona dobijenih OES, XRFA i ICP-AES tehnikom

Kako nisu poznate vrednosti standardnih devijacija ispitivanih referentnih materijala, da bi se utvrdilo da li je dobro slaganje rezultata iz predhodne tabele sa tačnim sertifikovanim vrednostima referentnih materijala korišćen je t test za proveru tačnosti ispitane tehnike upotrebom sertifikovanog referentnog materijala 454 1U.

Za izračunavanje t testa potrebni su podaci o standardnim devijacijama tehnika koje su korišćene za uporednu analizu antimona. Podaci o standardni devijacijama tehnika date su u tabeli 3.

Tabela3. Prikaz sertifikovanih standardnih devijacija za rezultate dobijene pomoću OES sa varnicom, XRFA, ICP- AES tehnike za referentni material 454 1U

TEHNIKA	STANDARDNA DEVIJACIJA
OES sa varnicom	0,0008
XRFA model NITON	0,0020
ICP-AES	0,0006
XRFA model ARL PERFORM X	0,0020

Rezultati t testa za proveru tačnosti ispitane tehnike upotrebom sertifikovanog referentnog materijala su, sa 95 %-tnom sigurnošću, da kod OES i XRFA model ARL PERFORM X tehnike razlika između srednjih vrednosti nije značajna.

Tabela 4. Prikaz *t* testa za proveru tačnosti ispitane tehnike upotrebom sertifikovanog referentnog materijala 454 IU

POREĐENJA	$t_{\text{eksp.}}$ - vrednost	$t_{\text{tab.}}$ - vrednost	REZULTAT <i>t</i> -testa	KOMENTAR
OES/ S.V.	3,16	3,25	$t_{\text{eksp.}} < t_{\text{tab.}}$	Razlika između srednjih vrednosti nije značajna
XRFA model NITON / S.V.	11,12	4,60	$t_{\text{eksp.}} > t_{\text{tab.}}$	Razlika između srednjih vrednosti je značajna
ICP-AES/ S.V.	11,54	9,92	$t_{\text{eksp.}} > t_{\text{tab.}}$	Razlika između srednjih vrednosti je značajna
XRFA model ARL PERFORM X/S.V.	1,58	3,25	$t_{\text{eksp.}} < t_{\text{tab.}}$	Razlika između srednjih vrednosti nije značajna

3.2. Optička emisiona spektroskopija (OES)

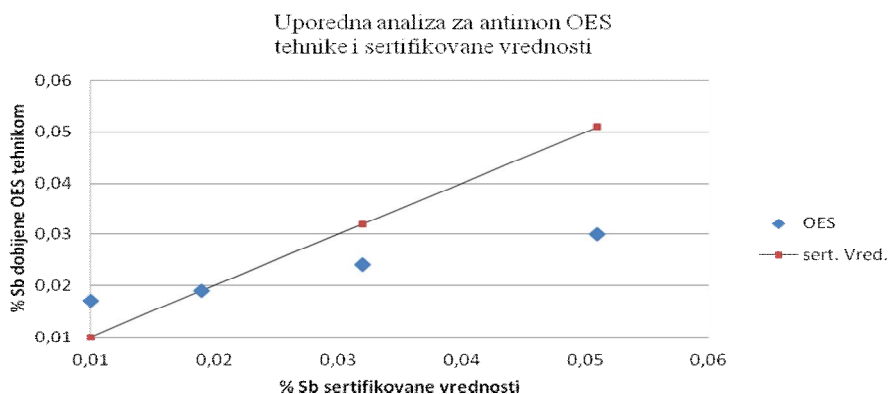
Referentni materijali analizirani su tri puta, a za upoređivanje sa ostalim tehnikama je uzeta srednja vrednost ta tri merenja. Kako je za proveru tačnosti ispitivane metode upotrebom sertifikovanog referentnog materijala 454 IU pokazao da je razlika između srednjih vrednosti zanemarljiva, usledio je zaključak da je OES tehnika pouzdana za određivanje antimona u opsegu koncentracija do 0,02%.

Tabela 5. U tabeli dat je prikaz *t* testa za proveru tačnosti ispitane tehnike upotrebom ostalih referentnih materijala

OES/S.V.	$t_{\text{eksp.}}$ - vrednost	$t_{\text{tab.95\%}}$ - vrednost	Rezultat	Komentar
454 2U	60,62	2,92	$t_{\text{eksp.}} > t_{\text{tab.}}$	Razlika između srednjih vrednosti je značajna
454 4U	20,00	5,84	$t_{\text{eksp.}} > t_{\text{tab.}}$	Razlika između srednjih vrednosti je značajna
454 5U	16,00	5,84	$t_{\text{eksp.}} > t_{\text{tab.}}$	Razlika između srednjih vrednosti je značajna

Iz tabele se vidi da je razlika između srednjih vrednosti za tačne vrednosti i vrednosti referentnih materijala dobijenih pomoću OES tehnike značajna za referentne materijale 454 2U, 454 4U i 454 5U.

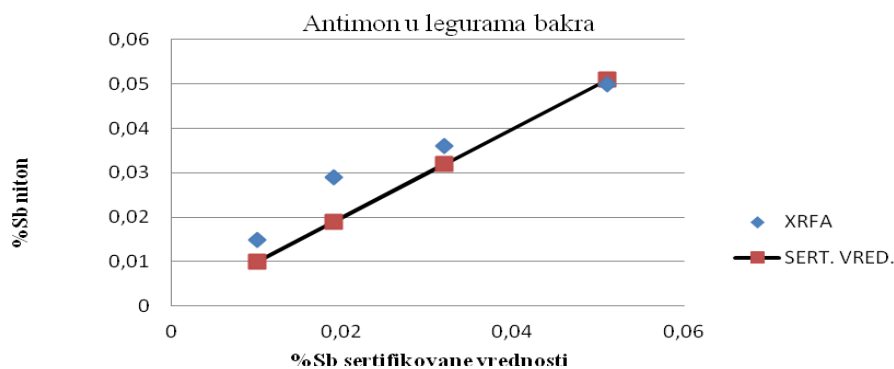
Pored relativno dobre podudarnosti sa sertifikovanim vrednostima, ova tehnika je brza, jer za analizu koristi čvrst uzorak.



Sl. 3. Grafički prikaz uporedne analize OES tehnike i sertifikovane vrednosti referentnih materijala

3.3. Rendgensko fluorescentna analiza (NITON XL 3T 950)

Isto kao i kod OES tehnike ispitivani material je u čvrstom obliku što ukazuje na brzinu analize. Referentni materijali su analizirani pet puta, a za upoređivanje sa ostalim tehnikama je uzeta srednja vrednost.



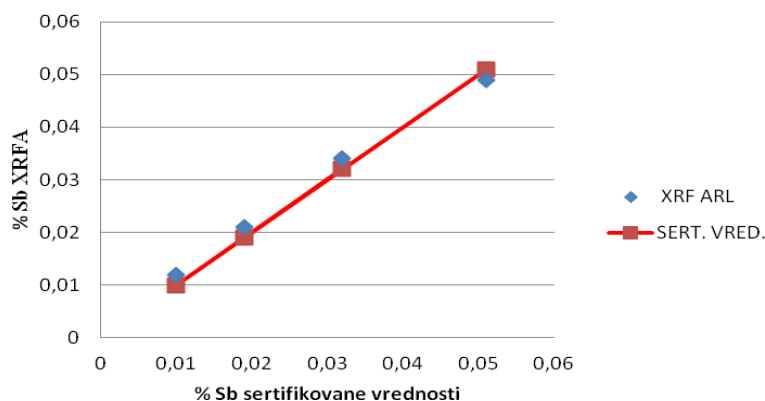
Sl. 4. Grafički prikaz uporedne analize XRFA (niton) tehnike i sertifikovane vrednosti referentnih materijala

Sa slike 4. se vidi da analiza XRFA tehnikom daje rezultate koji su za 0.005-0.01% viši od sertifikovanih vrednosti. Primenom t testa za proveru tačnosti ispitane tehnike upotrebom sertifikovanih referentnih materijala

izračunato je da je na 95 %-tnom nivou poverenja, razlika između srednjih vrednosti za tačne vrednosti i vrednosti referentnih materijala dobijenih pomoću XRFA tehnike značajna, što ukazuje na sistematsku grešku. Priroda ove greške je softverskog karaktera.

3.4. Rendgensko fluorescentna analiza (XRF-a model ARL)

Isto kao i kod OES tehnike ispitivani materijal je u čvrstom obliku što ukazuje na brzinu analize. Referentni materijali su analizirani pet puta, a za upoređivanje sa ostalim tehnikama je uzeta srednja vrednost.



Sl. 5. Grafički prikaz analize Sb u legurama bakra XRFA tehnikom (model ARL)

Sa slike se vidi da analiza XRFA tehnikom daje rezultate koji se za 0,002% razlikuju od sertifikovanih vrednosti. Primenom t testa za proveru tačnosti ispitane tehnike upotrebom sertifikovanih referentnih materijala izračunato je da je na 95% - tnom nivou poverenja da je razlika između srednjih vrednosti za tačne vrednosti i vrednosti referentnih materijala dobijenih pomoću XRFA tehnike nije značajna.

Tabela 6. Prikaz t testa za proveru tačnosti ispitane tehnike upotrebom sertifikovanih referentnih materijala

OES/S.V.	$t_{\text{eksp.}}$ - vrednost	$t_{\text{tab.95\%}}$ - vrednost	Rezultat	Komentar
454 2U	2,24	4,60	$t_{\text{eksp.}} < t_{\text{tab.}}$	Razlika između srednjih vrednosti nije značajna
454 4U	4,48	4,60	$t_{\text{eks.}} < t_{\text{tab.}}$	Razlika između srednjih vrednosti nije značajna
454 5U	4,48	4,60	$t_{\text{eksp.}} < t_{\text{tab.}}$	Razlika između srednjih vrednosti nije značajna

Iz tabele se vidi da je razlika između srednjih vrednosti za tačne vrednosti i vrednosti referentnih materijala dobijenih pomoću XRFA tehnike nije značajna, sa 95% - tnom sigurnošću, za referentni materijal 454 4U, 454 2U i 454 5U. Pored relativno dobre podudarnosti sa sertifikovanim vrednostima ova tehnika je brza, jer za analizu koristi čvrst uzorcima.

4. ZAKLJUČAK

Rezultati dobijeni analizom sertifikovanih referentnih materijala legure bakra na XRF analizatoru THERMO, model ARL PERFORM[^]X, pokazuju najbolje slaganje sa referentnim vrednostima u ukupnom opsegu koncentracija (100-500 ppm) za antimon.

Za koncentracije do 200 ppm antimona u legurama bakra dobro slaganje sa referentnim vrednostima sertifikovanih referentnih materijala daje optički emisijski spektrometar sa varnicom model SPECTRO- 20, a za koncentracije više od 200 ppm poželjno je koristiti neku drugu instrumentalnu tehniku.

Na XRF analizatoru THERMO model NITON XL3t-950 dobro slaganje rezultata sa referentnom vrednošću dobijeno je za koncentraciju od 500 ppm antimona u leguri bakra.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je pisan u okviru projekata Ministarstva Republike Srbije, evidentiran pod brojem TR37001, na čemu se autori zahvaljuju. Naziv Projekta je „Uticaj rudarskog otpada iz RTB-a Bor na zagađenje vodotokova sa predlogom mapa i postupaka za smanjenje štetnog dejstva na životnu sredinu“.

LITERATURA

- [1] I. Filipović, S. Lipanović: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1985.
- [2] <http://www.svethemije.com/neorganska-hemija>
- [3] Applied Research Laboratory, OES 4460, Switzerland, 1998
- [4] Niton XL3t-900, User`s Guide version 6.2

- [5] P. Novak: Atomska spektroskopija-tehnike i metode/analitička kemija 2, Školska knjiga, Zagreb 2008.
- [6] <http://sr.wikipedia.org/sr>
- [7] B. Kočovski, Metalurgija legura obojenih metala II, Bor, 1999
- [8] N. Milošević, Određivanje sadržaja aluminijuma iz legura bakra pomoću tehnika-OES,XRFA, ICP-AES, Bor, 2008

UDK: 546.19/.821(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Hemija

**KINETIKA SORPCIJE ARSENA IZ VODA NA SORBENT TITAN
DIOKSID DOPOVAN GVOŽĐEM**

**KINETICS OF SORPTION OF ARSENIC FROM WATER ON
SORBENT TITANIUM DIOXIDE DOPED WITH IRON**

Tamara Urošević¹, Marija Milivojević¹, Zorica Petrović¹, Stefan Đordijevski¹,
Vesna Krstić¹, Nevenka Petrović¹, Jelena Petrović¹
e-mail: tamara-urosevic@hotmail.com

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

U ovom radu je opisana sinteza novog sorbenta TiO₂ sa različitim sadržajem gvoždja (1 %, 10 % i 20 % Fe) mikrotalasnom digestijom za sorpciju As⁺³ i As⁺⁵, a zatim upoređivanje sorpcije As⁺³ i As⁺⁵ na ovom sorbentu (TiO₂ sa različitim sadržajem gvožđa) na osnovu adsorpcionih izoterma, koje prikazuju smanjenje koncentracije arsena u zavisnosti od vremena. Na osnovu koeficijenata korelacije, uočeno je da je kinetika sorpcije arsena prvog reda.

Ključne reči: kinetika, As³⁺, As⁵⁺, TiO₂

Abstract

This paper describes the synthesis of a new sorbent TiO₂ with different content of iron (1%, 10% and 20% Fe) microwave digestion for the sorption of As⁺³ and As⁺⁵, and then comparing the sorption of As⁺³ and As⁺⁵ on this sorbent (TiO₂ with different iron content) based on the adsorption isotherms, which show the reduction in arsenic concentration depending on time. Based on the correlation coefficients, it was observed that the kinetics of sorption of arsenic is of the first order.

Keywords: kinetics, As⁺³, As⁺⁵, TiO₂

UVOD

U prirodi, arsen se javlja u atmosferi, zemljištu, stenama, prirodnim vodama i organizmima. Opseg koncentracija u kojima se može naći u prirodi je širok (u prirodnim vodama od 0,5 do 5000 µg/L, u stenama od 500 do 2500 µg/kg, u vazduhu od 0,4 do 30 ng /m³).

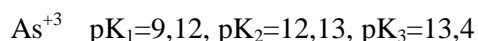
Arsen i u niskim koncentracijama ugrožava zdravlje ljudi i životinja. U telo čoveka, arsen može dospeti respiratorno, oralno, preko hrane i vode i sl.

Zastupljen je u neorganskim i organskim jedinjenjima u valentnim stanjima -3 , 0 , $+3$ i $+5$. Oksidaciono stanje arsena ima važnu ulogu u sorpciji datog elementa, a samim tim i na njegovu mobilnost u životnoj sredini.

As^{+3} je znatno mobilniji i toksičniji u odnosu na As^{+5} . Svoju izrazitu toksičnost, arsen pokazuje i pri veoma niskim koncentracijama (dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće je $0,01$ mg/L), pa je neophodno koristiti metodu, dovoljno osetljivu za detekciju jako niskih koncentracija arsena.

Arsen zbog svoje toksičnosti predstavlja svetski problem u prirodnim vodama. Dugoročna konzumacija vode za piće, koja sadrži arsen u koncentraciji većoj od dozvoljene ($0,01$ mg/L) prouzrokuje različite vrste raka (kože, pluća, bubrega, bešike...). U cilju uklanjanja arsena iz voda, kao jedna od metoda, primenjavana je adsorpcija uz korišćenje različitih sorbenata. [1,2]

As^{+3} je na pH od $0-9$ stabilan u obliku H_3AsO_3 , dok je na $pH > 9$ stabilan u obliku anjona $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ i AsO_3^{3-} . As^{+5} je na pH $0-2$ stabilan u obliku H_3AsO_4 , a na $pH > 2$ u obliku anjona $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ i AsO_4^{3-} . pK vrednosti za As^{+3} i As^{+5} su:



Isptan je veliki broj komercijalno dostupnih i jeftinih sorbenata za sorpciju arsena. Neki sorbenti koji se koriste za sorpciju arsena: aktivni ugalj [3], crveni mulj [4], šljaka [5], pepeo [6], glina, pesak, zeoliti [7], mnogi oksidi (mangana, gvožđa, titana...) [9-12], morski sedimenti, fosfati, biosorbenti... Što se tiče konkretno titana, rađeni su mnogi laboratorijski eksperimenti u cilju utvrđivanja adsorpcionog kapaciteta za sorpciju arsena.

Titan-dioksid je u širokoj upotrebi kao pigment za boje, plastiku, hranu, kozmetiku, papir, paste za zube zbog sjajne beline i otpornosti na promenu boje. Postoji u tri kristalna oblika: anatas, rutil i brukit. Anatas ima veće fotokatalitičke osobine od rutila, iako je termodinamički manje stabilan od rutila.

U ovom radu je od različitih spektroskopskih metoda odabrana ICP (induktivno spregnuta plazma spektroskopija) za određivanje arsena [15].

Cilj ovog eksperimenta je da se sintetiše novi sorbent TiO_2 sa različitim sadržajem gvoždja (1% , 10% i 20% Fe) mikrotalasnom digestijom za sorpciju As^{+3} i As^{+5} , a zatim upoređivanje sorpcije As^{+3} i As^{+5} na ovom sorbentu (TiO_2 sa različitim sadržajem gvoždja) na osnovu adsorpcionih izoterma, koje prikazuju smanjenje koncentracije arsena u zavisnosti od vremena. [13,16]. TiO_2 , koji smo sintetisali, dopovan je gvožđem da bi mu se povećala adsorpciona moć, što se pokazalo uspešnim i biće kasnije prikazano [2].

EKSPERIMENTALNI DEO

Sintetisan je sorbent, titan-dioksid, sa 1 %, 10 % i 20 % gvožđa iz izopropanola sa gvožđe-acetilacetonom i titan-izopropoksida. Pripremljeni su standardni rastvori As^{3+} i As^{5+} .

Po završetku pripreme standardnih rastvora koncentracije 1 g/L za As^{3+} i As^{5+} , pripremljena je serija razblaženih rastvora koncentracija 400, 600, 800, 1000 i 2000 ppb za As^{3+} i 800, 1000, 1500, 2000, 2500 i 3000 ppb za As^{5+} .

Za svaku koncentraciju i za svaki sorbent je rađen triplikrat. Sorbovan je i As^{3+} i As^{5+} na TiO_2 sa različitim sadržajem gvožđa.

Tako pripremljeni uzorci su snimani na optičkom emisionom spektrometru sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). Rađena je hidridna i obična tehnika.

Kinetika

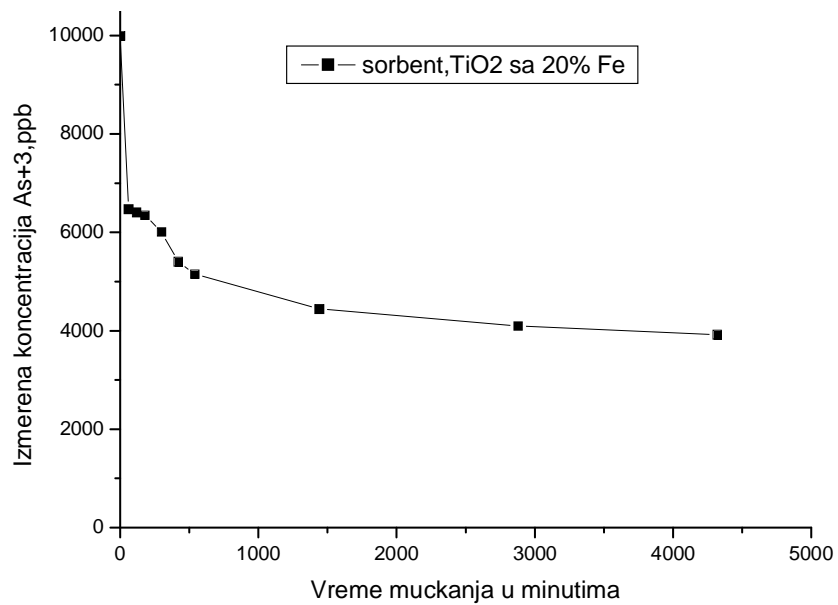
Kinetika je rađena sa standardnim rastvorima As^{3+} i As^{5+} koncentracije 10000 ppb, a razblaženja sa destilovanom vodom. Za sorbent TiO_2 sa 20 % Fe, za datu koncentraciju rađen je duplikat. Uzorci u poliuretanskim bočicama sa sorbentom (TiO_2 sa 20 % Fe) u svakoj bočici su postavljeni na mućkalicu. Prvi set uzoraka (2 bočice As^{3+} i 2 bočice As^{5+} sa sorbentom) je skinut nakon 1 h. Preostali uzorci skidani su sa mućkalice nakon 2; 3; 5; 7; 9; 24; 48; i 72 h. Sa njima je rađeno isto što i sa uzorcima iz prvog seta, skinutih nakon 1h. Tako pripremljeni uzorci su snimani na ICP-u običnom tehnikom, (eksperimentalno je utvrđeno da obe tehnike daju približno iste rezultate).

REZULTATI I DISKUSIJA

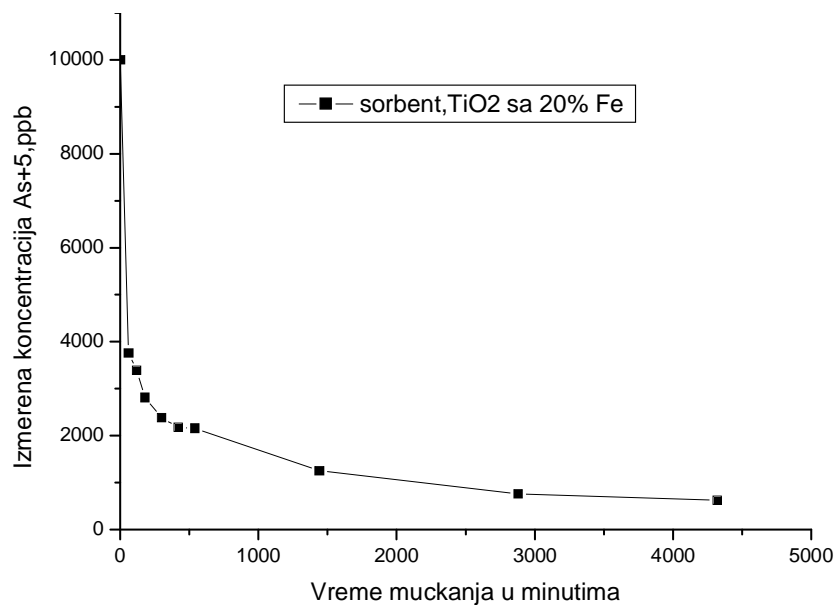
Kinetika

Kinetika sorpcije arsena se određuje merenjem koncentracije arsena u zavisnosti od vremena, tj. merenjem brzine sorpcije arsena na odgovarajućim sorbentima.

Na sledećim graficima je predstavljena zavisnost promene koncentracije arsena, merene na ICP-u običnom tehnikom od vremena mućkanja.



Sl. 1. Smanjenje koncentracije As^{+3} tokom vremena adsorpcijom na sorbentu TiO_2 sa 20 % Fe



Sl. 2. Smanjenje koncentracije As^{+5} tokom vremena adsorpcijom na sorbentu TiO_2 sa 20 % Fe

U prvih sat vremena od početka sorpcije, sorbovano je preko 60 % As^{+5} od početne koncentracije As^{+5} , a nakon 24 h preko 85 % As^{+5} , kada se i ravnoteža uspostavila.

Kada je reč o As^{+3} , nakon sat vremena od početka sorpcije, sorbovano je preko 35 % As^{+3} od početne koncentracije As^{+3} , nakon 24 h preko 55 % As^{+3} , kada je i uspostavljena ravnoteža.

Rezultati su analizirani pomoću Lagergren-ove jednačine koja opisuje reakcije prvog reda:

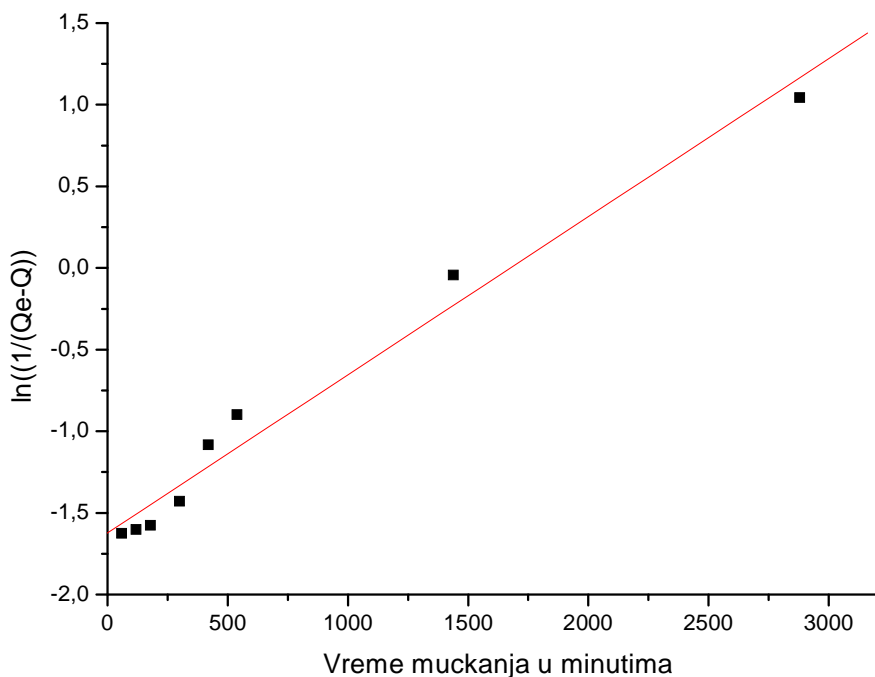
$$\ln(1/(Q_e-Q))=K_{ads}t - \ln Q_e$$

gde je:

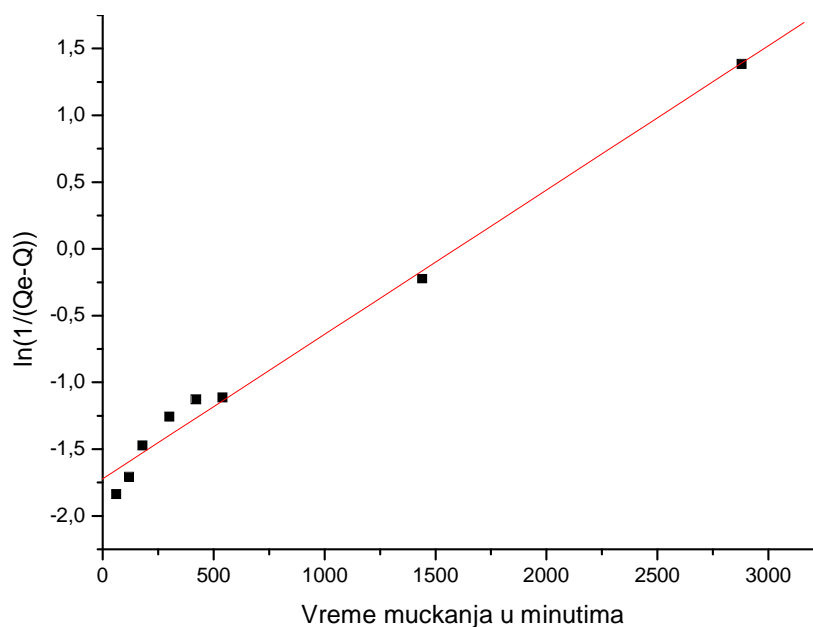
Q_e - količina arsena adsorbovana do ravnotežnog stanja,

Q - količina arsena adsorbovana za vreme t .

Linearna zavisnost $\ln[1/(Q_e-Q)]$ od vremena mućkanja je prikazana na slikama 3 i 4, a u tabeli 1. su date vrednosti korelacionih koeficijenata i konstanti brzine sorpcije, izračunate iz nagiba datih pravih.



Sl. 3. Lagergren-ov odsečak adsorpcije As^{+3} za sorbent TiO_2 sa 20 % Fe



Sl. 4. Lagergren-ov odsečak adsorpcije As^{+5} za sorbent TiO_2 sa 20 % Fe

Tabela 1. Vrednosti koeficijena korelacije (r^2) i konstanti brzina (k) za sorpciju As^{+3} i As^{+5} , izračunatih pomoću Lagergren-ove jednačine

Korišćeni sorbent	As^{+3}		As^{+5}	
	r^2	$k(\text{min}^{-1})$	r^2	$k(\text{min}^{-1})$
TiO_2 sa 20%Fe	0,9883	0,000968	0,9941	0,0011

ZAKLJUČAK

Na osnovu koeficijena korelacije, uočeno je da je kinetika sorpcije arsena prvog reda. Kada analiziramo kinetiku sorpcije arsena, nakon prvih sat vremena od početka sorpcije, sorbovano je preko 60 % As^{+5} i preko 35 % As^{+3} od početne koncentracije As^{+5} i As^{+3} , a nakon 24 h sorbovano je preko 85 % As^{+5} i preko 55 % As^{+3} od početne koncentracije As^{+5} i As^{+3} , kada je i uspostavljena ravnoteža. Upoređujući sorpciju As^{+3} i As^{+5} , uočeno je da je više As^{+5} sorbovano na datom sorbentu TiO_2 sa 20 % Fe, kada poredimo sorpciju za isto vreme (za 1 h i za 24 h).

Brzina sorpcije arsena je analizirana Lagergren-ovim modelom i računanjem konstanti brzine sorpcije arsena, uočeno je da je konstanta brzine sorpcije veća za As^{+5} .

LITERATURA

- [1] V. K. Sharma, M. Sohn, Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, (2009) 743.
- [2] D. D. Pokhrel, T. T. Viraraghavan, Arsenic removal from an aqueous solution by modified *A. niger* biomass: Batch kinetic and isotherm studies (2008) 839.
- [3] M. M. Gronli, M. J. Antal Jr., Y. Y. Schenkel, R. R. Crehay, The science and technology of charcoal production, in: A. V. Bridgwater (Ed.), Fast Pyrolysis of Biomass, A Handbook, vol. 3, CPL Press, 2005, pp. 147.
- [4] C. C. Brunori, C. C. Cremisini, P. P. Massanisso, V. V. Pinto, L. L. Torricelli, Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, *J. Hazard. Mater.* 117 (1) (2005) 55.
- [5] F. S. Zhang, H. H. Itoh, Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system, *Chemosphere* 60 (3) (2005) 319.
- [6] E. E. Diamadopoulos, S. S. Loannidis, G. P. Sakellaropoulos, As(V) removal from aqueous solutions by fly ash, *Water Res.* 27 (12) (1993) 1773.
- [7] K. B. Payne, T. M. Abdel-Fattah, Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength, *J. Environ. Sci. Health Part A* 40 (4) (2005) 723.
- [8] J. T. Mayo, C. C. Yavuz, S. S. Yean, L. L. Cong, H. H. Shipley, W. W. Yu, J. J. Falkner, A. A. Kan, M. M. Tomson, V. L. Colvin, The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, doi:10.1016/j.starn.2006.10.005, in press.
- [9] M. E. Pena, G. P. Korfiatis, M. M. Patel, L. L. Lippincott, X. X. Meng, Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide, *Water Res.* 11 (2005) 2327.

- [10] X. G. Meng, M. M. Dadachov, G. P. Korfiatis, C.C. Christodoulatos, Method of Preparing a Surface-activated Titanium Oxide Product and of Using the Same in Water Treatment Processes, Patent pending, application no. 20030155302, 2003.
- [11] P.K. Dutta, A.K. Ray, V.K. Sharma, F.J. Millero, Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.* 278 (2004) 270.
- [12] H. H. Jezeque, K. H. Chu, Removal of arsenate from aqueous solution by adsorption onto titanium dioxide nanoparticles, *J. Environ. Sci. Health Part A* 41 (2006) 1519.
- [13] K. P. Raven, A. A. Jain, R. H. Loeppert, Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 344.
- [14] Y. Y. Masue, R. H. Loeppert, T. A. Kramer, Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum:iron hydroxides, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 837.
- [15] J. R. Dean, Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (22-29); (65-89).
- [16] T. Urošević, V. Krstić, M. Milivojević, V. Janošević, B. Trumić, S. Marjanović, Sorbent titan-dioksid dopovan gvoždem za sorpciju arsena, *Bakar* 38(2013)1, str. 23-28.

UDK: 66.014/.821(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Hemija

**PRIMENA TIOCIJANATNIH KOMPLEKSA GVOŽĐA (III)
ZA SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE
UKUPNOG GVOŽĐA U VODI**

**APPLICATION OF IRON (III) THIOCYANATE COMPLEXES
IN SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF
TOTAL IRON IN WATER**

Stefan Đordiević¹, Vesna Krstić¹, Suzana Stanković¹, Jelena Petrović¹,
Tamara Urošević¹, Marija Milivojević¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

Gvožđe (III) reaguje sa tiocijanatnim jonima u kiseloj sredini dajući crvene vodorastvorne komplekse. Cilj ovog rada je da prikaže uticaj koncentracije tiocijanatnih jona na intezitet boje tiocijanatnog kompleksa gvožđa (III), da se utvrdi optimalna koncentracija tiocijanatnih jona pri kojoj je kompleks najstabilniji, kao i da se proveri mogućnost primene ovog kompleksa za kvantitativno određivanje gvožđa u vodama. Za snimanje spektara i kalibracione krive korišćen je dvoznačni UV-VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25, a snimanje je vršeno u kiveti dužine optičkog puta od 4 cm. Pri različitim koncentracijama tiocijanata, a pri istoj koncentraciji gvožđa (III) nastaju kompleksi sa različitim koordinacionim brojem koji imaju maksimum apsorpcije na različitim talasnim dužinama. Kompleksi gvožđa (III) sa tiocijanatima su nestabilni i vremenom njihov intezitet boje opada, ili se pri visokim koncentracijama tiocijanata stvara zamućenje koje potiče od izdvajanja elementarnog sumpora. Optimalna koncentracija tiocijanata pri kojoj je kompleks najstabilniji u toku vremena iznosi 0,1 mol/dm³. Kinetika razgradnje kompleksa nije ista pri svim koncentracijama tiocijanata, i teško je utvrditi o kom redu reakcije se radi. Snimanjem kalibracione krive dobijen je zadovoljavajući koeficijent korelacije, a upoređivanjem rezultata analize realnih uzoraka sa drugim metodama dobijeno je dobro slaganje, tako da je metoda primenljiva za kvantitativno određivanje gvožđa u vodama.

Ključne reči: gvožđe, tiocijanat, kompleks, spektrofotometrija

Abstract

In the acid solution, iron (III)-ions react with thiocyanate ions giving the red water soluble complexes. The aim of this paper is to present the effect of thiocyanate concentration on color intensity of the complex to determine optimal concentration of thiocyanate at which the complex is the most stable, as well as to assess the possibility of application of this complex for quantitative determination of iron in water. Double beam UV-VIS spectrophotometer Perkin Elmer Lambda 25 was used to record spectra and calibration curve. Measurement was carried out in a square cell with an optical path length of 40 mm. At different thiocyanate concentrations, but the same concentration of iron (III), complex compounds with different coordination number were formed and had their absorption maximum at different

wavelengths. Iron (III)-thiocyanate complexes are unstable and their color intensity decreases with time, or at high thiocyanate concentrations generate blur originating from the elemental sulfur formation. Optimal thiocyanate concentration at which the complex is the most stable along the time is 0.1 mol/dm^3 . Degradation kinetics is not the same at all concentration levels, and it is difficult to distinguish which reaction order is in case. Satisfactory correlation coefficient was achieved for calibration curve, and comparing the results of analysis for real samples with other techniques, the good correlation was achieved, so that the method is applicable for quantitative determination of iron in water.

Keywords: iron, thiocyanate, complex, spectrophotometry

UVOD

Gvožđe (III) reaguje sa tiocijanatnim jonima u kiseloj sredini dajući crvene vodorastvorne komplekse. Ova reakcija je široko upotrebljavana za uobičajeno spektrofotometrijsko određivanje gvožđa. Ipak, intezitet boje kompleksa je nestabilan i smanjuje se tokom vremena. Neki istraživači imaju mišljenje da je uzrok slabljenja inteziteta boje reakcija redukcije gvožđe (III)-jona tiocijanatnim jonom uz stvaranje gvožđe (II)-jona i tiocijanatogena [1].

Zbog nestabilnosti tiocijanatnog kompleksa gvožđa (III) treba obratiti pažnju na vremenski period koji protekne od trenutka razvijanja boje do snimanja rastvora na spektrofotometru. Zato je u ovom radu proučavana stabilnost kompleksa u toku vremena pri različitim koncentracijama tiocijanata, kako bi se odredili optimalni uslovi za snimanje kalibracione krive za određivanje gvožđa.

Različiti autori navode različite vrednosti konstanti stabilnosti tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) [2,3,4,5]. Takođe, ne postoji usaglašenost od kog kompleksa potiče crvena boja rastvora [5]. U tabeli 1 prikazani su logaritmi konstanti stabilnosti kompleksa koje su objavili neki istraživači.

Tabela 1. Logaritmi konstanti stabilnosti tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) objavljeni od strane nekih autora [2,3,4,5]

kompleks	Logaritam konstante stabilnosti ($\log K_{sn}$)			
	t=25 °C, $\mu=1$ [2]	t=25 °C, $\mu=1,28$ [3]	t=25 °C, $\mu=?$ [4]	t=18 °C $\mu=0,56/0,65$ [5]
$K_{s1}[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	2,1	2,06	3,02	2,16/2,12
$K_{s2}[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$	3,2	3,35	5,30	1,2/1,0
$K_{s3}[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$	5,0	-	-	-
$K_{s4}[\text{Fe}(\text{SCN})_4]$	6,3	-	5,52	-
$K_{s5}[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$	6,2	-	6,20	-
$K_{s6}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	6,1	-	6,10	-

t - temperatura merenja

μ - jonska jačina merenog rastvora

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 1, i pored toga što slaganje između konstanti stabilnosti nije zadovoljavajuće pošto su snimane na različitim

temperaturama i pri različitim jonskim jačinama, sigurno je da ne postoji koncentracija tiocijanatnih jona pri kojoj se obrazuje samo jedan kompleks, jer su konstante stabilnosti veoma bliske, tako da uvek postoji smeša kompleksa. Zbog toga je jako teško tačno odrediti vrednosti ovih konstanti. Koji će od ovih kompleksa dominirati, zavisi od koncentracije tiocijanatnih jona. Postoji mogućnost da se molски udeli pojedinih kompleksa izračunaju pomoću jednačine (1):

$$\alpha_n = \frac{\beta_n [\text{SCN}^-]^n}{1 + \beta_1 [\text{SCN}^-] + \beta_2 [\text{SCN}^-]^2 + \beta_3 [\text{SCN}^-]^3 + \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 + \beta_5 [\text{SCN}^-]^5 + \beta_6 [\text{SCN}^-]^6} \quad (1)$$

gde je:

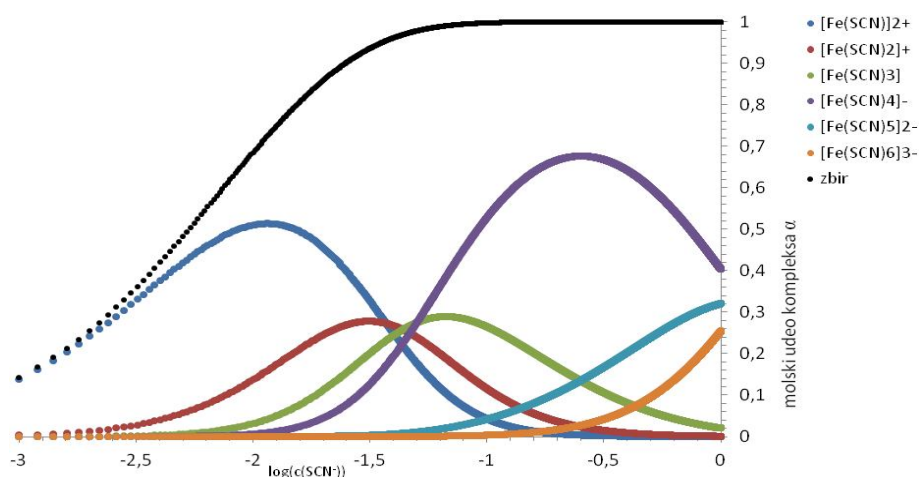
α_n – molски udeo n-tog kompleksa u rastvoru,

β_n – proizvod konstanti stabilnosti od prvog do n-tog kompleksa

npr. $\beta_3 = K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot K_{s3}$,

$[\text{SCN}^-]$ - molarna koncentracija tiocijanatnih jona.

Na osnovu vrednosti konstanti stabilnosti koje su objavili *Smith et al* [2] i jednačine (1), u programu Microsoft Exel konstruisan je dijagram zavisnosti udela pojedinih kompleksa od logaritma molarne koncentracije tiocijanata (slika 1).



Sl. 1. Zavisnost udela pojedinih kompleksa od logaritma molarne koncentracije tiocijanata

Sa slike 1 se vidi da uvek postoji smeša kompleksa u rastvoru, nezavisno kolika je koncentracija tiocijanata. Tek pri koncentraciji tiocijanata od oko $0,06 \text{ mol/dm}^3$ ($\log(c)=1,2$) sav tiocijanat biva vezan u kompleks, što se vidi na osnovu linije zbira udela svih kompleksa u rastvoru koja se asimptotski približavanja jedinici na toj vrednosti.

Cilj ovog rada je da prikaže uticaj koncentracije tiocijanatnih jona na intezitet boje tiocijanatnog kompleksa gvožđa(III), da se utvrdi optimalna koncentracija tiocijanatnih jona pri kojoj je kompleks najstabilniji, kao i da se proverí mogućnost primene ovog kompleksa za kvantitativno određivanje gvožđa u vodama.

MATERIJAL I METODE RADA

Hemikalije, rastvori i oprema

1. Osnovni rastvor gvožđa koncentracije 1 g/dm^3 je pripremljen odmeravanjem $3,5107 \text{ g}$ amonijum - gvožđe (II) - sulfata heksahidrata $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na analitičkoj vagi, odmerena so je prenetá u čášu od 400 cm^3 visoke forme i rastvorena sa 200 cm^3 dejonizovane vode. U čášu je dodato i 5 cm^3 koncentrovane sumporne kiseline i 3 cm^3 koncentrovane azotne kiseline i vršeno je zagrevanje na peščanom kupatilu dok se nisu odstranili azotovi oksidi. Rastvor je ohlađen, prenet u normalni sud od $500,00 \text{ cm}^3$ i dopunjen dejonizovanim vodom do oznake. Ovaj rastvor je standardizovan titracijom sa standardnim rastvorom kalijum dihromata nakon što je predhodno Fe^{3+} redukovano aluminijumom u prahu do Fe^{2+} .
2. Radni rastvori gvožđa koncentracija $0,1$; $0,01$; i $0,001 \text{ g/dm}^3$ pripremani su razblaživanjem osnovnog rastvora (1).
3. Rastvor gvožđa molarne koncentracije $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.
4. Rastvor kalijum-tiocijanata 20% . Odmereno je na tehničkoj vagi 100 g kalijum-tiocijanata, so je rastvorena u dejonizovanoj vodi, rastvor je prenešen u normalni sud od 500 cm^3 i dopunjen do oznake. Ovaj rastvor ima približnu molarnu koncentraciju od 2 mol/dm^3 .
5. Rastvor vodonik-peroksida 3% . U normalni sud od 500 cm^3 odmereno je trbušastom pipetom 50 cm^3 30% rastvora vodonik-peroksida i normalni sud je dopunjen dejonizovanim vodom do oznake.
6. Hlorovodonična kiselina $1:1$.

Za snimanje spektara i kalibracione krive korišćen je dvoznačni UV-VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25. Dvoznačni spektrofotometar kompenzuje varijacije pri merenju, tako da se dobijaju reproduktivniji rezultati [6].

Ispitivanje stabilnosti tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III)

Za ispitivanje stabilnosti tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) rastvori su pripremani u normalnim sudovima od 100 cm^3 dodavanjem $10\text{ cm}^3 1\cdot 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$ rastvora Fe^{3+} , 2 cm^3 1:1 hlorovodonične kiseline, 3 cm^3 3 % rastvora vodonik peroksida i različite zapremine 20 % (2 mol/dm^3) rastvora kalijum tiocijanata tako da koncentracija tiocijanata bude 0,001; 0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 i 1 mol/dm^3 (ukupno 10 rastvora). Slepa proba je pripremljena dodavanjem svih reagenasa osim tiocijanata.

Spektri su snimani u kivetu dužine optičkog puta 4 cm, u opsegu talasnih dužina od 190 do 1100 nm, ali je zbog preglednosti na slikama 2-11 prikazan opseg od 300 do 700 nm. Za praćenje kinetike razgradnje kompleksa spektri su snimani u trenutku razvijanja boje (odmah nakon dodavanja rastvora tiocijanata) i nakon određenog vremenskog perioda (3 h i 20 min; 7 h i 0 min; 17 h i 15 min; 24 h i 25 min). Ovi eksperimenti su imali za cilj da se utvrdi optimalna koncentracija tiocijanata pri kojoj je boja najstabilnija i koja se može primeniti za snimanje kalibracione krive.

Snimanje kalibracione krive i realnih uzoraka

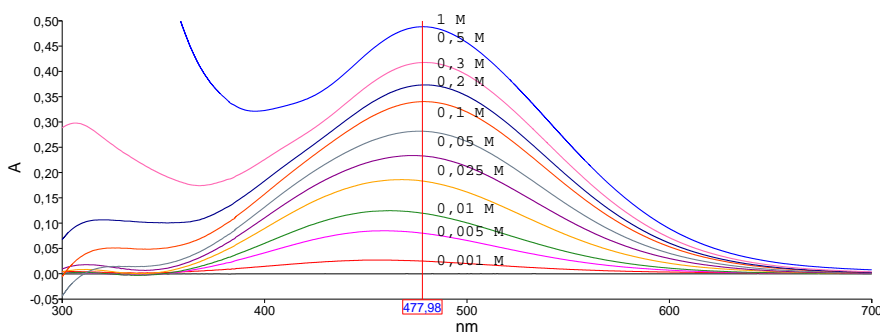
Rastvori su pripremani u normalnim sudovima od 100 cm^3 . Za pripremanje standardnih rastvora pomoću trbušastih pipeta odmerene su različite zapremine radnih rastvora gvožđa koncentracije 0,01 i $0,001\text{ g/dm}^3$ tako da je napravljena serija standardnih rastvora koncentracija 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 i 1 mg/dm^3 . Dodato je i 2 cm^3 hlorovodonične kiseline, 3 cm^3 3 % rastvora vodonik-peroksida i neposredno pre snimanja 5 cm^3 20 % rastvora kalijum-tiocijanata (prethodno je utvrđeno da je to optimalna koncentracija tiocijanata). Normalni sud je dopunjen do oznake dejonizovanom vodom i odmah snimljen u kivetu od 4 cm na talasnoj dužini od 469 nm (maksimum apsorpcije).

Za pripremanje realnih uzoraka za snimanje umesto standardnog rastvora gvožđa dodaje se alikvot uzorka vode, a svi ostali reagensi se dodaju u istim količinama. U slepu probu je dodato samo 2 cm^3 hlorovodonične kiseline, 3 cm^3 3 % rastvora vodonik-peroksida i 5 cm^3 20 % rastvora kalijum-tiocijanata i normalni sud je dopunjen do oznake.

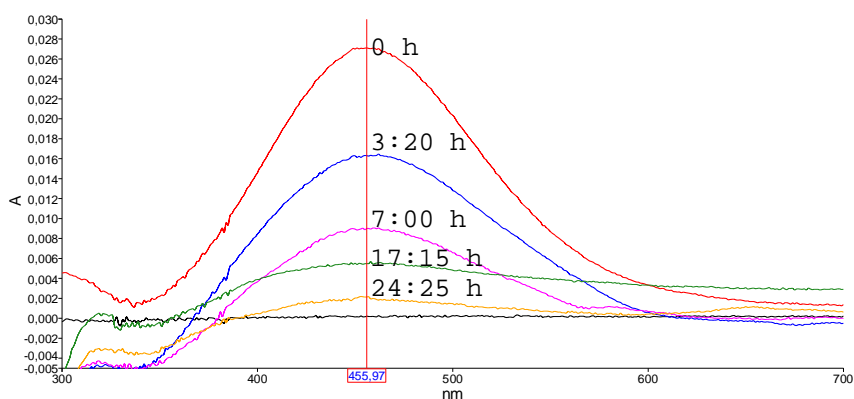
REZULTATI I DISKUSIJA

Stabilnost tiocijanatnih kompleksa gvožđa(III)

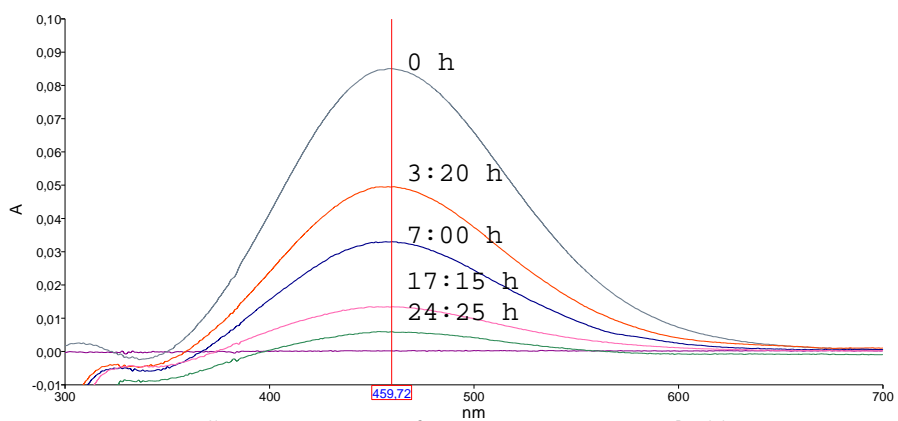
Na slici 2 su prikazani spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa(III) pri koncentraciji gvožđa od $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i različitim koncentracijama tiocijanata u trenutku razvijanja boje. Na osnovu snimljenih spektara vidi se da maksimum apsorpcije nije uvek isti za različite koncentracije tiocijanata, a pri istoj koncentraciji Fe^{3+} jona. Pri koncentraciji tiocijanata od 1 mol/dm^3 talasna dužina na maksimumu apsorpcije je 478 nm . Pri nižim koncentracijama tiocijanata maksimum apsorpcije se pomera ka manjim talasnim dužinama. Kao što je prikazano na slici 1, pri različitim koncentracijama tiocijanata dominiraju različiti kompleksi, pa se na osnovu slike 2 može zaključiti da svi kompleksi ne apsorbuju identičan deo spektra.



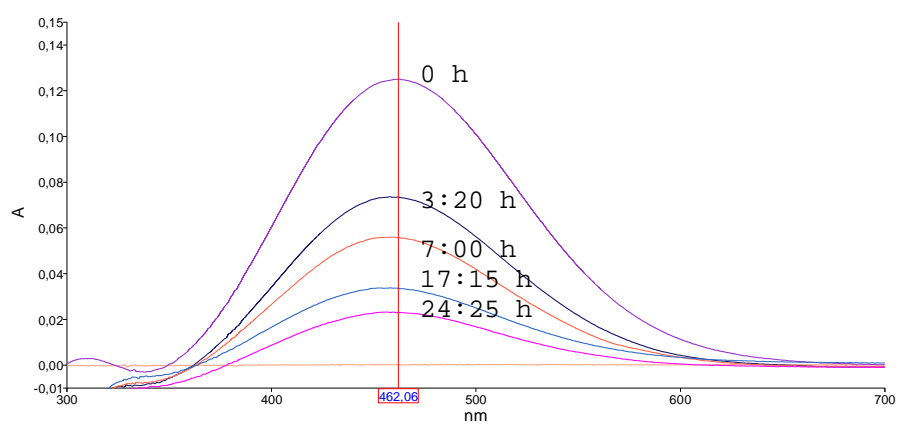
Sl. 2. Spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) pri koncentraciji gvožđa od $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i različitim koncentracijama tiocijanata u trenutku razvijanja boje



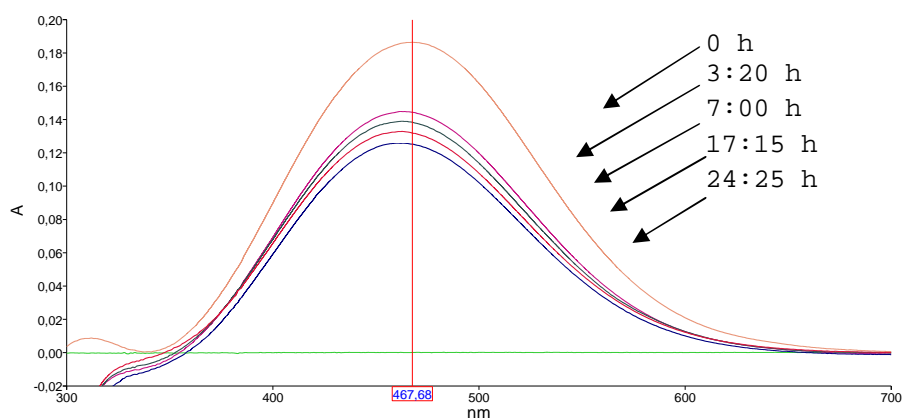
Sl. 3. Spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) snimani u različitim vremenskim intervalima pri $c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i pri početnoj $c(\text{SCN}^-)=0,001 \text{ mol/dm}^3$



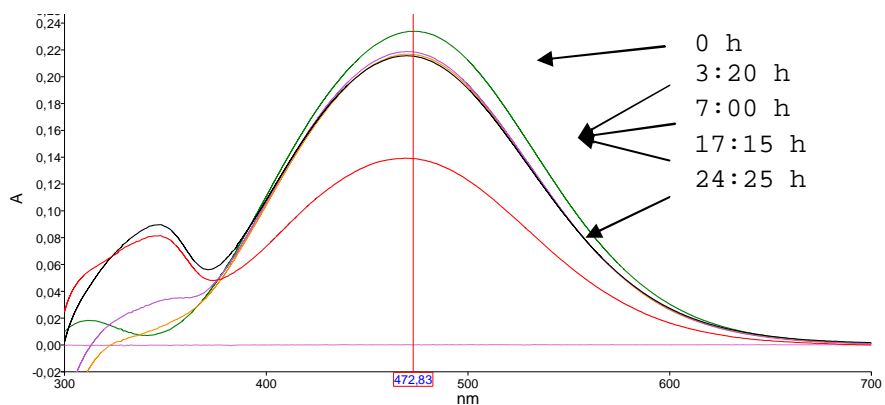
Sl. 4. Spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) snimani u različitim vremenskim intervalima pri $c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i početnoj $c(\text{SCN}^-)=0,005 \text{ mol/dm}^3$



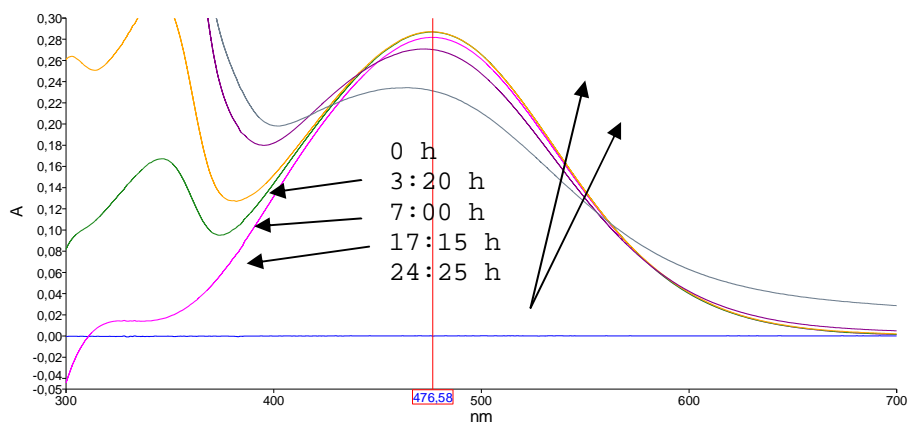
Sl. 5. Spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) snimani u različitim vremenskim intervalima pri $c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i početnoj $c(\text{SCN}^-)=0,01 \text{ mol/dm}^3$



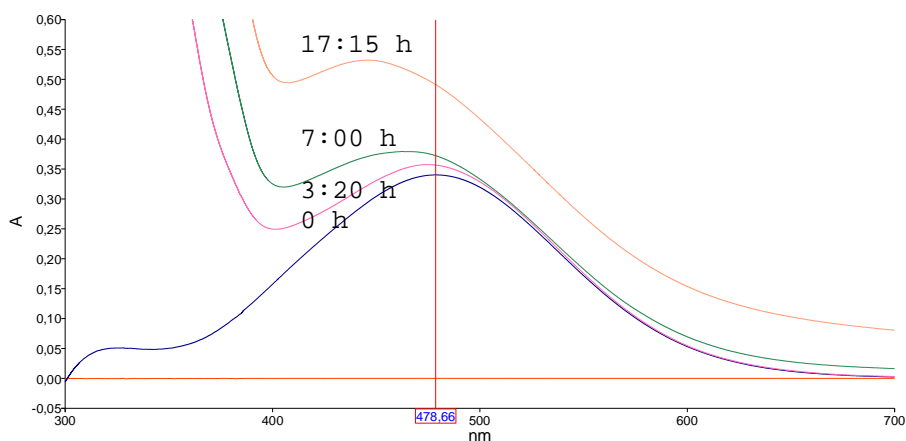
Sl. 6. Spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) snimani u različitim vremenskim intervalima pri $c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i početnoj $c(\text{SCN}^-)=0,025 \text{ mol/dm}^3$



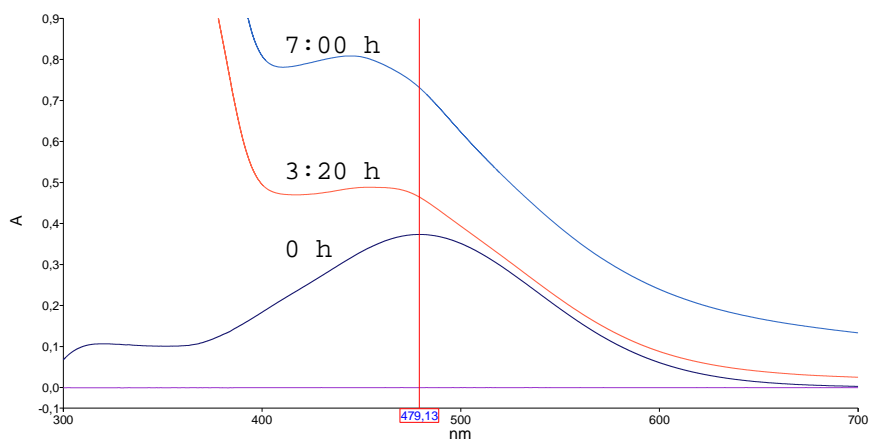
Sl. 7. Spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) snimani u različitim vremenskim intervalima pri $c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i početnoj $c(\text{SCN}^-)=0,05 \text{ mol/dm}^3$



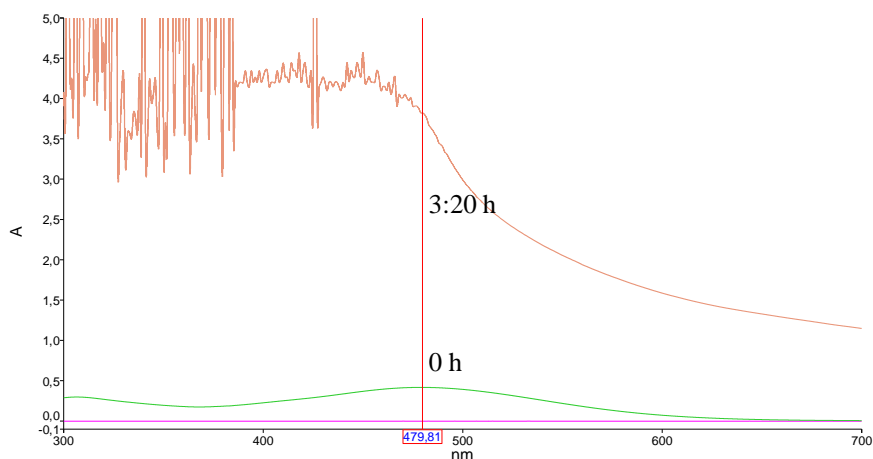
Sl. 8. Spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) snimani u različitim vremenskim intervalima pri $c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i početnoj $c(\text{SCN}^-)=0,1 \text{ mol/dm}^3$



Sl. 9. Spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) snimani u različitim vremenskim intervalima pri $c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i početnoj $c(\text{SCN}^-)=0,2 \text{ mol/dm}^3$



Sl. 10. Spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) snimani u različitim vremenskim intervalima pri $c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i početnoj $c(\text{SCN}^-)=0,3 \text{ mol/dm}^3$



Sl. 11. Spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) snimani u različitim vremenskim intervalima pri $c(\text{Fe}^{3+})=1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i početnoj $c(\text{SCN}^-)=0,5 \text{ mol/dm}^3$

Na slikama 3-11 su prikazani spektri tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) snimani u različitim vremenskim intervalima pri konstantnoj koncentraciji gvožđa (III) i različitim početnim koncentracijama tiocijanata. Svrha ovih rezultata je da prikažu pri kojoj koncentraciji tiocijanata je boja kompleksa najstabilnija. Na osnovu priloženih grafika zaključuje se da je boja najstabilnija pri početnoj koncentraciji tiocijanata od $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (slika 8). Teško je izvesti pravilo kako kinetika razgradnje tiocijanatnih kompleksa (stabilnost boje) zavisi

od koncentracije tiocijanata, s obzirom da pri mnogim koncentracijama nije moguće naći neku korelaciju između apsorbanci na maksimumima apsorpcije i vremena protoklog od razvijanja boje. Pri koncentraciji tiocijanata većoj od 0,2 mol/dm³ (slike 9, 10 i 11) apsorbancia tokom vremena raste, što nije rezultat nastajanja kompleksa, već dolazi do zamućenja rastvora zbog izdvajanja sumpora.

Kinetika razgradnje tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III)

Za razgradnju tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) pri koncentraciji tiocijanata od 0,005 i 0,01 mol/dm³ moguće je naći matematičku korelaciju između apsorbanci na maksimumu apsorpcionih krivi i vremena koje je proteklo od razvijanja boje. Apsorbancia je veličina koja je direktno proporcionalna koncentraciji kompleksa i intezitetu boje kompleksa [7], pa je u jednačinama hemijske kinetike uvrštena umesto koncentracije supstance koja ulazi u hemijsku reakciju.

Kinetiku razgradnje tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) pri koncentraciji tiocijanata od 0,005 mol/dm³ aproksimativno opisuje jednačina reakcije prvog reda [8]:

$$A = A_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

gde je:

- A – apsorbancia nakon određenog vremenskog perioda,
- A₀ – početna apsorbancia (apsorbancia neposredno nakon razvijanja boje),
- k – konstanta brzine reakcije prvog reda,
- t – vreme proteklo od početka reakcije.

Tačke na slici 12 su fitovane eksponencijalnom funkcijom (1) u programu Origin i izračunati su parametri funkcije. Konstanta brzine reakcije prvog reda je 0,1287, poluvreme reakcije je 5 časova i 23 minuta, početna apsorbancia je 0,0825 a koeficijent korelacije je R²=0,9824.

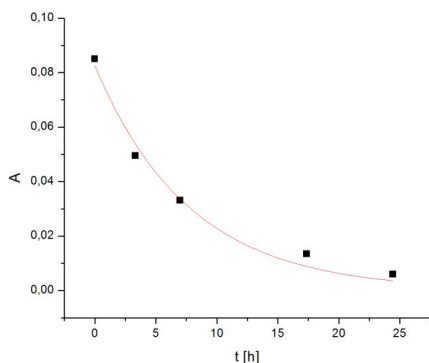
Kinetiku razgradnje tiocijanatnih kompleksa gvožđa(III) pri koncentraciji tiocijanata od 0,01 mol/dm³ aproksimativno opisuje jednačina reakcije drugog reda [8]:

$$A = \frac{1}{\frac{1}{A_0} + kt} \quad (2)$$

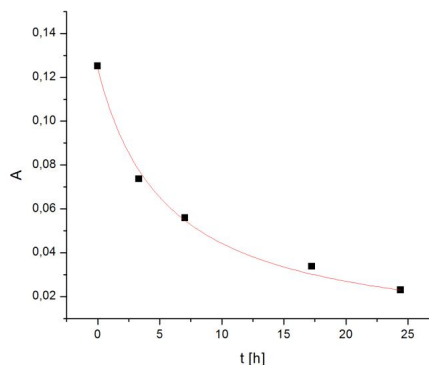
gde je:

- A – apsorbancia nakon određenog vremenskog perioda,
- A₀ – početna apsorbancia (apsorbancia neposredno nakon razvijanja boje),
- k – konstanta brzine reakcije drugog reda,
- t – vreme proteklo od početka reakcije.

Tačke na slici 13 su fitovane racionalnom funkcijom (2) u programu Origin i izračunati su parametri funkcije. Konstanta brzine reakcije drugog reda je 1,4537, poluvreme reakcije je 5 časova i 32 minuta, početna apsorbancija je 0,1240, a koeficijent korelacije je $R^2=0,9938$.



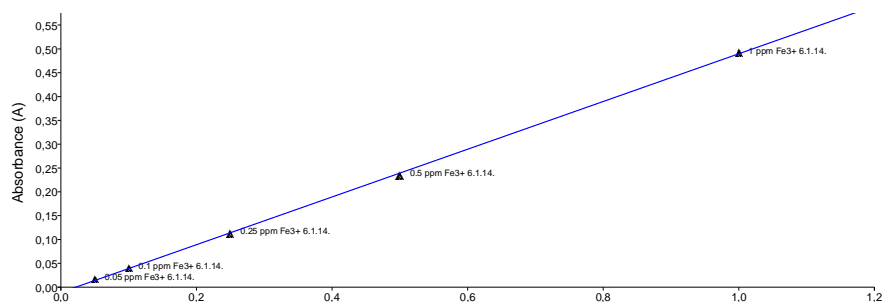
Sl. 12. Kinetika razgradnje tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) pri $0,005 \text{ mol/dm}^3 \text{ SCN}^-$ i $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{3+}$



Sl. 13. Kinetika razgradnje tiocijanatnih kompleksa gvožđa (III) pri $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ SCN}^-$ i $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{3+}$

Kalibraciona kriva za određivanje ukupnog gvožđa

Konstruisana je kalibraciona kriva za određivanje ukupnog gvožđa u vodi (slika 14). Koncentracije gvožđa u standardnim rastvorima za snimanje kalibracione krive su bili 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; i 1; $\text{mg/dm}^3 \text{ Fe}$. Nagib krive je 0,5009, odsečak je -0,010924, a koeficijent korelacije je 0,999862. Analitičar može u skladu sa prirodom analita da konstruiše kalibracionu krivu u različitim opsezima koncentracija i da razblažuje ili koncentruje uzorak. Metoda se može primeniti i za određivanje manjih koncentracija gvožđa u čvrstim uzorcima tako što se uzorak najpre rastvori, gvožđe se odvoji u obliku hidroksida i rastvori hloro-vodoničnom kiselinom, pa se od tog rastvora uzima određen alikvot za analizu.



Sl. 14. Kalibraciona kriva za određivanje ukupnog gvožđa u vodama

Poređenje rezultata sa drugim metodama

Snimljena su tri realna uzorka: voda iz jezera Robule kod Oštrelja, voda iz Borske reke nizvodno od sela Slatina i voda iz Borskog jezera na tri različita instrumenta: Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 (na kome je razvijena ova metoda), spektrofotometar HACH LANGE DR 3900 i atomsko apsorpcioni spektrofotometar Perkin Elmer 403 – plamena tehnika. Rezultati su prikazani na tabeli 2. Na osnovu vrednosti relativne standardne devijacije može se zaključiti da je slaganje rezultata ovih tri metoda zadovoljavajuće.

Tabela 2. Uporedni prikaz rezultata analize gvožđa u realnim uzorcima pomoću tri metode

Uzorak	Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25	Spektrofotometar HACH LANGE DR 3900	AAS Perkin Elmer 403	RSD (%)
Jezero Robule (mg/dm ³ Fe)	15,11	14,9	14	4.02
Borska reka (mg/dm ³ Fe)	82,27	94,0	87	6.72
Borsko jezero (mg/dm ³ Fe)	0,10	0,08	<0,25	-

ZAKLJUČAK

Pri različitim koncentracijama tiocijanata, a pri istoj koncentraciji gvožđa (III) nastaju kompleksi sa različitim koordinacionim brojem koji imaju maksimum apsorpcije na različitim talasnim dužinama. Kompleks gvožđa (III) sa tiocijanatima je nestabilan i vremenom intezitet boje kompleksa opada, ili se pri visokim koncentracijama tiocijanata stvara zamućenje koje potiče od izdvajanja elementarnog sumpora. Optimalna koncentracija tiocijanata pri kojoj je kompleks najstabilniji u toku vremena iznosi 0,1 mol/dm³. Ova koncentracija je takođe navedena kao optimalna koncentracija u praktikumu za analitičku hemiju okoline [9]. Kinetika razgradnje kompleksa nije ista pri svim koncentracijama tiocijanata, i teško je utvrditi o kom tipu reakcije se radi. Snimanjem kalibracione krive dobijen je zadovoljavajući koeficijent korelacije, a upoređivanjem rezultata analize realnih uzoraka sa drugim metodama dobijeno je dobro slaganje, tako da je metoda primenljiva za kvantitativno određivanje gvožđa vodama.

LITERATURA

- [1] K. Hayashi, Y. Sasaki, S. Tagashira, Y. Soma, T. Ichinose, H. Akiyama, A Sensitive Spectrophotometric Determination of Iron(III) with Amines and Thiocyanate, *Analytical Sciences* 2 (1986) str. 457.
- [2] R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants, Volume 4: Inorganic Complexes*, Springer Science+Business Media, New York 1976., Str. 31.
- [3] K. B. Yatsmirski, V. P. Vasilev, *Instability Constants of Complex Compounds*, PERGAMON PRESS, Oxford 1960., str. 131.
- [4] B. Filho, Leaching of gold in thiocyanate solutions - part 2: redox processes in iron(III)-thiocyanate solutions trasactions – institution of mining and metallurgy. section C. Mineral processing and extractive metallurgy, London, GB, vol. 103, May 1994., str. 111-116.
- [5] D. D. Perrin, The Ion (CNS)₂⁺. Its Association Constant and Absorption Spectrum *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (15) (1958), str. 3852–3856.
- [6] M. Todorović, P. Đurđević, V. Antonijević, *Optičke metode instrumentalne analize*, Beograd: Hemijski fakultet, 1993.
- [7] J. Kenkel, *Analytical Chemistry for Technicians Third Edition*, CRC Press LLC, 2003., str.193-196.
- [8] D. W. Rogers, *Concise physical chemistry*, John Wiley & Sons, 2011., str. 144-148.
- [9] B. Abramović, V. Anderluh, *Praktikum za analitičku hemiju okoline*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet - Institut za hemiju, Novi Sad, 2002.
- [10] Lj. Todorović, J. Petrović, Spektrofotometrijsko određivanje gvožđa u elektrolitu bakra i proizvodima regeneracije elektrolita, *Bakar* 35(2010)1, str. 41-48.

UDK: 543.068.07(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Hemija

**KONTROLNE KARTE U LABORATORIJSKIM USLOVIMA
PRIMENJENE NA ELEMETARNI ANALIZATOR, CHNS**

**CONTROL CHARTS IN THE LABORATORY CONDITIONS
APPLIED TO THE ELEMENTAL ANALYZER, CHNS**

Vesna Krstić¹, Marija Milivojević¹, Tamara Urošević¹, Zorica Petrović¹,
Lidija Gomidželović¹, Stefan Đorđievski¹, Suzana Stanković¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

Kontrolne karte služe kao sredstvo za razdvajanje kontrolisanih i nekontrolisanih varijacija koje odgovaraju opštim i posebnim uzrocima. Pomoću kontrolnih karata utvrđuju se povećane varijacije na osnovu opštih uzroka uz istovremeno ukazivanje na posebne uzroke varijacije. Opšti uzroci varijacija su zasnovani na slučajnim uzrocima koji se ne mogu identifikovati, pa se ova vrsta varijacija ni ne može izbeći. Posebne varijacije, sadrži varijacije čiji se uzroci mogu precizno otkriti i eliminisati. Kontrolne karte aritmetičke sredine jeste potreban, ali ne i dovoljan uslov za uspešnu kontrolu rada elementarnog analizatora. Iz tog razloga je potrbno paralelno sa kontrolnom kartom aritmetičke sredine rezultata (X karte) koristiti i aritmetička sredina opsega (R karte). Kontrolne karte elementarnog analizatora pokazale su se adekvatne za kontrolu rada aparata.

Ključne reči: X i R kontrolne karte, elementarni analizator, kontrola kvaliteta

Abstract

Control charts are used as a means of separation the controlled and uncontrolled variations that correspond to the general and specific causes. Using control charts are determined on the basis of increased variation general causes at the same time pointing to the special causes of variation. Common causes of variation are based on random causes that cannot be identified, so this type of variation can never be avoided. Specific variations, contain variations whose causes can be accurately detected and eliminated. Control charts of the mean are necessary but not sufficient condition for successful control the labor elemental analyzer. Due to this reason, it is necessary to use in parallel with control charts of the arithmetic mean results (X maps) also the arithmetic mean of the range (R maps). Control charts of elemental analyzer showed to be adequateones to control the operation of apparatus.

Keywords: X and R control charts, elemental analyzer, quality control

UVOD

Analiza elemenata je proces gde se analizira uzorak nekog materijala (npr. zemljišta, otpadnih ili pijaćom vodom, telesne tečnosti, minerala, ugljeva, hemijskih jedinjenja) za elementarni i ponekad izotopski sastav. Elementarna analiza može biti kvalitativna (određivanje prisutnih elementa) i kvantitativna (određivanje količine prisutnog elementa). Analiza elemenata spada u domen analitičke hemije, seta instrumenata koji su uključeni u elementarnu analizu našeg sveta.

Elementarna analiza, korišćenjem CHNS analizatora, postiže se analizom sagorevanja uzorka. U elementarnom analizatoru, uzorak se spaljuje u prisustvu kiseonika, dok helijum kao noseći gas prikupljenje proizvode sagorevanja dovodi do detektora. Proizvodi sagorevanja su: ugljen dioksida, voda, sumpor dioksid i azot-monoksid. Rezultat ovih proizvoda sagorevanja može da se koristi za izračunavanje procentnog sastav elementarnog ugljenika, vodonika azota i sumpora nepoznatog uzorka [1,2].

Prvi teorijski radovi i praktični pokušaji primene matematičke statistike i kontrole kvaliteta datiraju još iz 1923. godine, kada je Volter Ševart iz Bell Telephone Laboratories (SAD) dao skicu prve kontrolne karte [3].

Klasična verzija Ševartovih karata je kreirana pod pretpostavkom da se proces merenja može opisati pomoću nezavisnih i jednako distribuiranih slučajnih promenljivih [4].

Za izradu kontrolne karte aritmetičke sredine potrebno je prikupiti podatke iz odgovarajućeg procesa analitičkih merenja. Cilj primene kontrolne karte aritmetičke sredine jeste da se vidi u kom delu posmatrani uzorci odstupaju od gornje, odnosno donje kontrolne granice i samim tim ukazuju na eventualnu grešku prilikom rada aparata čime se kontoliše njegova tačnost. Generalno, na osnovu matematičkih formula moguće je izračunavanje gornje, odnosno donje kontrolne granice čime se dobija vrednost gornje kontrolne granice, centralne linije i donje kontrolne granice.

Kontrolne karte već decenijama imaju značajnu primenu kao metod kontrole kvaliteta rada laboratorijskih uređaja za ispitivanje. Primenom kontrolne karte nastoji se unaprediti kontrolni proces, tako što će se napraviti razlika između kontrolisanih i nekontrolisanih varijacija. Ukoliko proces pokazuje kontrolisanu varijaciju, može se reći da je proizvodni proces pod kontrolom, te da ne postoji potreba za dodatnim unapređenjem procesa. Sa druge strane, proces koji pokazuje nekontrolisanu varijaciju (prelazak iznad gornje ili spuštanje ispod donje kontrolne granice) smatra se nedovoljno stabilnim procesom. Takva varijacija može

dovesti i do dodatnih nepredviđenih varijacija. Da bi se problem prevazišao, neophodno je identifikovati uzroke nekontrolisanih varijacija i ukoliko je moguće, otkloniti ih [5].

Disperzija može ostati ista, ali će se promena odraziti na kontrolnu kartu aritmetičke sredine (X kontrolna karta). Sa druge strane, može se desiti promena u disperziji proizvoda, bez promene u aritmetičkoj sredini. To znači da će aparat i dalje biti podešen tako da se disperzija promeni. Promena ove vrste neće biti detektovana na kontrolnoj karti aritmetičke sredine, već na karti intervala varijacije (disperzije). S obzirom na to da promene u aritmetičkoj sredini ili u intervalu varijacije pokazuju da je proces van kontrole, u istraživanju bi bilo bolje koristiti oba grafikona (X i R kontrolnu kartu), a ne samo kontrolnu kartu aritmetičke sredine.

Osnovni cilj rada je verifikacija procesa kontrole rada elementarnog analizatora za određivanje %C, %H, %N i %S. Kroz navedeni primer jasno je predstavljena primena kontrolne karte aritmetičke sredine rezultata i aritmetičke sredine opsega, čime je potvrđena uspešna mogućnost primene kontrolnih karata na elementarnom analizatoru.

1. REZULTATI I DISKUSIJA

Za izradu kontrolnih karata korišćen je laboratoriski referentni materijal, antracit označen kao ASŠM, koji je periodično analiziran na elementarnom analizatoru, CHNS [6,7].

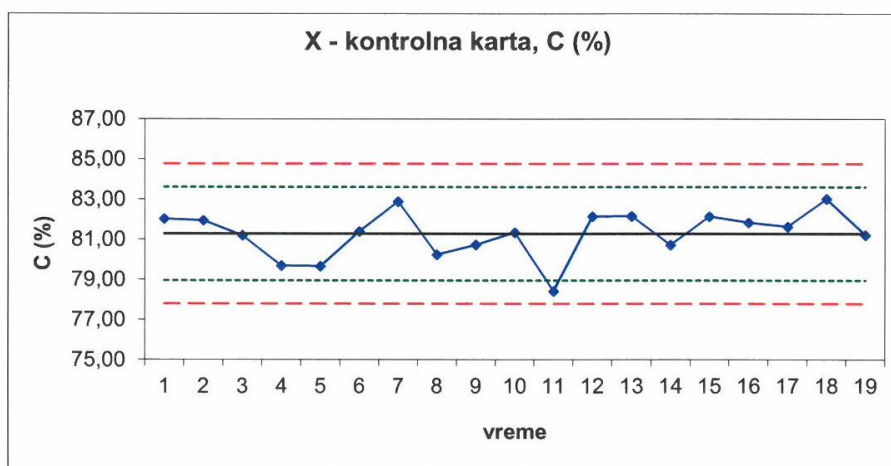
Tip uzoraka	Kontrolna karta	Kontrolne granice	Centralna linija
Antracit, ASŠM	X-kontrolna karta R-kontrolna karta	Statistički Statistički	Aritmetička sredina rezultata Aritmetička sredina opsega

1.1. X – kontrolne karte

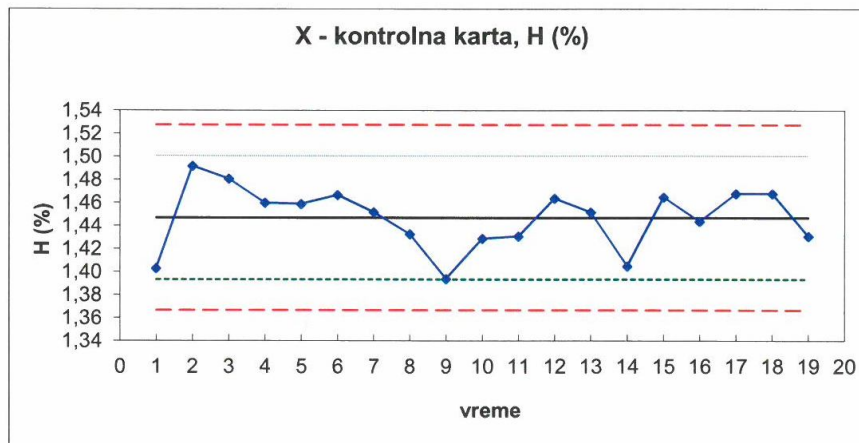
Vrednosti za izradu X - kontrolne karte, za elementarnu analizu antracita ASŠM, prikazan je u tabeli 1, gde su: CL – centralna linija, WL – granica upozorenja, AL – granica akcije.

Tabela 1. Vrednosti za izradu \bar{X} - kontrolne karte, za elementarnu analizu Antracita ASŠM, od 11 i 12/03/2010 (gde su: CL – centralna linija, WL – granica upozorenja, AL – granica akcije).

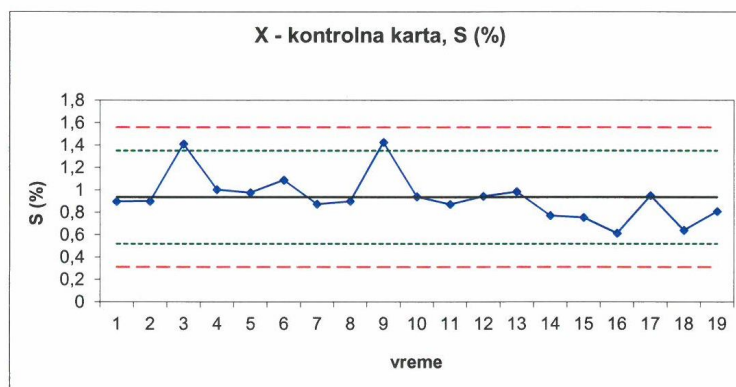
	Antracit (mg)	C (%)	H (%)	S (%)	N (%)
1	50.5	82.02	1.403	0.898	0.76
2	50.5	81.94	1.492	0.900	0.79
3	49.8	81.20	1.481	1.412	0.78
4	49.6	79.69	1.460	1.004	0.75
5	50.5	79.66	1.459	0.976	0.77
6	50.0	81.39	1.467	1.089	0.76
7	49.2	82.89	1.452	0.875	0.78
8	48.9	80.24	1.433	0.899	0.75
9	41.0	80.73	1.394	1.426	0.70
10	42.0	81.34	1.429	0.940	0.75
11	53.3	78.42	1.431	0.872	0.74
12	56.7	82.15	1.464	0.944	0.79
13	43.6	82.16	1.452	0.985	0.81
14	50.6	80.72	1.405	0.772	0.00*
15	52.7	82.14	1.465	0.755	28.74*
16	56.8	81.84	1.444	0.614	15.70*
17	55.8	81.63	1.468	0.951	48.36*
18	50.7	83.02	1.468	0.640	46.39*
19	50.7	81.22	1.431	0.809	0.00*
\bar{X}		81.2841	1.447	0.9348	0.7638
s		1.1635	0.0268	0.2079	0.0279
<p>C (%) CL* = 81.28 WL* = CL ± 2s = 81.28 ± 2.327 → [78.95; 83.61] (%) AL* = CL ± 3s = 81.28 ± 3.491 → [77.79; 84.77] (%)</p> <p>H (%) CL = 1.447 WL = CL ± 2s = 1.447 ± 0.054 → [1.393; 1.501] (%) AL = CL ± 3s = 1.447 ± 0.080 → [1.366; 1.528] (%)</p> <p>S (%) CL = 0.935 WL = CL ± 2s = 0.935 ± 0.416 → [0.519; 1.351] (%) AL = CL ± 3s = 0.935 ± 0.624 → [0.311; 1.559] (%)</p> <p>N (%) CL = 0.764 WL = CL ± 2s = 0.764 ± 0.056 → [0.708; 0.820] (%) AL = CL ± 3s = 0.764 ± 0.084 → [0.680; 0.848] (%)</p>					



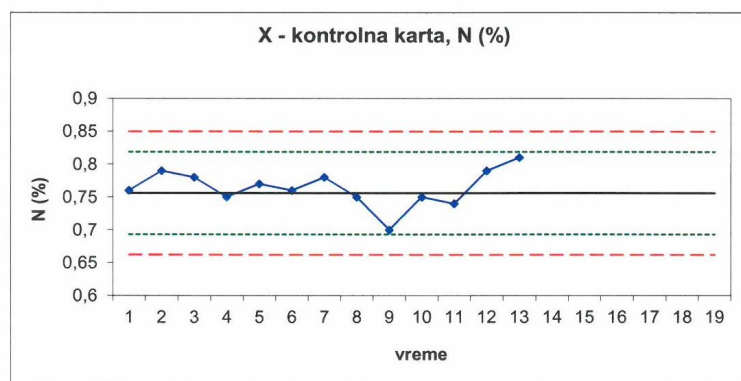
a)



b)



c)



d)

SI. 1. X - kontrolne karte za praćenje % osnovnih elementarne analize Antracita ASŠM:
a) C (%), b) H (%), c) S (%) i d) N (%)

X – kontrolna karta je izrađena tako što je aritmetička sredina svih merenja uzeta za centralnu liniju (CL), što se vidi iz tabele 1. Rezultati svakog elementa su dati u zasebnim kontrolnim kartama, slika 1. Standardna devijacija svih merenja je korišćena za izračunavanje kontrolnih granica. Kontrolne granice su označeno isprekidanim linijama na svakoj kontrolnoj karti. Unutrašnje isprekidane linije predstavljaju granicu upozorenja, dok spoljašnje isprekidane linije predstavljaju granicu akcije [8].

1.2. R – kontrolna karta

Vrednosti za izradu R - kontrolnih karata, korišćenjem elementarnog analizatora, za analizu antracita ASŠM, dat je u tabeli 2.

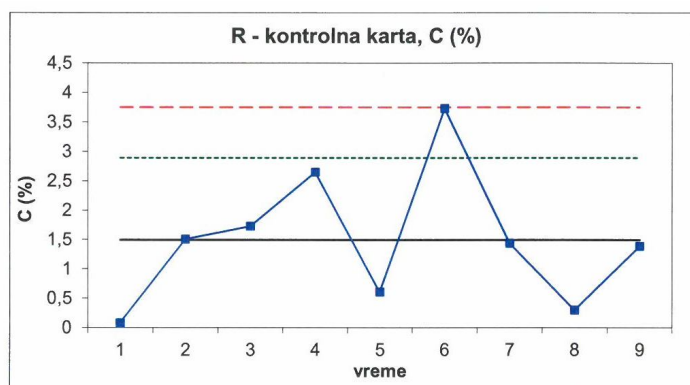
Tabela 2. Vrednosti za izradu R - kontrolnih karata, korišćenjem elementarnog analizatora, za analizu Antracita ASŠM, u periodu od 11 i 12/03/2010.

	Ant. (mg)	C (%)	Razlika	H (%)	Razlika	S (%)	Razlika	N (%)	Razlika
1	50.5	82.02	0.08	1.403	0.089	0.898	0.002	0.76	0.03
2	50.5	81.94		1.492		0.900		0.79	
3	49.8	81.20	1.51	1.481	0.021	1.412	0.408	0.78	0.03
4	49.6	79.69		1.460		1.004		0.75	
5	50.5	79.66	1.73	1.459	0.008	0.976	0.113	0.77	0.01
6	50.0	81.39		1.467		1.089		0.76	
7	49.2	82.89	2.65	1.452	0.019	0.875	0.024	0.78	0.03
8	48.9	80.24		1.433		0.899		0.75	
9	41.0	80.73	0.61	1.394	0.035	1.426	0.486	0.70	0.05
10	42.0	81.34		1.429		0.940		0.75	
11	53.3	78.42	3.73	1.431	0.033	0.872	0.072	0.74	0.05
12	56.7	82.15		1.464		0.944		0.79	
13	43.6	82.16	1.44	1.452	0.047	0.985	0.213	0.81	
14	50.6	80.72		1.405		0.772		0.00*	
15	52.7	82.14	0.30	1.465	0.021	0.755	0.141	28.74*	
16	56.8	81.84		1.444		0.614		15.70*	
17	55.8	81.63	1.39	1.468	0.000	0.951	0.311	48.36*	
18	50.7	83.02		1.468		0.640		46.39*	
\bar{X}			1.493		0.0303		0.197		0.033
s			1.152		0.0261		0.171		0.015

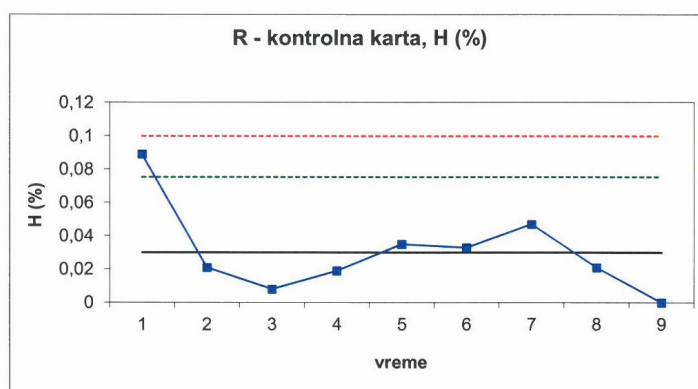
Tabela 3. Rezultati R – kontrolne karte za svaki element za uzorak antracita, ASŠM

Rezultati R – kontrolne karte				
	C (%)	H (%)	S (%)	N (%)
CL	1.493	0.030	0.197	0.033
s = CL/1.128	1.021	0.027	0.175	0.029
WL=2.83s	2.890	0.075	0.494	0.083
AL=3.67s	3.748	0.099	0.641	0.107

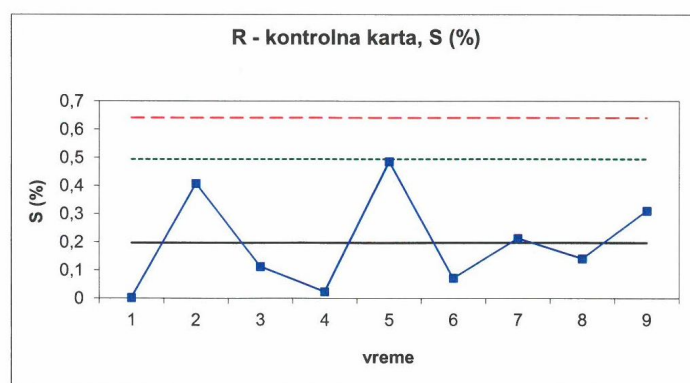
R – kontrolna karta je izrađena korišćenjem opsega kao razlike dve vrednosti merenja. Vrednost aritmetičke sredine opsega je korišćena kao Centralna Linija (CL), što je prikazano u tabela 2 i 3. Standardna decijacija (procenjena iz opsega) je korišćena za izračunavanje kontrolnih granica i prikazano je u tabela 3 i na slici 2 [8].



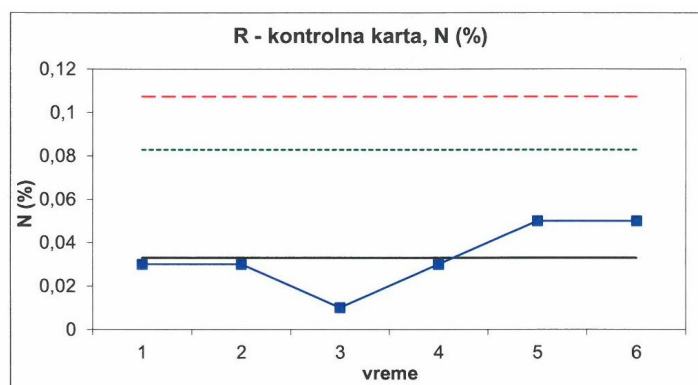
a)



b)



c)



d)

Sl. 2. R – kontrolne karte za praćenje % osnovnih elementarne analize
antracita ASŠM: a) C (%), b) H (%), c) S (%) i d) N (%)

Sa X – kontrolne karte (karte srednjih vrednosti rezultata) zaključuje se da nikakvi sistematski efekti nisu dobijeni tokom analize. Nije bilo rezultata koji prekoračavaju kontrolne granice. Za R – kontrolnu kartu su korišćene iste merne veličine kao i za X – kontrolnu kartu, stim sto je akcenat stavljen na opsrgr merenja (razlika 2 merenja). Sve tačke ulaze u kontrolnu granicu sem par tačaka u okviru kontrolnih karta za N (%). Te tačke su izostavljene u grafičkom prikazu, slika 1 i 2, ali su naznačene u tabeli 1 sa znakom zvezdice pored broja [8].

4. ZAKLJUČAK

U prezentovanim primerima, pokazalo se da sve tačke ulaze u kontrolnu granicu sem par tačaka u okviru kontrolnih karata za N (%). Kontrolne karte, ukoliko se pravilno koriste, veoma su dobar instrument za kontrolu proizvodnog procesa. Kao što je prikazano, kontrolne karte aritmetičke sredine rezultata koriste se za merenje centralne tendencije karte, dok interval varijacije, prikazan u tabelama, meri disperziju, odnosno varijaciju rezultata. Pošto su obe veličine važne, neophodno je posmatrati proces uzimajući u obzir obe vrednosti. U tom smislu, može doći do promene u aritmetičkoj sredini, bez promene u disperziji.

Kontrolna karta aritmetičke sredine rezultata jeste potreban, ali ne i dovoljan uslov za uspešnu kontrolu praćenja rada elementarnog analizatora. Iz tog razloga je veoma važno paralelno sa kontrolnom kartom aritmetičke sredine rezultata (X kontrolna karta), koristiti i kontrolnu kartu aritmetičke sredine ospega (R kontrolna karta).

ZAHVALNICA

Ovaj rad je pisan u okviru projekata Ministarstva Republike Srbije TR34029 "Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora - hvatača za smanjenje gubitaka platine u visoko temperaturnim procesima katalize", na čemu se autori zahvaljuju.

LITERATURA

- [1] <http://www.answers.com/library/Columbia+Encyclopedia-cid-2284496>: chemical analysis.
- [2] <http://www.ucl.ac.uk/pharmacy/facilities/research-services/chn-elemental-microanalysis>.
- [3] Drenovac, A. Ž., Drenovac, B. Ž., & Drenovac, D. M. (2013). Kontrolne karte kao sredstvo statističke kontrole kvaliteta. *Vojnotehnički glasnik*, 61(1), 101–122.
- [4] Hryniewicz, O. (2012). On the Robustness of the Shewhart Control Chart to Different Types of Dependencies in Data. *Frontiers in Statistical Quality Control* 10, 19–33, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [5] N. Papić Blagojević, Zbigniew Paszek, *Škola biznisa* 1 (2013) 48-60.
- [6] ISO/IEC 17025:2006, Opšti zahtevi za kompetentnost laboratorija za ispitivanje i laboratorija za etaloniranje.
- [7] EN ISO 9000:2000, Sistem upravljanja kvalitetom.
- [8] Nordic Innovation center «Interna kontrola kvaliteta u laboratorijama», Vodič za hemiske lab.; ISSN: 0283-7234.

UDK: 543.068.07:546.57:550.85(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Hemija

**RASTVARANJE GEOLOŠKIH UZORAKA U VULKANU,
AUTOMATIZOVANOM INSTRUMENTU ZA RASTVARANJE ZA
DALJU ANALIZU SREBRA INSTRUMENTALNIM METODAMA**

**DISSOLUTION OF GEOLOGICAL SAMPLES IN VULKAN
AUTOMATED INSTRUMENT FOR SILVER ANALYSIS BY
INSTRUMENTAL METHODS**

Zorica Petrović¹, Tamara Urošević¹, Nevenka Petrović¹,
Renata Kovačević¹, Jelena Petrović¹, Vesna Krstić¹, Marija Milivojević¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

U radu je predstavljen izbor metoda za brzo i tačno određivanje srebra u geološkim uzorcima atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom, AAS, uz dodatnu proveru sa atomskim emisionim spektrofotometrom sa induktivno kuplovanom plazmom, ICP-AES. Istraživanje je vršeno da bi se uz pomoć instrumenta za rastvaranje "Vulcan 84S Automated Digestion and Work-up Station" dobio što efikasniji i brži način rastvaranja geoloških uzorka uz direktnu proveru tačnosti koncentracije nekom od spektroskopskih metoda. Rezultati su pokazali da se na ovaj način vrši ušteda u vremenu ali i u količini kiselina koje se koriste za rastvaranje.

Ključne reči: srebro, geološki uzorci, spektroskopske metode

Abstract

This paper presents a method of choice for rapid and accurate determination of silver in geological samples by atomic absorption spectrophotometry, AAS, with additional checks with atomic emission spectrophotometer with inductively coupled plasma, ICP-AES. The aim of the research is that with the help of an instrument of dissolution "Vulcan 84S Automated Digestion and Work-Up Station" method to create more efficient and faster way of dissolution and therefore by preparation of geological samples with direct verification the accuracy of concentration by a spectroscopic method. The results have shown this method saves in time and the amount of acid used to dissolve.

Keywords: silver, geological samples, spectroscopic method

UVOD

Plemeniti metali su našli široku primenu zbog svojih dragocenih fizičkih i hemijskih karakteristika i danas se sve više posvećuje pažnja razvitku novih metoda za njihovo dobijanje i dokazivanje. U prirodi srebro se javlja u obliku

svojih jedinjenja od kojih je najvažniji sulfid srebra, Ag_2S , koji je poznat kao mineral argentit. Metalno srebro je bele boje. Tvrde je od zlata, a mekše od bakra. Topi se na temperaturi od $960.5\text{ }^\circ\text{C}$. Od svih metala najbolji je provodnik struje i toplote. Postojano je na sobnoj temperaturi i na vazduhu koji ne sadrži vodonik sulfid.

Može se rastvarati neorganskim kiselinama u različitim uslovima. Azotna kiselina ga lako rastvara i na sobnoj temperaturi. Sumporna kiselina ga rastvara pri ključanju, a pod dejstvom hlorovodonične kiseline presvlači se slojem srebrohlorida koji ga štiti od daljeg rastvaranja [1].

U ovom radu je opisan novi način rastvaranja i pripreme geoloških uzoraka za dalju analizu srebra nekom od spektroskopskih metoda, a sve u cilju efikasnije brže i ekološki isplativije analize. To se postiže uz pomoć novog uređaja "Vulcan 84S Automated Digestion and Work-up Station" koji je dostupan na tržištu od 2013. godine.

Prvi korak obuhvata pripremu reprezentativnih uzoraka. Rastvaranje uzoraka vršeno je na aparatu "Vulcan 84S Automated Digestion and Work-Up Station" uz kombinaciju različitih parametara (temperatura, vreme rastvaranja, količina i odabir rastvarača) kako bi se našli najbolji uslovi za pripremu uzoraka. Provera je takođe vršena i sa sertifikovanim referentnim materijalima.

Drugi korak obuhvata merenje koncentracije nekom od instrumentalnih spektroskopskih metoda F-AAS i ICP-AES [2-4].

EKSPERIMENTALNI DEO

Vulcan, model 84S Automated Digestion and Work-Up Station, proizvođač Questron Technologies Corp. je prvi automatizovan aparat koji kombinuje dva bitna koraka-pripremu i rastvaranje uzorka. Ovaj instrument ima prednost jer poseduje 84 mesta i omogućuje da se istovremeno brzo, efikasno i uz minimalno angažovanje analitičara izvrši priprema velikog broja uzoraka. Aparat je opremljen softverom uz pomoć koga je moguće kreirati određeni recept - proceduru za svaku vrstu uzorka ponaosob. Takođe se dodeljuje vrednost potrebne temperature za rastvaranje, vreme rastvaranja i količinu reagenasa-kiseline.

Atomski apsorpcioni spektrofotometar, F-AAS, proizvođača Perkin Elmer, model 2380 se sastoji iz četiri osnovna dela: emisionog, apsorpcionog, selekcionog i mernog dela. Uloga emisionog dela je da obezbedi izvor zračenja rezonantne talasne dužine. Apsorpcioni deo je najvažniji deo aparata i ima zadatak da stvara atome elementa u osnovnom stanju. U zavisnosti od načina atomizacije, ovi aparati se mogu podeliti u dve grupe: plamene i bezplamene.

Uzorci su snimani na atomskom apsorpcionom spektrofotometru sa plamenom proizvođača Perkin Elmer 2380.

Uslovi snimanja:

- talasna dužina 328,1 nm,
- split 0,7 nm,
- struja lampe 15 mA,
- visina gorionika 7/10,
- protok: vадuh/acetilen 46/21 oksidirajući slabo plav.

ICP-AES, model Spectro Ciros Vision, je emisiona spektrofotometrijska tehnika, zasnovana na činjenici da pobuđeni atomi pri povratku u osnovno stanje emituju energiju tačno određene talasne dužine. Osnovna karakteristika ovog procesa je da svaki element emituje zračenje određene talasne dužine. Iako svaki element emituje smešu talasnih dužina u ICP-AES tehnici izdvaja se 1 ili manji broj specifičnih talasnih dužina za dati element. Intenzitet energije emitovane na odabranoj talasnoj dužini proporcionalan je koncentraciji elementa u analiziranom uzorku. Dakle, određivanjem talasnih dužina koje emituje analizirani uzorak kao i njihovog intenziteta dobijamo kvalitativni i kvantitativni sastav uzorka.

Merenja su vršena pod sledećim uslovima snimanja:

- coolant flow 20 L/min,
- auxiliary flow 3 L/min,
- nebulizer flow 0,9 L/min.

Pozicija plazme:

- horizontalna pozicija 0,5,
- vertikalna pozicija 5,0.

Korišćeni rastvori i hemikalije:

- a) osnovni rastvor srebra 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, Fluka,
- b) radni rastvor srebra 1-5 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ napravljen od osnovnog rastvora,
- c) hlorovodonična kiselina HCl, AR čistoće, Merck (Darmstadt, Germany),
- d) azotna kiselina HNO₃, AR čistoće, Merck (Darmstadt, Germany).

Primena sertifikovanih referentnih materijala:

Da bi se proverila koja je metoda najefikasnija korišćeni su i sertifikovani referentni materijali: kanadski sertifikovani referentni materijal-koncentrat bakra oznake CCU-1d i CCU-1c, Engleski sertifikovani referentni materijal-ruda molibdena oznake Mo-ore i Kineski sertifikovani referentni materijal-ruda bakra oznake NCS DC29107 čija je priprema vršena na isti način kao i geoloških uzoraka.

Postupak rastvaranja i metode:

Metoda 1

U ovoj metodi mereno je 0,3 g uzorka i rastvarano je sa 12 ml obrnute carske (azotna kiselina i hlorovodonična v/v 3:1). Postupak rastvaranja vršen je u čašama od 100 ml na rešou do prestanka izdvajanja žutih para. Dobijeni rastvor prebačen je u epruvetama i dopunjen dejonizovanom vodom do zapremine od 12 ml.

Metoda 2

Metoda 2 predstavlja metodu 1 izvedenu u automatizovanom sistemu Vulkanu sa minimalno izmenjenim uslovima. Korišćene su polipropilenske viala a proces rastvaranja vršen je na temperaturi od 125°C.

Metoda 3

Mereno je 0,25 g uzorka a rastvaranje je vršeno u Vulkanu uz 8 ml carske kiseline (6 ml HCl i 2 ml HNO₃). Rastvaranje je na početku vršeno na 110 °C 10 minuta, a nakon toga je nastavljeno rastvaranje na 130 °C još 15 minuta.

Metoda 4

Ovom metodom vršena je priprema uzoraka u Vulkanu. Postupak je ponovljen kao I kod metode 4 uz dodatne promene u izboru rastvarača. Korišćena je razblažena carska kiselina odnosa HCl:HNO₃:H₂O (3:1:1).

Metoda 5

U ovoj metodi merena je veća količina uzorka 2,5 g. Rastvaranje je vršeno u čašama na rešou na sledeći način: Prvo je dodato 5 ml HCl i vršeno je rastvaranje na 80 °C 15 minuta, nakon toga je dodato 3 ml HNO₃ i nastavljeno kuvanje još 20 min. Zatim je dodata porcija od po 5 ml HCl i 5 ml H₂O. Dobijeni rastvor je nakon kuvanja profiltriran i prebačen u normalne sudove od 25 ml i dopunjen do crte.

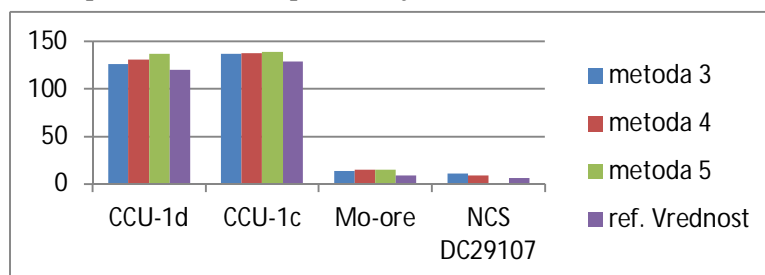
REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 su date vrednosti dobijene za srebro izražene u µg/cm³ korišćenjem različitih načina rastvaranja za sertifikovane referentne materijale.

Tabela 1. Vrednosti dobijene za srebro izražene u $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ različitim načinom rastvaranja za sertifikovane referentne materijale

Sample	ICP-AES		F-AAS		Ref. Vrednost	St.dev	\bar{X}
	λ -328nm	λ -338nm	λ -328,1nm				
Mo-ore	9,0	11,7	16,6	15,7	8,6	3,54	13,25
CCU-1d	112,2	124,6	134,8	132	120,0	10,09	125,90
NCS DC29107	8,2	9,3	13,4	12,6	6,1	2,52	10,870
CCU-1c	135,3	137,1	139,6	137	129,2	1,77	137,25
Mo-ore	15,4	17,9	13,0	12,6	8,6	3,47	14,72
CCU-1d	130,6	131,8	132,0	129,1	120,0	4,99	130,87
NCS DC29107	7,9	9,8	8,6	7,9	6,1	1,34	8,55
CCU-1c	139,0	139,2	141,2	138,6	129,2	4,71	137,44
Mo-ore	14,1	17,2	15,0	14,1	8,6	3,17	15,10
CCU-1d	132,5	136,4	141,2	138,6	120,0	8,32	137,17
CCU-1c	136,6	138,4	141,2	138,6	129,2	4,55	138,70

Grafički prikaz tabelarnih podataka je dat na slici 1.



Sl. 1. Raspored dobijenih vrednosti koncentracija srebra u sertifikovanim materijalima u zavisnosti od korišćene metode

Tabela 2. Procentualne vrednosti dobijene za srebro različitim metodama rastvaranja geoloških uzoraka

Uzorak	Metoda 1	Metoda 2	Metoda 3	Metoda 4	Metoda 5
1	0,0030	0,0004	0,0009	/	0,0005
2	0,0030	0,0004	0,0006	0,0068	0,0004
3	0,0010	0,0002	0,0005	0,0059	0,0003
4	0,0018	0,0003	0,0018	0,0063	0,0002
5	0,0008	0,0003	0,0007	0,0054	0,0002
6	0,0020	0,0005	0,0004	0,0083	0,0003
7	0,0028	0,0004	0,0007	0,0061	0,0002
8	0,0032	0,0003	0,0005	0,0063	0,0002
9	0,0014	0,0009	0,0004	0,0045	0,0002
10	0,0015	0,0007	0,0006	0,0045	0,0001

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabelama 1 i 2 kao i na grafikonu pokazano je da se najbolje uklapanje sa referentnim vrednostima za sertifikovane materijale dobija primenom metode u kojoj je korišćena kombinacija rastvarača HCl:HNO₃:H₂O (3:1:1).

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata definisani su optimalni parametri rastvaranja srebra u geološkim uzorcima uz pomoć novog aparata Vulcan 84S Automated Digestion and Work-up Station. Ti parametri su:

- Rastvarači HCl:HNO₃:H₂O (3:1:1)
- Temperatura rastvaranja 110°C 10 min i 130°C 15 min
- Ukupno vreme rastvaranja 45 min

Ovim aparatom postignuta je veća efikasnost u brzini pripreme uzoraka, rastvaranju većeg broja uzorka odjednom, manjoj potrošnji kiselina i takođe zbog sistema samog aparata posebno se vodi računa o ekološkim uslovima, jer se svi gasovi koji se oslobađaju prečišćavaju u sistemu za ispiranje gasova.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je pisan u okviru projekata Ministarstva Republike Srbije TR34029 "Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visoko temperaturnim procesima katalize", na čemu se autori zahvaljuju.

LITERATURA

- [1] P. Bugarski, Prirucnik iz analitičke hemije bakra i njegovih pratilaca, Institut za bakar, Bor, 1977.
- [2] V. Balaram, D. Vummiti, P. Roy, C. Taylor, P. Kar, A. K. Raju, K. Abburi, Determination of precious metals in rocks and ores by microwave plasma-atomic emission spectrometry for geochemical prospecting studies, Current science, 104(2013) 9.
- [3] M. Balcerzak, Sample digestion methods for determination of traces of precious metals by spectrometric techniques, Anal. Sci., 18 (2002) 737.
- [4] L. Todorović, B. Anđelić, N. Petrović, Određivanje zlata i srebra u rudi, koncentratu i jalovini bakra, IR-1 (2008)

UDK: 627.477:546.73:621.352(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Metalurgija

**DOBIJANJE KOBALTA IZ ISTROŠENIH
LITIJUM-JONSKIH BATERIJA**

**RECOVERY OF COBALT FROM SPENT
LITHIUM-ION BATTERIES**

Dragana Božić¹, Milan Gorgievski², Suzana Dragulović¹,
Zdenka Stanojević Šimšić¹, Silvana Dimitrijević¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, ²Tehnički fakultet Bor

Izvod

U ovom radu prikazani su rezultati dobijanja kobalta reciklažom litijum-jonskih baterija. Reciklaža litijum-jonskih baterija podrazumeva fizičke i hemijske procese. U ovom radu prikazane su različite metode dobijanja kobalta iz litijum-jonskih baterija: luženje kiselinama, bioluženje i kombinacija drobljenja, termička obrada, luženje kiselinom i hemijska precipitacija. Iz navedenog se može videti da je prilikom luženja kiselinom najbolje koristiti H₂SO₄ i HNO₃ uz dodatak vodonik peroksida kao redukcionog sredstva. Bioluženje se preporučuje zbog svoje efikasnosti, manjih troškova i smanjenih industrijskih zahteva, dok je kombinovani postupak dao najbolje rezultate.

Ključne reči: kobalt, reciklaža, litijum-jonske baterije

Abstract

This paper presents the results of obtaining cobalt recycling of lithium-ion batteries. The recycling of lithium-ion batteries comprises the physical and chemical processes. In this paper, different methods of obtaining cobalt from lithium-ion batteries were presented: acid leaching, bioleaching and a combination of crushing, heat treatment, acid leaching and chemical precipitation. From the above, it can be seen that the best results were obtained during acid leaching with H₂SO₄ and HNO₃ with the addition of hydrogen peroxide as the reducing agents. Bioleaching is recommended due to its efficiency, lower costs and reduced industrial demands, while the combined procedure gave the best results.

Keywords: cobalt, recycling, lithium-ion batteries

UVOD

Kobalt je sjajan, plavkasto beo, vrlo tvrd, feromagnetičan metal visokog ekonomskog i strateškog značaja, uglavnom zbog širokog spektra performansi. Kobalt se uglavnom koristi u specijalnim hemikalijama (za punjive baterije), super-legurama, dijamantskim alatima, teškim metalima i magnetima. Kobalt se

uglavnom ekstrahuje iz koncentrata, ređe direktno iz same rude, hidro-metalurškim, pirometalurškim i elektrohemijskim postupcima. Iako je većina procesa ekstrakcije zasnovana na hidrometalurgiji, koncentradi kobalta i legure se redukuju do metala pirometalurškim postupcima. Kobalt se obično dobija kao nus-proizvod drugih metala, obično nikla. Kobalt se relativno malo koristi u elementarnom stanju, najviše se upotrebljava za proizvodnju legura, dok se manje količine kobalta troše za dobijanje jedinjenja kobalta, bojenje stakla antikorozivne obloge i za neke druge specifične namene. Istrošene baterije ili akumulatori koji se ne mogu ponovo koristiti predstavljaju otpad, te su namenjeni tretmanu, odnosno recikliranju, pa se klasifikuju kao „opasan otpad”. U Republici Srbiji se godišnje prikupi oko 27.000 t otpadnih olovnih akumulatora i kompletna količina se reciklira. Precizni podaci o količinama generisanih otpadnih baterija ne postoje. Istrošene baterije pretežno završavaju na deponijama komunalnog otpada. Ne postoji organizovani sistem upravljanja istrošenim baterijama. Na pojedinim lokacijama prisutna je kontaminacija zemljišta kiselinom i otpadnom plastikom, koja potiče od nelegalne dekompozicije otpadnih olovnih akumulatora. Postoji postrojenje koje vrši organizovano sakupljanje i preuzimanje otpadnih olovnih akumulatora i davanja usluga trećim licima. Nakon preuzimanja, vrši se njihova potpuna reciklaža. Ukupni instalisani kapaciteti su 25.000 t/god. Kao i procesi proizvodnje, procesi reciklaže baterija razlikuju se od vrste do vrste, najčešće po metalima koji se valorizuju iz otpadnih baterija. Uglavnom su to procesi sakupljanja i usitnjavanja, praćeni metalurškim i hemijskim procesima. U zavisnosti od vrste baterije koja se reciklira, kao krajni produkti procesa reciklaže mogu se dobiti metali poput kadmijuma, olova, žive, nikla i litijuma, zatim razni elektroliti, sumporna kiselina i plastika. [1]

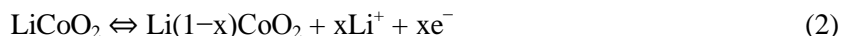
1. STRUKTURA LITIJUM-JONSKIH BATERIJA

Litijum-jonska baterija sadrži katodu, anodu, organski elektrolit i separator. Anoda je bakarna ploča obložena mešavinom ugljenik-grafita, provodnika, PVDF veziva i aditiva. Slično tome, katoda je aluminijumska ploča obložena smešom aktivnog katodnog materijala, električnog provodnika, PVDF veziva i aditiva. LiCoO_2 se obično koristi kao aktivni katodni materijal za gotovo sve komer-cijalizovane litijum-jonske baterije zbog svojih pogodnosti kao što su: velika gustina energije, jednostavnost proizvodnje, itd. Međutim, ima i nekoliko nepovoljnih tačaka kao što su: visoka cena, ograničeni resursi, toksičnost kobalta, itd. Hemijska reakcija ovih dveju elektroda može se prikazati na sledeći način: [2]

Katodna reakcija:



Anodna reakcija:



Energija se menja u baterijama kretanjem jona litijuma sa katode do anode (proces punjenja baterija) ili obrnuto (pražnjenja) prema jednačini:



2. PROCES RECIKLAŽE

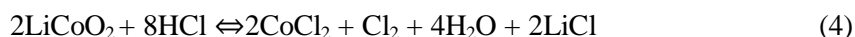
Metalni otpad može biti predmet različitih procesa recikliranja, uključujući dva osnovna procesa reciklaže: fizički i hemijski. U fizičke procese spadaju mehanički procesi, termička obrada, mehanohemijski procesi i procesi rastvaranja.

Kod mehaničkih procesa separacije nastoji se da se materijal odvoji prema različitim svojstvima kao što su: gustina, provodljivost, magnetno ponašanje, itd. [3]. Mehanički procesi uključuju drobljenje, prosejavanje, magnetnu separaciju, fino drobljenje i klasifikaciju [4]. Ovi procesi separacije se obično primenjuju kao predtretmani, nakon čega se metalni deo koncentriše kako bi nakon toga hidro ili pirometalurškim postupkom bio recikliran iz utrošenih litijum-jonskih baterija. Termička obrada je jednostavna i praktična operacija, a istovremeno zahteva instaliranje opreme za prečišćavanje gasova nakon sagorevanja ugljenika i organskih jedinjenja. Mehanohemijski proces obuhvata mlevenje, a nakon toga sledi proces rastvaranja [5]. Kao rastvarač koristi se N-metilpirolidin (NMP) koji je dosta skup tako da su dalja istraživanja usmerena na pronalaženje jeftinijeg rastvarača.

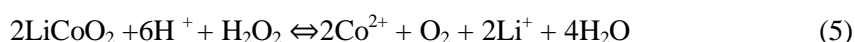
Hemijski procesi su povezani sa luženjem u kiseloj i alkalnoj sredini kao i sa procesima prečišćavanja, u cilju rastvaranja metalnih frakcija i izdvajanja metala, kako bi se kao takav mogao koristiti u hemijskoj industriji. Reciklaža putem hemijskih procesa u osnovi se sastoji u luženju kiselinom ili bazom, hemijskoj precipitaciji, filtraciji, ekstrakciji i drugim procesima. Luženje kiselinom ili bazom ima za cilj da se metal prevedu u rastvor. Iz rastvora metali se mogu izdvojiti hemijskom precipitacijom, menjanjem pH rastvora ili dodavanjem reakcionih agenasa ili elektrolizom. Izdvajanje metala iz rastvora takođe je moguće korišćenjem organskog rastvarača koji se vezuje za metalni jon.

Luženje kiselinom

Prah, koji je odvojen od plastike, gvođenog otpada i ostataka papira rastavljanjem i razvrstavanjem, luži se kiselinom u cilju prevođenja metala u rastvor. Luženje LiCoO_2 iz istrošenih litijum-jonskih baterija se obično vrši korišćenjem neorganskih kiselina kao što su: H_2SO_4 , [6] HCl , [7] i HNO_3 [8]. Eksperimentalni rezultati pokazuju da je najveće izluženje kobalta postignuto korišćenjem hlorovodonične kiseline. Reakcija luženja LiCoO_2 iz litijum jonskih baterija sa HCl data je sledećom jednačinom:



Međutim, ovaj proces zahteva instaliranje posebne opreme za tretiranje hlora, što dovodi do mnogo veće cene samog procesa reciklaže. Nestručno rukovanje opremom može izazvati zagađenje životne sredine. Kako bi rešili ovaj problem, pojedini istraživači preporučuju da se umesto HCl koristi H_2SO_4 i HNO_3 uz dodatak vodonik peroksida kao redukcionog sredstva. Reakcija luženja LiCoO_2 iz litijum-jonskih baterija sa H_2SO_4 i HNO_3 uz dodatak vodonik peroksida je sledeća:



Eksperimenti koji su sprovedeni pokazuju da proces luženja dodavanjem vodonik peroksida kao redukcionog sredstva povećava efikasnost luženja Co za 45 % i Li za 10 %. Efikasnost luženja Co i Li raste sa povećanjem koncentracije HNO_3 , temperature i koncentracije vodonik -peroksida, kao i sa smanjenjem odnosa Č/T.

Bioluženje

Mnogi istraživači su došli do zaključka da bio-hidrometalurški procesi postepeno zamenjuju hidrometalurške zbog svoje efikasnosti, manjih troškova i smanjenih industrijskih zahteva [9-11]. Istraživanja su izvedena metodom bioluženja u cilju izluženja kobalta i litijuma iz istrošenih litijum-jonskih baterija koje su sadržale LiCoO_2 . Bioluženje je izvedeno korišćenjem *chemolithotrophic* i *acidophilic* bakterija, *acidithiobacillus ferrooxidans*, koje koriste elementarni sumpor i fero jone kao izvore energije za proizvodnju metabolita. Ovi metaboliti pomažu izdvajanju metala iz istrošenih baterija. Rezultati istraživanja su pokazali da je moguće izdvojiti metale iz katodnog materijala istrošenih litijum-jonskih baterija korišćenjem *acidophilic* bakterija. Ove bakterije mogu da rastu u medijumu koji sadrži elementarni sumpor i gvoždje kao izvor energije. Ova metoda još uvek nije zaživela u praksi i u fazi je daljih istraživanja.

Kombinacija drobljenja, termičke obrade, luženja kiselinom i hemijske precipitacije

Tong i dr. [12] su proučavali proces reciklaže LiCoO_2 iz istrošenih litijum-jonskih baterija u kojima je propilen karbonat upotrebljen kao rastvarač za reciklažu elektrolita. Ugljenični prah uklonjen je termičkom obradom. Jedinjenja kobalta su rastvorena hlorovodoničnom kiselinom i reciklirana kao Co(OH)_2 . Reciklirani Co(OH)_2 je upotrebljen kao polazni material za sintezu LiCoO_2 . Na ovaj način izdvojeno je više od 99 % kobalta.

ZAKLJUČAK

Istraživački rad koji se odnosi na reciklaži litijum-jonskih baterija usmeren je na izdvajanje plemenitih metala, u ovom slučaju kobalta. Kao metode za reciklažu koriste se osnovni metalurški postupci dok pojedini istraživaci predlažu i nove metode kao što je bioluženje, a sve u cilju pospešivanja proizvodnje i smanjenja ukupnih troškova.

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 za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] M. Ž. Trumić, M. S. Trumić, Uloga pripreme u reciklaži otpada i održivom razvoju Srbije, mtrumic@tf.bor.ac.rs
- [2] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue, Hydrometallurgy 47 (1998) 259–271.
- [3] J. A. S. Tenório, D. C. Oliveira, A. P. Chaves, Carbon–zinc batteries treatment by ore processing methods, in: Proceedings of the Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology (REWAS'99), vol. II, TMS, 1999, pp. 1153–1160.

- [4] S. M. Shin, N. H. Kim, J. S. Sohn, D. H. Yang, Y. H. Kim, *Hydrometallurgy* 79 (2005) 172–181.
- [5] S. Saeki, J. Lee, Q.W. Zhang, F. Saito, *Int. J. Miner. Process.* 74S (2004) S373–S378.
- [6] D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, M.B. Mansur, *J. Power Sources* 159 (2006) 1510–1518.
- [7] M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, *J. Power Sources* 92 (2001) 65–69.
- [8] C. K. Lee, K. I. Rhee, *J. Power Sources* 109 (2002) 17–21.
- [9] H. Brandl, M. A. Faramarzi, *Particuology (China)* 4 (2006) 93–97.
- [10] T. Rohwerder, T. Gehrke, K. Kinzler, W. Sand, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 63 (2003) 239–248.
- [11] C. Cerruti, G. Curutchet, E. Donati, *J. Biotechnol.* 62 (1998) 209–219.
- [12] D. Tong, Q. Lai, X. Ji, *Chinese J. Chem. Ind. Eng. (China)* 56 (2005) 1967–1970 (in Chinese).

UDK: (045)=861

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Mašinstvo

**PRENOS TOPLOTE
PRI VISOKOFREKVENTNOM ZAVARIVANJU**

**HEAT TRANSMISSION
PROCESS BY HIGH FREQUENCY WELDING**

Miroslav S. Milićević¹, Tatjana M. Stojanović¹, Valentina M. Nejković²
e-mail: lavmiro@eunet.rs

¹Bulevar Nemanjića 33/39, Niš, ²Elektronski fakultet, Niš

Izvod

Kroz ovaj rad se analiziraju efekti snage u procesu zavarivanja i prenosa toplote na termički tretirani čelični proizvod. Iznosi se postupak indukcije koja izaziva zavarivanje kroz opis raznih temperaturnih režima. Objašnjava se efekat potrošene snage procesa VF induktivnog zavarivanja na temperaturnu raspodelu po zonama.

Ključne reči: snaga, toplota, zavarivanje, koncentrator, temperatura

Abstract

This paper gives an analysis the effects of power in the welding process and heat transfer in the heat treated steel product. The induction process that causes welding through description of various temperature regimes is present. The effect of power consumption in the VF inductive process of welding the temperature distribution by zones is explained.

Keywords: power, heat, welding, concentrator, temperature

UVOD

Zavarivanje na visokim frekvencijama je obrađivano u mnogim radovima i knjigama. Na osnovu literature koja je bila dostupna [1-24], se izlažu osnovni elementi teorije VF zavarivanja koja je neophodna za praćenje i razumevanje materije.

Ideja zavarivanje metala pomoću VF struje se prvi put javlja 1946. godine kod ruskog stručnjaka Ulitovskog. Od 1950. godine ona se uvodi u proces zavarivanja čeličnih cevi.

Ivicama metala teku visokofrekventne struje putem kliznih kontakata (kontaktna metoda zavarivanja) ili preko induktora (induktivna metoda zavarivanja) tako da struja prelazi jednom ivicom, pa preko tačke spajanja - kontaktna tačka i prelazi na drugu ivicu. Zbog površinskog efekta i tzv. efekta bliskosti, dolazi do pojave velike gustine struje usled čega se metalna traka zagreva i dolazi do zavarivanja.

Ravnomerna raspodela struje, visoka koncentracija snage na ivicama V preseka stvaraju mogućnost topljenja tankog sloja na ivicama zavarujućih krajeva, i određenim pritiskom kod valjaka za zavarivanje ivice se stapaju tako da ostaju zavarene formirajući celinu sa osnovnim materijalom koji se zavaruje. To znači da ovde nema dodatka, kao što su elektrode ili tome slično, već se topi osnovni materijal.

Kvalitet zavarivanja i potrošnja električne energije u tesnoj su vezi sa osobinama proticanja visokofrekventne struje kroz materijal, kao i ostalih mnogih faktora.

2. SNAGA U PROCESU ZAVARIVANJA

Pri postavljanju provodnog čeličnog materijala u induktor napajan VF strujama, tada zbog indukcije dolazi do njegovog zagrevanja. Pri posmatranju zagrevanja do temperature prekoračenja magnetnih transformacija, uočavaju se tri režima. U početnom periodu zagrevanja, zvanom hladni režim, može se uzeti da je specifični električni otpor konstantan u celom preseku. Tada se proračun vrši za zagrevanje do temperature $T_0=600^{\circ}\text{C}\div 650^{\circ}\text{C}$, gde je specifični električni otpor $\rho = (0,6\div 0,65)10^{-6} \Omega\text{m}$.

Dalje u sledećem periodu zagrevanja na površini zagrejanog tela javlja se sloj debljine x_k koji se zagreje do temperature više od Kiri temperature. Temperatura u preseku je niža od te temperature i postepeno opada pri udaljenju od površine. U sloju x_k relativna magnetna permeabilnost je konstantna i jednaka 1. Na granici zone, zagrevanje do Kiri temperature i prema hladnijoj, permeabilitet μ se menja skokovito. U hladnoj zoni μ se određuje po krivoj magnećenja. Specifični električni otpor je promenljiv u svim eksperimentalnim zapreminama.

Treći period zagrevanja naziva se vrućim režimom. Pri tome se smatra da su svi preseki materijala zagrejani do temperature iznad Kiri tačke, ρ i μ su konstantni. Praktično to je moguće dobiti ako je $x_k \geq 2\Delta_k$, gde je Δ_k tzv. vruća dubina prodiranja.

Posmatrajmo zagrevanje neferomagnetnog materijala, uz konstantni relativni magnetni permeabilitet, dobija se skoro jedan period zagrevanja koji karakteriše konstantnu vrednost magnetnog permeabiliteta i specifičnog otpora.

Za vrednost ρ se odabira srednja vrednost za sve periode zagrevanja. Razmotrimo slučaj kada su ρ i μ konstantni. Ispitaćemo elektromagnetno polje u polubeskonačnoj sredini. Provodna sredina sa jedne strane ograničena ravnom pločom, kroz koju prolaze površinski elektromagnetni talasi. Vektori električnog i magnetnog polja su normalni jedan na drugi i paralelni površini. Linije električne struje su normalne na vektor jačine magnetnog polja i upravne na smer vektora električnog polja.

Elektromagnetno polje prostire se iz vazduha u polubeskonačnu sredinu u smeru normalnom na površinu sredine. Aktivna specifična snaga, apsorbovana sredinom je po [1] jednaka:

$$P_a = \left(\frac{H_{me}}{\sqrt{2}} \right)^2 \frac{\rho}{\Delta_k}, \quad (2.1)$$

gde je Δ_k topla dubina prodiranja.

Reaktivna snaga određena raspoloživom magnetnom strujom u metalu i povezana sa kašnjenjem magnetnog polja od električnog, jednaka aktivnoj snazi. Zato pri zazoru između provodnika koji je jednak nuli, dobija se za koeficijent snage:

$$\cos \varphi = \frac{P_a}{\sqrt{P_a^2 + P_r^2}} = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,707, \quad (2.2)$$

te je onda totalna snaga jednaka:

$$P = \sqrt{P_a^2 + P_r^2} = \sqrt{2} P_a \quad (2.3)$$

Kod opisa početka zagrevanja tzv. hladnog režima, pri zagrevanju materijala, jačina magnetnog polja na površini je prešla kritičnu, pri čemu magnetni permeabilitet dostiže maksimalnu vrednost. Tada se površinski slojevi materijala nalaze u režimu magnetnog zasićenja. Uvećavanjem dubine materijala amplituda magnetnog polja se smanjuje. Magnetni permeabilitet μ se povećava, gde za $H_{me}=H_{kr}$ dostiže maksimum a zatim ponovo opada. Prema tome gustina struje u feromagnetnoj sredini opada po približno linearnom zakonu.

L. R. Neiman i A. G. Sluhocki su u svojim radovima pokazali da za polubeskonačne sredine (μ - promenljivo a $\rho=const.$) aktivna snaga ima vrednost

$$P_a = 0,685 \cdot H_{me}^2 \frac{\rho}{\Delta_e}, \quad (2.4)$$

gde su Δ_e - dubina prodiranja polja i H_{me} jačina magnetnog polja na površini.

Reaktivna snaga je:

$$P_r = 0,486 \cdot H_{me}^2 \frac{\rho}{\Delta_e} \quad (2.5)$$

Iz (2.4) i (2.5) dobija se da je $\cos \varphi = 0,83$.

Pri srednjem režimu rada u zagrevanom delu postoje dva razgraničena sloja. Na granici slojeva magnetna permeabilnost se menja skokovito od $\mu=1$ u površinskom sloju debljine $x_k \leq 1,5\Delta_k$, do $\mu = \mu_2$ u drugom sloju gde je karakteristično opadanje magnetnog polja.

Snagu u površinskom sloju je moguće izračunati po formuli (2.1). Formule (2.4) i (2.5) mogu se iskoristiti za određivanje snage u drugom sloju. Prema relacijama:

$$P_a = \left(\frac{H_{me}}{\sqrt{2}} \right)^2 \frac{\rho_g}{\Delta_k} \varphi; \quad (2.6)$$

$$P_r = \left(\frac{H_{me}}{\sqrt{2}} \right)^2 \frac{\rho_g}{\Delta_k} \psi, \quad (2.7)$$

gde su ρ_g - specifični elektrootpor površinskog sloja [Ωm], φ i ψ su koeficijenti drugog sloja i određuju se u funkciji vrednosti magnetnog polja H_{m0} na granici magnetnih i nemagnetnih slojeva a dati su u [1].

Odnos između H_{me} i H_{m0} se određuje po relaciji:

$$H_{me}^2 = H_{m0}^2 \left\{ \left[(q^2 + p^2) k_p^2 + 1 \right] \frac{1}{2} \operatorname{ch} \frac{2x_k}{\Delta_k} - \left[(q^2 + p^2) k_p - 1 \right] \frac{1}{2} \cos \frac{2x_k}{\Delta_k} + \right. \\ \left. + k_p q \operatorname{sh} \frac{2x_k}{\Delta_k} - k_p p \sin \frac{2x_k}{\Delta_k} \right\} \quad (2.8)$$

gde su:

$$q = \frac{\sqrt{m(m-1)} + m}{2\sqrt{(m-0,5)\sqrt{m(m-1)}}};$$

$$p = \frac{\sqrt{m(m-1)} - m}{2\sqrt{(m-0,5)\sqrt{m(m-1)}}}$$

a p i q su koeficijenti koji zavise od forme krive magnećenja, a $m=2n/(n-1)$ - neimenovan broj krive magnećenja, $k_p=\rho_g\Delta_k/\rho_x\Delta_{2e}$ - neimenovan broj i karakteriše promenu svojstva materijala pri zagrevanju i $\Delta_{2e} = \sqrt{\frac{2\rho_x}{\omega\mu_0\mu_r}}$ dubina prodiranja u drugom sloju.

Ako je sloj zagrejan do temperature više od temperature magnetne transformacije, ima debljinu $x_k \geq 1,5\Delta_k$, uticaj drugog (feromagnetnog) sloja je mali ($\varphi \approx 1$ i $\psi \approx 1$) i srednji režim možemo posmatrati kao toplotni. Pri VF zagrevanju snaga u zagrejanim delovima se deli neravnomerno, te prema tome rasprostiranje toplote igra važnu ulogu u procesu zavarivanja.

3. PROSTIRANJE TOPLOTE KOD ZAVARIVANJA

Na visokim frekvencijama struje u materijalu na površinskom sloju oslobađaju toplotnu energiju i temperatura raste. Kod sloja metala koji leži bliže površini oslobađa se veća energija i tu temperatura brže raste. Stoga se javlja razlika temperature te se energija predaje sa površinskih slojeva ka unutrašnjosti. Kod procesa predaje smanjuje se temperatura površinskog sloja a raste ka unutrašnjosti.

Kada se VF strujom zagreva poluograničen prostor uz zanemarivanje gubitaka na površini, onda je temperatura funkcija parametra oblika:

$$u = \frac{x}{2\sqrt{\frac{\lambda t}{c\gamma}}}, \quad (3.1)$$

gde su x - koordinata tačke udaljenosti od površine [m], t - vreme, λ - koeficijent toploprovodnosti [$\text{W}/\text{m}^0\text{C}$], c - specifična toplota u [$\text{W}/\text{kg}^0\text{C}$] i γ - gustina materijala [kg/m^3].

Pri proračunu predaje toplote postoje sledeći slučajevi:

- Površinsko (svetlo izražena površina) zagrevanja gde je karakter raspodele snage malo uticao na raspodelu temperature,
- Duboko zagrevanje materijala sa konstantnim karakteristikama ($\mu = \text{const.}$ i $\rho = \text{const.}$),
- Duboko zagrevanje feromagnetne sredine kada je na površini sloj sa konstantnim karakteristikama ($\mu = 1$; $\rho = \text{const.}$).

Kod svetlo izražene površine je tipično za vrednosti f , μ i γ da su velike. Tada je rešenje jednačine u slučaju konstantne specifične snage:

$$T_0 = 2p_0 \sqrt{\frac{t}{\pi\lambda c\gamma}}, \quad (3.2)$$

gde su T_0 - temperatura na površini sredine [$^{\circ}\text{C}$], p_0 - specifična snaga [W/m^2].

Raspodela temperature u provodnoj sredini izražava se jednakošću:

$$T_{\infty} = T_0 \cdot \psi(u), \quad (3.3)$$

gde je u - parametar dobijen iz (3.1). Vrednost funkcije $\psi(u)$ date su tabelarno u [1].

Za slučaj dubokog zagrevanja sredine sa konstantnim parametrima poznato je rešenje za provođenje toplote pri eksponencijalnoj raspodeli struje. Temperatura T_f tačke koja leži na rastojanju x od površine sredine u vremenu t koje je proteklo od početka zagrevanja, a pri eksponencijalnoj raspodeli izvora toplote iznosi:

$$T_f = T_{\infty} - \Delta T, \quad (3.4)$$

gde je T_{∞} - temperatura u toj tački i u datom trenutku pri svetlom površinskom zagrevanju prema (3.3) i ΔT - temperaturna popravka u sloju u kojem se izdvaja toplota i ova temperaturska razlika zavisi od parametra u i v . Parametar v se izračunava iz:

$$v = \frac{2\sqrt{\frac{\lambda t}{c\gamma}}}{\Delta} \quad (3.5)$$

Kada se radi o dubokom zagrevanju feromagnetne sredine pod c). dolazi do magnetne transformacije, te gustina struje i snaga opadaju sporo. Na nižim temperaturama ove veličine opadaju vrlo brzo. Tada je za približni toplotni proračun moguće zameniti realnu raspodelu struje, tako što su u aktivnom sloju debljine ξ uzima da ima vrednost nula.

Vidi se da je ξ nepromenljivo u vremenu i ima istu vrednost na kraju zagrevanja. Pri izračunavanju snage VF zavarivanja potrebno je staviti $\xi = \Delta_k$.

Rešavanjem diferencijalne jednačine za toploprovodnost u slučaju kada su izvori napajanja raspoređeni ravnomerno u sloju debljine ξ za temperaturu dobija se relacija:

$$T = \frac{p_0}{4\lambda\xi} \left\{ (x + \xi)^2 \left[F\left(\frac{x + \xi}{2\sqrt{at}}\right) - 1 \right] - (x - \xi)^2 \left[F\left(\frac{x - \xi}{2\sqrt{at}}\right) - \varepsilon \right] \right\}, \quad (3.6)$$

gde su p_0 - specifična snaga [W/m^2], a - koeficijent toplotne provodljivosti, ε - neimenovan broj (gde je $x > \xi$; $\varepsilon = +1$; $x < \xi$; $\varepsilon = -1$) i funkcija F iz priloga 1 reference [1].

Za slučaj $x=0$; $T=T_0$ tada (3.6) postaje:

$$T_0 = \frac{p_0\xi}{2\lambda} \left[F\left(\frac{\xi}{2\sqrt{at}}\right) - 1 \right] \quad (3.7)$$

Prenosom toplote na određeni materijal dolazi do zavarivanja i kada su u pitanju metali postoje tri metode:

1. Zavarivanje pod pritiskom topljenjem, a osnovna karakteristika mu je ta što se spoljašnje zagrevanje prenosi na lokalno topljenje delova koji se zavaruju. Rastopljeni materijal se udaljava iz zone spajanja a ivice spajaju prelazeći u tvrdo stanje.
2. Zavarivanje pod pritiskom bez topljenja. Do njega dolazi pri spoljašnjem zagrevanju površine do temperature ispod tačke topljenja metala.
3. Treća vrsta zavarivanja je topljenje bez pritiska, i ispoljava se pri zagrevanju elemenata koji se vare sve do topljenja.

Proces zavarivanja topljenjem pod pritiskom će se razmatrati u ovom radu iz razloga što je on najrasprostranjeniji, a i primenjuje se kod tehnoloških linija za VF induktivno zavarivanje čeličnih cevi koje se i istražuju u ovom radu. Ovaj proces zavarivanja je karakterističan kod zavarujućih elemenata koji su sa neprekidnim šavom od crnih i obojenih metala, što je i slučaj sa čeličnim šavnim cevima.

4. ZAKLJUČAK

Postoje dva načina za prenos električne energije, pri zavarivanju sa suprotnim smerovima struje i to su kontaktni i induktivni način VF zavarivanja čeličnih cevi.

Kontaktna metoda zagrevanja i zavarivanja se sastoji u tome da se na odstojanju (30÷200) mm od kontaktne tačke V petlje, odnosno mesta spajanja ivica čelične trake stavljaju kontakti koji pri kretanju cevi klize po površini cevi. Kao posledica površinskog efekta, struja ide do kontaktne tačke i vraća se nazad.

Induktivni način prenosa energije, je metoda zavarivanja pri visokim frekvencijama gde se na rastojanju (30÷200) mm od mesta spajanja postavlja induktor. Najveću primenu ima obuhvatni induktor, gde se pod dejstvom polja induktora u ivicama čelične trake indukuje struja koja ide od jedne ivice to tačke spajanja i onda nazad drugom ivicom trake. Struja koja teče ivicama trake je aktivna struja zavarivanja. Pored aktivne struje postoje i struje gubitaka koje se indukuju tako da idu po unutrašnjem i spoljašnjem preseku cevi. Ove štetne struje se smanjuju tako što se unutar čelične cevi ubacuju magnetoprovodnici (feriti) koji povećavaju otpor u ovim delovima cevi. Takvo povećanje otpora smanjuje ove štetne struje a povećava aktivnu struju V petlje gde se vrši grejanje i zavarivanje.

Razvoj VF induktivnog zavarivanja čelične cevi, ide u pravcu, da se pogodnim izborom i konstrukcijom magnetnog koncentratora, struje u unutrašnjoj i spoljašnjoj konturi smanje, za račun povećanja glavne struje u V petlji koja daje u kontaktnoj tački najveći intenzitet struje usled čega dolazi do jakog zagrevanja i topljenja čelične trake formirajući tako uzdužni kontinualni var čelične cevi, težeći pri tome da se dobije optimalni prenos i najveće iskorišćenje.

LITERATURA

- [1] Šamov N.A., Lunin V.I., Ivanov N.V., Vysokočastotnaja svarka metallov, Mašinstroenie, Leningrad, 1977
- [2] Guljajev D., Soveršenstvovanie tehnologii proizvodstva i povišeniie kačestva elektrosvarnyh trub, Tehnika, Kiev, 1984
- [3] Surutka J., Elektromagnetika, Gađevinska knjiga, Beograd, 1971
- [4] Ivanov N.V., Lunin V.I., Kulžinski L.V., Vysokočastotnaja svarka, Mašinstroenie, Leningrad, 1979
- [5] Gluhanov N.P., Bogdanov V.N., Svarka metallov pri vysokočastotnom nagreve, M.-L., Mašgiz., 1962, 191 s.
- [6] Dittrich H.F., Advanced Techniques in Radio Frequency Heating Generator Design, R.F. Heating Generator Design, PHILIPS, Application information, 458
- [7] Nihgtingale D.E., A 400 kHz Induction Heater of Advanced Design for Powers up to 60 kW, Philips Application information, 458
- [8] Nightingle D. E., A 300 kHz Induction Heater of Advanced Design for Powers up to 120/240 kW, Philips information 458

-
- [9] Hubbard C., High frequency contact and induction welding of tube, FMA Journal of Fabricator, Issue Januar/February 1980
- [10] Ogivara H., Nakaoka M., Induction heating high-frequency inverters using static induction transistors, Electronics, vol.68, No 4, p.p.-629-645, 1990
- [11] Hoffman D., Li V., Delly B., Solid state generators for Induction Heating Applications, IEEE-IAS 4-7 Oct., p.p.-939-944, San Francisco
- [12] Blinssenbach A., Blinssenbach E., Inside tube scarfing and high frequency longitudinally welded tubing, Tube international, 1999, Remscheid, Germany
- [13] G.H. International, S.A., Generators a transistores para soldadura de tube, Apartado 8056, 46080 Valencia, Espana
- [14] PLUS + THERM AG, HG - Generator IG 411 - IG 413, Technische daten, CH - 5430, Wettingen 1
- [15] EFD - ELVA GmbH, HF - Generator zum induktiven langstahrohrschweissen, A - 1140, Wien
- [16] ELVA - Die neue Generation von Inductionserwärmung sanlagen, 3703 SKIEN, Norway
- [17] Pejsahović V. A., Oburdovanie dlja vysokočastotnoj svarki metallov, Energoatomizdat, Leningrad, 1988
- [18] Nemkov V. S., Demidovič V. B., Teorija i rasčet ustrojstv indukcionnogo nagreva, Energoatomizdat, Leningrad, 1988
- [19] Sluhockij A. E., Ryskin S. E., Inuktory dlja indukcionnogo nagreva, Energija, Leningrad, 1974
- [20] Sluhockij A.E., Primenenie tokov vysokoj častoty v elektrotermii, Mašinostroenie, Leningrad, 1968
- [21] Milićević M., Milićević V., Optimizacija energetskih parametara i kvaliteta VF induktivnog zavarivanja čeličnih cevi, XI Međunarodi simpozijum - Energetska elektronika Ee-2001, 31.10.-02-11-2001 god., Novi Sad
- [22] M. S. Milićević, T. M. Jovanović, V. M. Nejković, Identifikacija defekata visokofrekventnog induktivnog zavarivanja, Mining and Metallurgy Engineering Bor 2/2013, str. 207-218.

- [23] M. S. Milićević, T. M. Jovanović, V. M. Nejković, Visoka energetska efikasnost kod VF induktivnog zavarivanja, Mining and Metallurgy Engineering Bor 4/2013, str. 131-140.
- [24] Milićević M., Milićević V., "Impeder for HF Inductive Welding of Steel Tubes", IEE Proceedings, Science, Measurement and Technology, Vol. 149, No. 3, May 2002
- [25] Milićević M., Avtomatičeskoe upravljenje processom indukcionoi svarki trub s primeneniem mikro-EVM, VII Meždunarodnaja konferencija stran členov SEV i SFRJ po avtomatizaciji proizvodstvenyh processov i upravljenja v černoii metalurgii, SSSR, Ždanov, 1988
- [26] Milićević M., Radaković Z., "Quality Improvement of Steel Pipes Produced by Seam Welding with New Magneto-Dielectric Impeder", Materials Transactions, Vol. 47, No 6, The Japan Institute of Metals, (2006) 1464 - 1468

UDK: 677.52:004.01(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Mašinstvo

**UPRAVLJAČKO-NADZORNI SISTEM POSTROJENJA
ZA PRIPREMU I DOZIRANJE VEZIVA U POGONU
ZA PROIZVODNJU MINERALNE VUNE**

**CONTROL AND SUPERVISORY SYSTEM OF
FOR BINDER PREPARATION AND DOSAGE PROCESS
IN THE MINERAL WOOL PRODUCTION PLANT**

Stanko Stankov¹

e-mail: stanko.stankov@elfak.ni.ac.rs

¹Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, A. Medvedeva 14, Niš, Srbija,

Izvod

U radu je opisano tehničko rešenje upravljačko-nadzornog sistema procesa pripreme veziva u industrijskom pogonu za proizvodnju mineralne vune. Akvizicija podataka i upravljačka logika za ovu tehničko-tehnološku celinu su realizovani s programabilnim logičkim kontrolerom Siemens S7-300 i programskom platformom STEP 7, a sistem za vizuelizaciju je izveden korišćenjem multifunkcijskog operatorskog panela OP277 i industrijskog PC računara, na kojima je instaliran softverski paket WinCC. Primena adekvatnih algoritama upravljanja i frekvencijske regulacije određenog broja elektromotornih pogona doprinose povećanju energetske efikasnosti i optimizaciji potrošnje komponenata koje ulaze u sastav veziva. Preko operatorskog panela lokalno i SCADA računara u hemijskoj laboratoriji, može se vršiti pregled i zadavanje parametara pripreme veziva, nadgledati potrošnja električne energije, dnevna i periodična potrošnja komponenata, relevantni podaci u grafičkom i tabelarnom formatu, statusi procesa i elemenata automatizacije, vreme nastanka alarma, intervencije na opremi. Receptura, koje kreira tehnolog, određuju sastav i količinu komponenata čije se doziranje i odmeravanje odvija prema određenom redosledu. Savremeni elementi industrijske automatizacije primenjeni u realizaciji upravljanja postrojenjem, omogućili su da se s relativno malim ulaganjima postigne neprekidna kontrola procesa pripreme i doziranja veziva, konstantan visoki kvalitet, preciznost i ponovljivost proizvoda s prethodno zadatim parametrima, uz zadovoljavanje strogih ekoloških zahteva. Od velikog značaja je mogućnost dijagnostike neispravnosti tehnološke opreme, što doprinosi sprečavanju kvarova, stalnom tempu rada postrojenja i povećanju efikasnosti proizvodnje. Uticaj operatera je sveden na minimum, što bitno smanjuje mogućnost greške.

Ključne reči: priprema veziva, receptura, doziranje, upravljanje, nadzor

Abstract

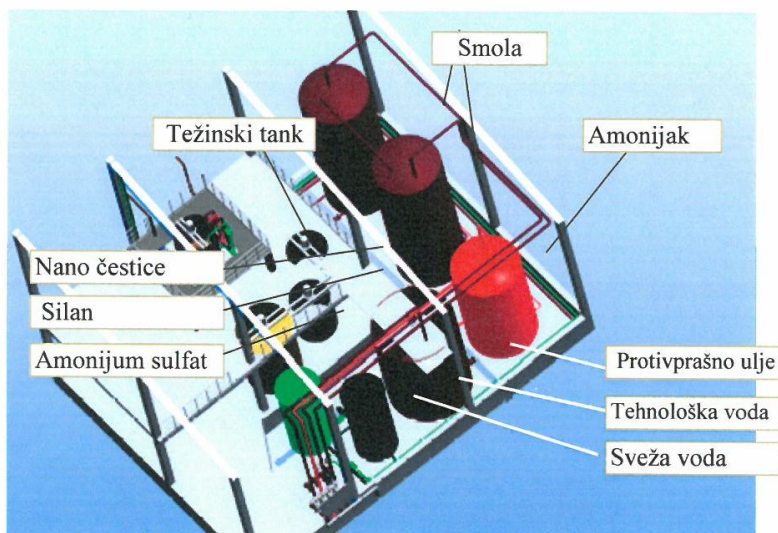
Technical solution for supervisory and control system of binder preparation process at mineral wool production plant is described in this paper. Data acquisition and control logic for this technical-technological unit are designed by the use of programmable logic controller Siemens S7-300 and

STEP 7 programming platform, while visualization is provided using the multifunctional operator panel OP277 and industrial PC computer with installed WinCC software package. Application of appropriate control algorithms and frequency control of certain number of electrical plants contribute to increasing energy efficiency and optimization of components consumption which enter into the composition of binder. Review and setting parameters for blinder preparation, monitoring energy consumption, daily and periodic components consumption, relevant data in graphical and tabular format, statuses of process and automotive elements, alarm activating time and equipment intervention are provided via operator panel locally and SCADA computer in the chemical laboratory. Composition and quantity of components are determined by the recipe created by technologist while dosage and measurements of components are performed in the sequential order. Modern elements of industrial automation, applied to design plant control, provided permanent process control of binder preparation and dosage, constant high quality, precision and repeatability of products with given in advance parameters and with fulfilling the strict environmental requirement and relatively small investments. The great importance has the ability to diagnostic of technologic equipment malfunction which contribute to preventing failures, permanent plant work and increasing production efficiency. The influence of operator is reduced to minimum what significantly reduces the possibility of error.

Keywords: binder preparation, recipes, dosage, control, supervision

1. UVOD

Vezična sredstva služe za povezivanje i impregnaciju vlakana mineralne vune, pri čemu obezbeđuju osobine koje zahteva industrija izolacionih materijala: čvrstinu, dugovečnost i elastičnost. Postrojenje za pripremu i doziranje veziva, čija je konfiguracija prikazana na slici 1, jedna je od većeg broja tehničko-tehnoloških celina, koje ulaze u sastav fabrike za proizvodnju mineralne vune.



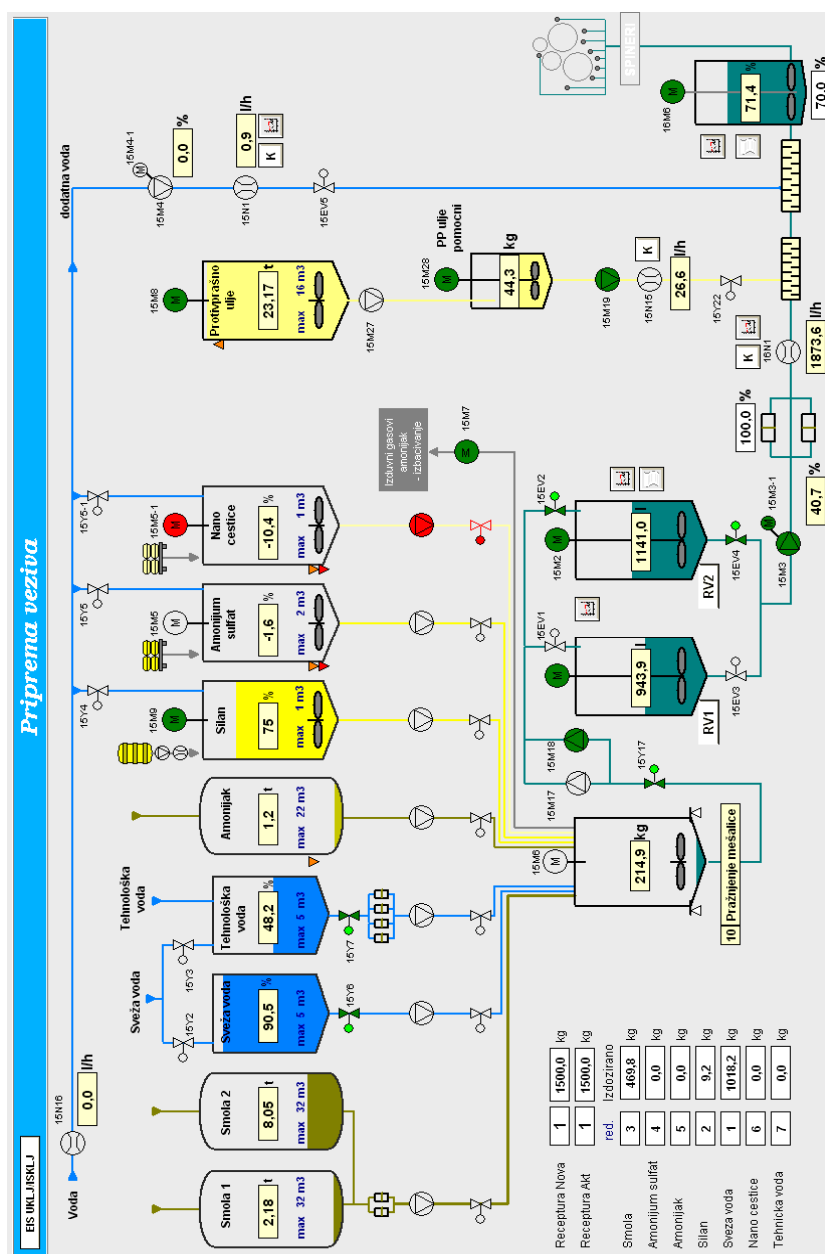
Sl. 1. Skica postrojenja za pripremu i doziranje veziva

Ova tehnološka celina sadrži: dva tanka za smolu, tankove sveže i tehnološke vode, tankove amonijačne vode, silana, amonijum sulfata, protivprašnog ulja, nano čestica i tzv. težinski tank. Vezivo je precizno određena mešavina nekoliko osnovnih komponenata: formaldehidne smole, vode, protivprašnog ulja, rastvora silana i amonijačne vode (NH_4OH). Pored osnovnih dodaju se i pomoćne komponente: amonijum sulfat (NH_4) $_2$ SO_4 i rastvor nano čestica. Procedura pripreme veziva pokreće se na osnovu zadate recepture i potrebe za vezivom iz procesa proizvodnje mineralne vune. Recepturom su određeni sastav i količina komponenata čije se doziranje i odmeravanje odvija prema redosledu: voda, smola, amonijak, silan, amonijum sulfat, nano čestice. Komponente se, iz prihvatnih tankova, dopremaju preko dozirnih pumpi i elektropneumatskih ventila u merni tank u kome se vrši mešanje i priprema veziva. U toku procesa mešanja nastala isparenja se odvođe pomoću ventilatora preko ventilacionog cevovoda. Po završetku mešanja vrši se pretakanje gotovog veziva pumpom u dnevne rezervoare RV1 i RV2 i dalje u statički mikser u koji se dozira i protivprašno ulje. Tako dobijena smeša veziva se smešta u privremeni tank s mešalicom odakle se vrši distribucija u prostor točkova centrifuga, gde se raspršuje u vidu magle kroz koju se nastala vlakna mineralne vune duvaju pomoću ventilatora, pri čemu nastaje tzv. primarni file [1, 2, 3]. U osnovi sistema za merenje procesnih veličina, nadzora i upravljanja postrojenjem za pripremu i doziranje veziva je programabilni logički kontroler (PLC) Siemens S7-300, industrijski operatorski panel (OP) OP277/DP i PC SCADA (WinCC) računar. Osnovni režim rada postrojenja je automatski. Ručni (servisni) režim rada omogućava uključanje i isključenje pojedinačnih pogona za potrebe održavanja i servisiranja. Prelazak sa automatskog na ručni režim rada vrši se na operatorskom panelu ili SCADA računaru.

2. TEHNOLOGIJA PROCESA PRIPREME I DOZIRANJA VEZIVA

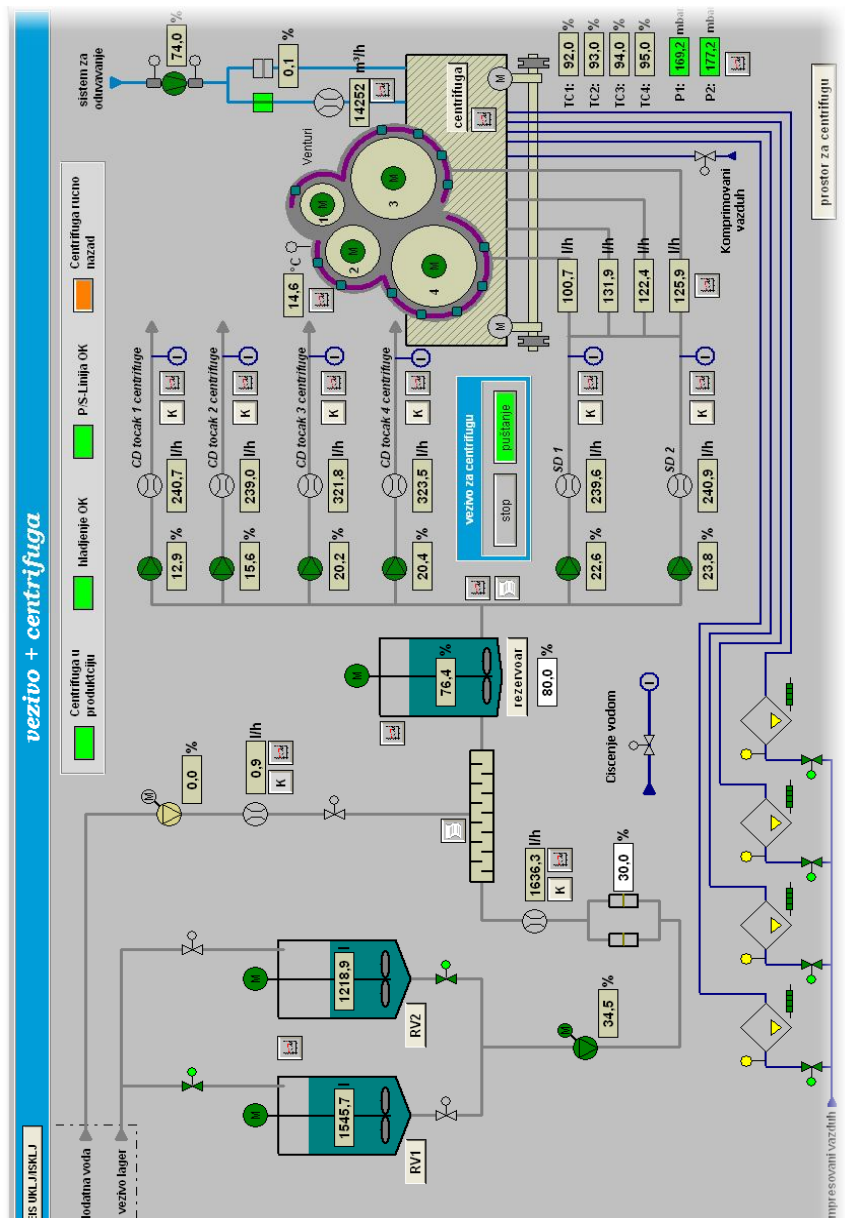
Tehnološka šema procesa pripreme i doziranja veziva data je na slici 2. Sirovine za vezivo su smeštene u prihvatnim tankovima. Tankovi silana, amonijum sulfata, nano čestica i protivprašnog ulja. Elektromotorni pogoni pumpi su frekventno regulisani. Podaci o količini sirovina u tankovima se dobijaju na osnovu podataka sa senzora nivoa. Merenje nivoa sveže vode, tehničke vode, silana, amonijum sulfata i nano čestica vrši se kontinualno, pomoću kapacitivnih senzora koji daju strujni signal 4÷20 mA. Nivo u tankovima s protivprašnim uljem se meri posredno pomoću senzora pritiska sa izlaznim signalom 4÷20 mA. Merenje težine sadržaja u težinskom tanku vrši se pomoću mernih ćelija koje, takođe, daju na izlazu signal 4÷20 mA. Protok

protivprašnog ulja se meri masenim meraćem protoka (signal 4÷20 mA). Pomenuti signali se vode na ulaze analognih modula PLC konfiguracije.



SI. 2. SCADA ekran s tehnološkom šemom procesa pripreme i doziranja veziva

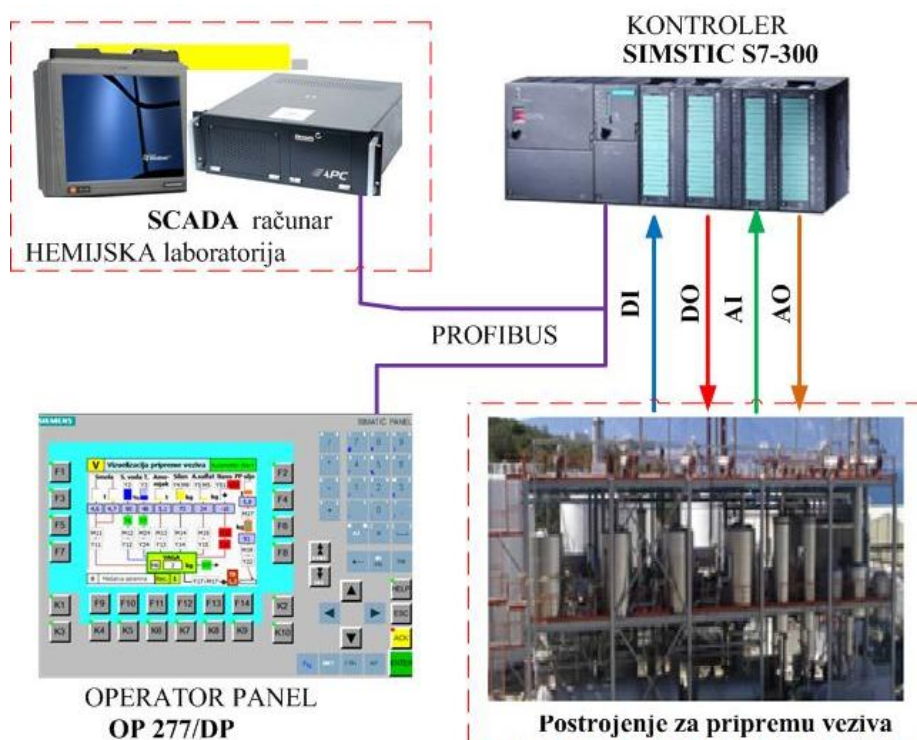
Tekuće vrednosti merenih veličina se prikazuju na ekranima SCADA računara i operatorskog panela OP277. Sirovine (smola, amonijačna voda, protivprašno ulje) se dopremaju auto-cisternama iz kojih se vrši pretakanje u centralne rezervoare pneumatskim pumpama. Silan, amonijum sulfat i nano suspenzije se pripremaju posebno, na bazi receptura, u tankovima s mešalicama (15M9, 15M5, 15M5-1) i sensorima za merenje nivoa (15N9, 15N5, 15N5-1). Mešalice su uključene sve vreme kako bi se osigurala homogenost smeša. Doziranje vode za pripremu silana, amonijum sulfata i nano čestica se vrši pomoću pumpe, preko zajedničkog merača protoka (15N-16) i tri odvojena elektropneumatska ventila (15Y4, 15Y5, 15Y5-1). Sirovine se iz centralnih tankova, pomoću dozirnih pumpi 15M11÷15M23 i elektropneumatskih ventila 15Y11÷15Y23, dopremaju u merni tank u kome se odmeravaju zadate količine određene recepturom za pripremu veziva. Na šemi su prikazani nivoi i količine komponenata u tankovima i mikserima, statusi mešalica, statusi pumpi i elektropneumatskih ventila. U mernom tanku, po prijemu sirovina, vrši se određeno vreme mešanje mešalicom 15M6. Isparenja koja se javljaju u toku procesa mešanja odvodese ventilacionim cevovodom pomoću ventilatoa 15M7. Po završetku procesa mešanja gotovo vezivo se transportuje u dnevne tankove RV1 i RV2. Pražnjenje mernog tanka se vrši preko elektropneumatskih ventila 15Y17 i pumpe 15M17. Iz dnevnih tankova vezivo se odvodi u statički mikser preko merača protoka, ventila 15EV3 i 15EV4, i pumpe 15M3-1. S druge strane, u statički mikser se dodaje i protivprašno ulje iz privremenog tanka, koji je smešten u prostoriji dnevnih tankova veziva (SCADA ekran vezivo+centrifuga prikazan na slici 3). Protivprašno ulje se u privremeni tank doprema pomoću pumpe 15M27 iz skladišne cisterne u kojoj je instalirana mešalica 15M2. Privremeni tank poseduje mešalicu 15M28 i senzor nivoa 15N12. Dopremanje u statički mikser se vrši pumpom 15M19 preko elektropneumatskog ventila 15Y22. Iz miksera se vezivo transportuje u postojeći statički mikser gde se s druge strane vrši doziranje vode pumpom 15M4-1 preko ventila 15EV5. Tako dobijena smeša veziva smešta se u privremeni tank s mešalicom 16M6, odakle se dozira pumpama 16M1, 16M2, 16M3, 16M4, 16M5 i 16M7 u prostor točkova centrifuga. Merenje protoka veziva vrši se u svakoj grani (merači protoka 16N2, 16N3, 16N4, 16N5, 16N6, 16N7) [1, 3].



Sl. 3. Doziranje veziva u prostor točkova centrifuga

3. KONCEPCIJA UPRAVLJAČKO-NADZORNOG SISTEMA

Osnovu upravljačko–nadzorne konfiguracije, čija je blok šema prikazana na slici 4, čini PLC kontroler SIMATIC S7–300 s centralnom procesorskom jedinicom CPU315–2DP. U osnovnom reku su pored CPU smešteni digitalni i analogni ulazni i izlazni moduli (DI, DO, AI, AO), koji služe za prihvatanje digitalnih i analognih signala iz procesa (diskretne i kontinualne vrednosti nivoa, protok, brzine motora) i slanje komandi izvršnim organima (ventilima, motorima, frekventnim regulatorima). Tu su instalirana i dva komunikaciona procesora CP342–5, koji služe za povezivanje PLC–a sa ostalim PLC uređajima pogona za proizvodnju mineralne vune i PC SCADA računarnom u hemijskoj laboratoriji.



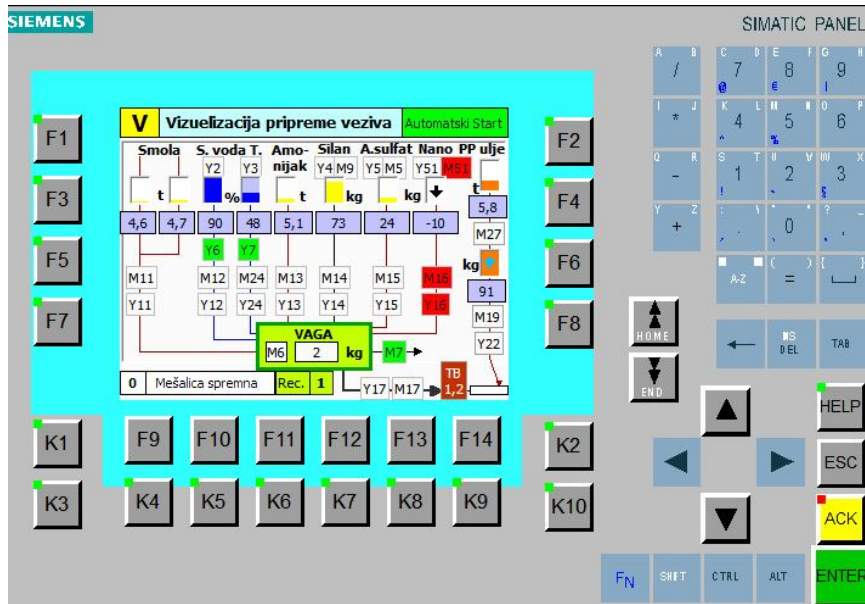
Sl. 4. Konfiguracija upravljačko-nadzornog sistema

Kontroler je povezan sa operatorskim panelom i PC računarnom kablovima putem serijske komunikacije RS485–PROFIBUS. Operatorski panel SIMATIC OP277/DP služi kao interfejs operater–proces. Na operatorskom panelu je kreiran određen broj tehnoloških slika sa animacijama, koje prikazuju stanja

procesa pripreme i doziranja veziva. Pokretanje elektromotornih pogona u ručnom režimu vrši se preko funkcijskih tastera operatorskog panela. Alarmi s tekstualnim opisom i atributima nastanka, kao i potvrde alarma se hronološki prikazuju na PC računaru i operatorskom panelu [1, 3, 4, 5]. Za svetlosnu i zvučnu signalizaciju alarma i stanja pogona (start postrojenja, statusi graničnih vrednosti i sl.) predviđene su signalne svetiljke i sirena na upravljačkom ormaru. Havarijsko isključenje (stop u nuždi) izaziva zaustavljanje procesa hardverski, nezavisno od računarskog sistema.

4. VIZUELIZACIJA PROCESA PRIPREME I DOZIRANJA



Normalni režim rada postrojenja se odvija automatski pomoću PLC kontrolera i pod nadzorom SCADA računara instaliranog u hemijskoj laboratoriji. Za lokalno ručno upravljanje, pregled i zadavanje parametara namenjen je operatorski panel OP277 (slika 5). Na ekranima računara i panela daje se uvid u kompletan sistem pripreme veziva: količine u skladišnim tankovima, status elektropneumatskih ventila, statusi motora (pumpi i meša-lica), količina veziva u težinskom tanku, doziranje protivprašnog ulja, izabrana receptura.



Sl. 5. Jedan SCADA ekran operatorskog panela OP277

5. PREGLED TANKOVA, DOZIRANJA I POTROŠNJE KOMPONENATA

5.1. Status tankova

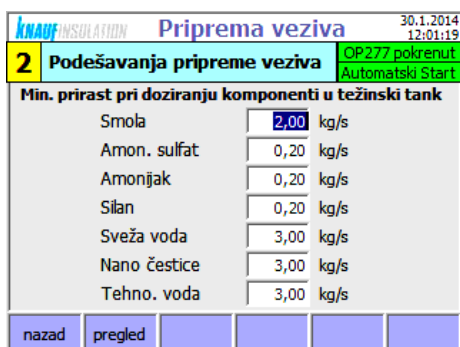
Manipulacija postrojenjem za pripremu i doziranje veziva, pregled i zadavanje parametara vrši se preko kreiranih ekrana na SCADA računaru i operatorskom panelu. Klikom miša na određeni tank, na ekranima se dobijaju dijalog prozori s podacima i mogućnostima podešavanja graničnih vrednosti (pun/prazan) kao i kritične vrednosti (slika 6), pri čijem se dostizanju generišu alarmi (A++ / Alarm-MAX i A-- / Alarm - MIN), što je prikazano na [1]. Kada se prekorači zadata granična vrednost npr. „prelaz prazan“, na ekranu se pored tanka pojavljuje narandžasta strelica . Ako je prekoračenagranica A-- / Alarm – MIN, pojavljuje se crvena strelica .Isti prikaz graničnih vrednost važi i za „prelaz pun“ i A ++ / Alarm-MAX.

Silan - Tank	Amonijak - Tank	Težinski tank
stvarni nivo: 87,0 %	stvarni nivo: 1,2 t	stvarni nivo: 1506,7 kg
prelaz "pun": 80,0 %	prelaz "pun": 20,0 t	prelaz "pun": 1800,0 kg
prelaz "prazan": 30,0 %	prelaz "prazan": 4,0 t	prelaz "prazan": 10,0 kg
A++ / Alarm - MAX: 90,0 %	A++ / Alarm - MAX: 20,5 t	A++ / Alarm - MAX: 1900,0 kg
A- / Alarm - MIN: 10,0 %	A- / Alarm - MIN: 2,0 t	A- / Alarm - MIN: 2,0 kg

Sl. 6. Podešavanje graničnih vrednosti u tankovima: a) silana, b) amonijaka, c) težinskog tanka

5.2. Podešavanje minimalnog priraštaja doziranja

Proces pripreme i doziranja veziva vrši se prema određenoj dinamici. Upravljačko-nadzorni sistem generiše alarm u slučaju da je doziranje komponenata sporo. Na ekranu prikazanom na slici 7 definišu se pojedinačno minimalni priraštaji za svaku komponentu.

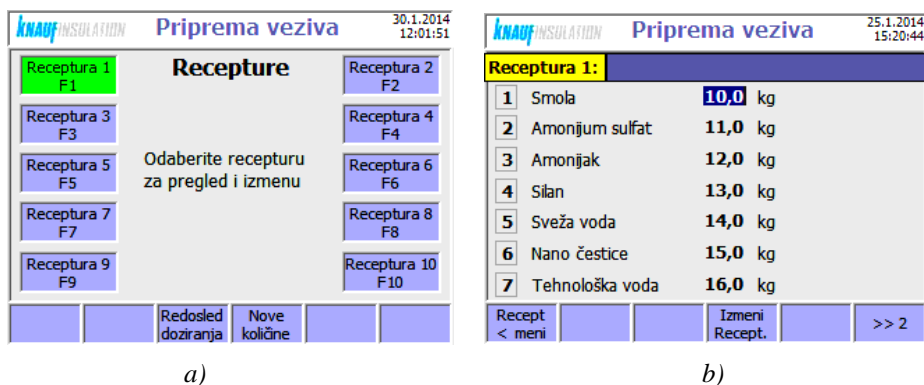


Sl. 7. Podešavanje minimalnog priraštaja komponentata

Ukoliko je priraštaj pri doziranju određene komponente manji od podešenog, sistem javlja alarm u vidu poruke „Problem s doziranjem komponente u merni tank“ i zaustavlja trenutno tok doziranja.

5.3. Recepture

U automatskom režimu rada sistem dozira komponente veziva po izabranoj recepturi. Pritiskom na taster **K9** pojavljuje se meni Recepture (slika 8 a), a pritiskom na odgovarajući funkcijski taster (**F1–F10**), dobija se ekran za pregled odabrane recepture (slika 8 b).



a)

b)

Sl. 8. a) Ekran recepture, b) Pregled recepture broj 1

Taster **F12** omogućava izmenu te recepture. Softver ne dozvoljava promenu recepture čija je realizacija u toku. Kada se unesu količine za recepturu, na ekranima OP i SCADA računara može se videti ukupna količina veziva koja se dobija po toj recepturi. Ta količina je manja od kapaciteta težinskog tanka.

Izmena redosleda doziranja se može pokrenuti sa dva ekrana: Recepture i Izbor recepture veziva, pritiskom na funkcijski taster F11 (redosled doziranja).

Promena u rasporedu se može izvršiti kada merenje/mešanje nije aktivno. Moguće je uneti do 10 različitih receptura za doziranje (Rec1, Rec2, ..., Rec10) i menjati ih preko "Editora receptata", što je prikazano na slici 9.

Redosled doziranja			RECEPTURE										Vaga		
akt.	novi		Rec 1	Rec 2	Rec 3	Rec 4	Rec 5	Rec 6	Rec 7	Rec 8	Rec 9	Rec 10		Minimalni	prirast
3	3	Smola	471,0	120,0	30,0	500,0	280,0	128,0	400,0	80,0	205,0	165,0	kg	2,0	kg/s
4	4	Amonijum sulfat	9,9	21,0	31,0	0,0	0,0	6,0	0,0	43,0	36,0	29,0	kg	0,2	kg/s
5	5	Amonijak	0,0	22,0	32,0	0,0	9,0	12,0	10,0	3,0	8,0	7,0	kg	2,0	kg/s
2	2	Silan	3,9	23,0	33,0	0,0	4,0	2,0	4,0	1,0	3,0	2,0	kg	0,2	kg/s
1	1	Sveža voda	1020,0	24,0	34,0	800,0	1096,0	549,0	1100,0	365,0	1096,0	1096,0	kg	2,0	kg/s
6	6	Nano cestice	0,0	25,0	35,0	0,0	0,0	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	kg	0,2	kg/s
7	7	Tehnicka voda	0,0	26,0	36,0	0,0	0,0	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	kg	2,0	kg/s
			izmena	izmena	izmena	izmena	izmena	izmena	izmena	izmena	izmena	izmena			

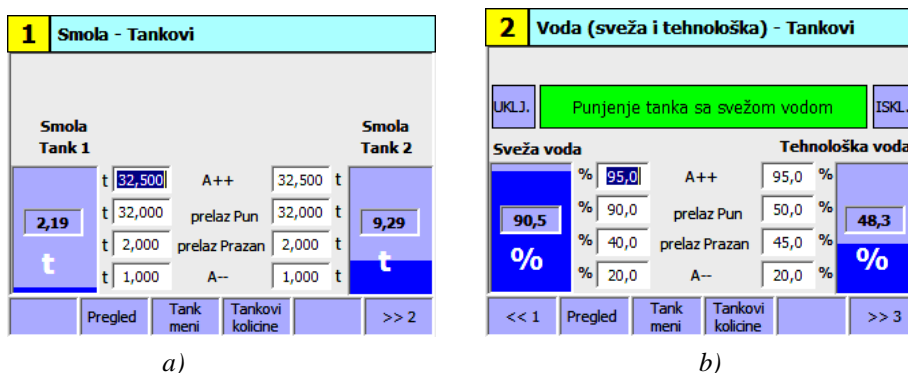
Sl. 9. SCADA ekran za izbor receptura

U automatskom režimu rada sistem dozira komponente veziva po izabranoj recepturi. Tokom procesa doziranja nije dozvoljena promena recepture. Unošenjem količina za određenu recepturu, ukupna količina veziva koja se dobija po toj recepturi se prikazuje na dnu ekrana. Ova količina ne može bit veća od kapaciteta težinskog tanka. Moguće je zadati do 10 recepata. Recept koji je trenutno odabran ne treba menjati dok traje proces mešanja. Ostali recepti se mogu menjati u bilo kom trenutku, bez obzira da li je mešanje u toku. Pritiskom na dugme „Izmena“ omogućena je promena određene recapture [1].

5.4. Tankovi za skladištenje komponenata

Ekran s menijem za pregled i podešavanje parametara skladišnih tankova i mernog tanka, kao i statusa dnevnih tankova dobija se pritiskom na taster K7 panela. Izborom željenog pregleda iz menija mogu se videti količine sirovinau odabranim takovima i podešavati granične vrednosti.

Podešavanje parametara skladišnih tankova i mernog tanka (radne i granične vrednosti nivoa, alarm za prepun tank (A++), alarm za prazan tank (A - -), **prelaz prazan**–nivo (količina) na kojem prestaje pražnjenje tanka, **prelaz Pun**–nivo (količina) do koga se vrši doziranje, obavlja se na ekranima panela ili računara. Na slici 10 je dat primer procedure za tankove smole i vode [1].

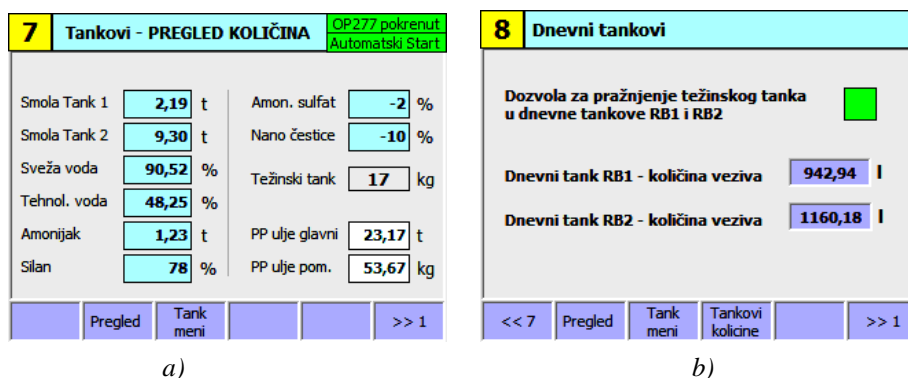


a)

b)

Sl. 10. Prikaz radnih i graničnih vrednosti nivoa: a) za tankove smole, b) za tankove sveže i tehnološke vode

U skladišne tankove silana, amonijum-sulfata i nano čestice se dozira i određena količina vode. Budući da postoji samo jedan merač protoka za sva tri tanka, pre svakog doziranja vode u ove tankove vrši se resetovanje merača. Ekрани za pregled količina sirovina u tankovima dati su na slici 11.



a)

b)

Sl. 11. Pregled količina sirovina: a) u skladišnim tankovima i b) veziva u dnevnim tankovima

5.5. Težinski tank

U sklopu težinskog tanka su vaga i mešalica. U njemu se vrši doziranje i mešanje komponenata radi pripreme veziva po zadatoj recepturi. Na ekranima (slika 12) su prikazane zadate količine komponenata (na osnovu trenutno aktivne recepture) i već dozirane količine, broj tekuće i nove recepture. Na vrhu ekrana se može videti status mešalice i status dnevnih tankova (dozvola za njihovo punjenje). Sa ovog ekrana se može trenutno zaustaviti ili nastaviti doziranje

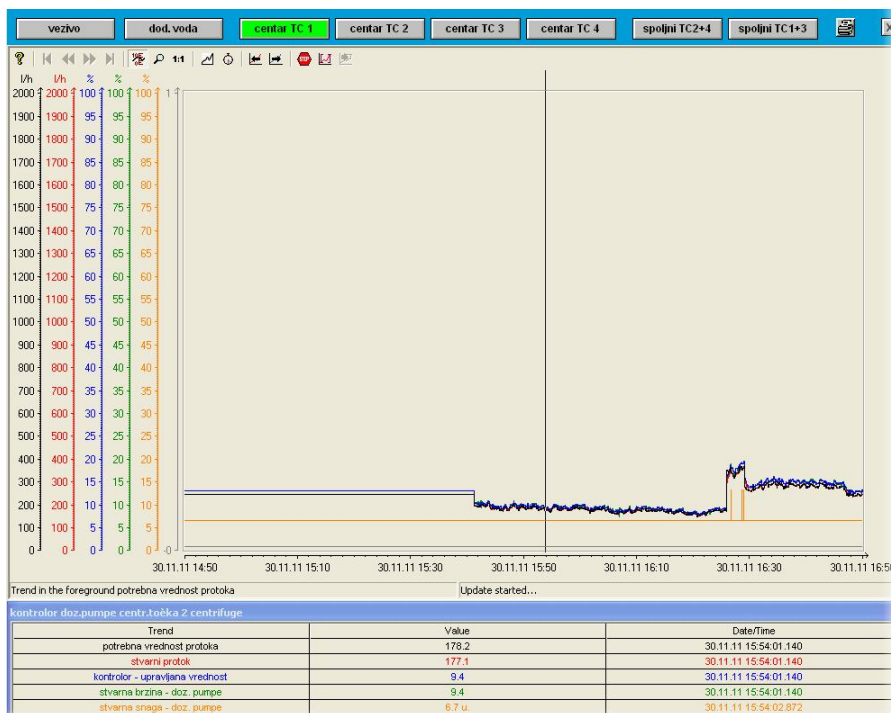
komponentata, izvršiti Reset doziranja i tariranje vage (podešavanje na nultu vrednost) [1].

M Težinski tank - mešanje komp.			OP277 pokrenut Automatski Start						
1 Doziranje komp. 1									
Komponenta	Zadato	Dozirano	kg						
3 Smola	471,0	0,3	kg						
4 Amon. sulfat	0,0	0,0	kg						
5 Amonijak	0,0	0,0	kg						
2 Silan	9,0	8,6	kg						
1 Sveža voda	1020,0	1020,4	kg						
6 Nano čestice	0,0	0,0	kg						
7 Tehno. voda	0,0	0,0	kg						
Količina veziva 1500,0 1028,6 kg									
<table border="0"> <tr> <td>potrošnja komp.</td> <td>Pregled</td> <td>Para metri</td> <td>TARA vage</td> <td>RESET doziranja</td> <td>Novo doziranje</td> </tr> </table>				potrošnja komp.	Pregled	Para metri	TARA vage	RESET doziranja	Novo doziranje
potrošnja komp.	Pregled	Para metri	TARA vage	RESET doziranja	Novo doziranje				
Receptura									
Tekuca Nova									
1 1									
STOP doziranja									
NASTAVI doziranje									

M Težinski tank - mešanje komp.			OP277 pokrenut Automatski Start						
9 Vezivo spremno									
Komponenta	Zadato	Dozirano	kg						
3 Smola	471,0	469,8	kg						
4 Amon. sulfat	0,0	0,0	kg						
5 Amonijak	0,0	0,0	kg						
2 Silan	9,0	7,3	kg						
1 Sveža voda	1020,0	1019,7	kg						
6 Nano čestice	0,0	0,0	kg						
7 Tehno. voda	0,0	0,0	kg						
Količina veziva 1500,0 1507,4 kg									
<table border="0"> <tr> <td>potrošnja komp.</td> <td>Pregled</td> <td>Para metri</td> <td>TARA vage</td> <td>RESET doziranja</td> <td>Novo doziranje</td> </tr> </table>				potrošnja komp.	Pregled	Para metri	TARA vage	RESET doziranja	Novo doziranje
potrošnja komp.	Pregled	Para metri	TARA vage	RESET doziranja	Novo doziranje				
Receptura									
Tekuca Nova									
1 0									
STOP doziranja									
NASTAVI doziranje									

Sl. 12. SCADA ekrani za manipulaciju težinskim tankom

Parametri pripreme i doziranja veziva se mogu pratiti i na trend grafovima. Jedan ovakav graf je prikazan na slici 13, na kojoj se vide vrednosti protoka veziva, brzine i snage pumpe.



Sl. 13. Trend graf vrednosti protoka veziva, brzine i snage pumpe

6. RUČNO UPRAVLJANJE PROCESOM PRIPREME VEZIVA

Ručno upravljanje procesom pripreme i doziranja veziva (slika 14) je omogućeno preko operatorskog panela.

Ručno rukovanje - Meni 1		Automatski Start	
1	SVEŽA/TEHNOL. VODA Punjenje tankova	SILAN Mešalica i punjenje	2
3	AMONIJUM SULFAT Mešalica i punjenje	NANO ČESTICE Mešalica i punjenje	4
5	SVEŽA VODA Doziranje	TEHNOLOŠKA VODA Doziranje	6
7	SMOLA Doziranje	AMONIJAK Doziranje	8
Pregled		Način rada	Ručno Meni 2

Ručno rukovanje - Meni 2		Automatski Start	
9	SILAN Doziranje	AMONIJUM SULFAT Doziranje	10
11	NANO ČESTICE Doziranje	Rezerva	12
13	TEŽINSKI TANK Mešalica i ventilator	TEŽINSKI TANK Pražnjenje	14
15	Protivprašno ulje - Veliki tank -	PROTIVPRAŠNO ULJE Pom. tank-Doziranje	16
Pregled		Način rada	Ručno Meni 1
		Vizuelizacija	

Sl. 14. Izbor ručnog režima rada postrojenja za pripremu veziva

Pre ručnog pokretanja pogona potrebno je proveriti status ručnih ventila, stanje filtera i dr. Redosled pokretanja pogona u ovom slučaju je važan (potrebno je otvoriti odgovarajuće ventile pre pokretanja pumpi). Zatvaranje odgovarajućih ventila može se izvršiti nakon isključenja pumpe. Izbor ručnog upravljanja elementima u pripremi veziva je omogućen iz menija “Ručno rukovanje” koji se sastoji od dva ekrana. Otvaranje i zatvaranje elektromotornih ventila u ručnom režimu se vrši pomoću funkcijskih tastera s leve i desne strane.

7. PREGLED POTROŠNJE KOMPONENATA U TOKU SMENE I MESECA

Slika 15a) prikazuje zadate vrednosti za trenutnu šaržu i utrošene količine svih odmerenih komponenata za smenu/mesec, koje su sabrane od trenutka poslednjeg Reseta.

knauf INSULATION Priprema veziva		25.1.2014 15:18:53	
Potrošnja komponenti za vezivo			
	Smena	Mesec	Ukupno
Smola	48	134	134 t
Sveza voda	0	0	0 t
Amonijak	30	81	81 t
Silan	20	80	80 t
Amonijum sulfat	50	141	141 t
Nano cesticke	0	0	0 t
Tehnološka voda	32	86	86 t
Protivprašno ulje	10	50	50 t
Pregled	Potrošnja vode	RESET Smenske	RESET Mesečne
			nazad

a)

knauf INSULATION Priprema veziva		1.2.2014 15:35:18	
E Potrošnja električne energije			
Trenutna snaga:		9,586 kW	
Trenutna potrošnja energije:		0,003 kWh	
Smenska potrošnja energije:		3,777 kWh	
Mesečna potrošnja energije:		3,777 kWh	
nazad	pregled		

b)

Sl. 15. Pregled smenske/mesečne potrošnje: a) komponentata i b) električne energije

Resetovanje se radi dužim pritiskom na odgovarajuće Reset dugme. Dat je i pregled potrošnje električne energije (slika 15 b) [1].

ZAKLJUČAK

Prikazan je automatizovani sistem za pripremu i doziranje veziva, koji je sastavni deo pogona za proizvodnju mineralne vune. Proces pripreme i distribuiranja veziva do centrifuga u proizvodnom pogonu je realizovan kao tehnološka celina sa sopstvenim PLC-om i operatorskim panelom. Procedura se odvija prema recepturama propisanim od strane tehnologa. Zadatak operatera se sastoji u izboru recepata i startovanju procesa. Intuitivni grafički ekrani, kreirani na operatorskom panelu i SCADA računaru, na kojima su predstavljeni simboli pojedinih elemenata postrojenja i njihovi karakteristični parametri, omogućavaju kontinualno praćenje procesa. Zadavanje i nadgledanje parametara procesa vrši se sa SCADA računara u hemijskoj laboratoriji ili lokalno na operatorskom panelu. Doziranje i priprema komponenata, nivoi u tankovima, mešanje i doziranje samog veziva dodatno se nadziru video kamerama sa kojih se slike prenose na ekran u laboratoriji gde su dostupni tehnologu. Upravljački sistem prati korektno funkcionisanje svih elemenata postrojenja i zaustavlja rad u slučaju kvara ili nastanka situacije koja bi izazvala oštećenje opreme, pri čemu se blokira rad izvršnih organa i pokretnih mehanizama. Instalirani Siemens WinCC Flexible softver na SCADA računaru sa operativnim Windows sistemom, omogućava zapisivanje bitnih podataka za pripremu i doziranje veziva: korišćene recepture u smeni, količinu doziranih komponenata, količinu pripremljenog i utrošenog veziva, utrošenu električnu energiju i sl. Sistem prati promene digitalnih signala i analognih signala (u zadatom opsegu uz detektovanje donje i gornje granice). Registruju se alarmne situacije, pri čemu se na ekranu pojavljuje tekstualna poruka koja se automatski unosi u bazu podataka, što omogućava generisanje izveštaja o pojavi alarma u određenom vremenskom intervalu. Uz tekst poruke javlja se i zvučni signal kao upozorenje operateru o nastanku alarma. Osim prikupljanja i čuvanja relevantnih podataka vezanih za proces, SCADA sistem generiše smenske i periodične izveštajene osnovu kojih se može vršiti analiza svih parametara procesa pripreme veziva, što predstavlja doprinos garanciji kvaliteta proizvoda. Ovo daje mogućnost detaljnog praćenja pojedinih kritičnih elemenata instalirane opreme (npr. kod elektromotornih pogona broj uključenja/isključenja, broj sati rada, broj otkaza i dr.) na osnovu kojih se mogu praviti planovi preventivnog održavanja i smanjiti broj otkaza, zastoja u proizvodnji i troškova održavanja sistema. Podaci se arhiviraju i čuvaju

minimalno šest meseci, što omogućava analizu rada postrojenja, praćenje i otklanjanje uočenih nedostataka i održavanje konstantnog kvaliteta veziva. Lokalno upravljanje, pomoću operatorskog panela, predviđeno je za potrebe ispitivanja, održavanja, remonta i servisiranja opreme.

LITERATURA

- [1] S. Stankov, D. Mladenović, G. Bogdanović, N. Bogdanović: Projekat upravljanja pripremom veziva u Fabrici “Knauf Insulation” u Surdulici, Vranje, 2013/2014.
- [2] S. Stankov: Savremen način upravljanja procesom proizvodnje mineralne vune, *Hemijska industrija*, 67(2013)2, str. 375–384.
- [3] H. Berger: Automating with STEP 7 in LAD and FBD, *Simatic S7–300/400, Programmable Controllers*, 3rd revised edition, Erlangen, 2005.
- [4] J. Weigmann, G. Kilian, Decentralization with profibus DP/DPV1, 2nd Revised and Enlarged Edition, 2003.
- [5] Siemens Simatic HMI “WinCC flexible 2008 Compact/Standard/Advanced, User’s Manual“, Edition 07/2008.
- [6] S. Stankov, Nadzorno - upravljački sistem kupolne peći u pogonu za proizvodnju mineralne vune, *Rudarski radovi* 3(2012), str. 235-244.

UDK: 622.36:66.014(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

Oblast: Hemija

**FIZIČKO HEMIJSKE KARAKTERISTIKE POLIMETALIČNOG
KONCENTRATA BLAGOJEV KAMEN**

**PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF POLYMETALLIC
CONCENTRATE FROM BLAGOJEV KAMEN**

Dana Stanković¹, Vesna Conić¹, Zdenka Stanojević Šimšić¹,
Ružica Lekovski¹, Slađana Krstić¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Izvod

Koncentrat Blagojev kamen je dobijen flotacijom polimetalne rude, i predstavlja jednu od sirovina za dobijanje obojenih i plemenitih metala.

Cilj rada je definisanje fizičko-hemijskih osobina ovog koncentrata.

Karakterizacija koncentrata Blagojev kamen obuhvata sledeća ispitivanja:

- određivanje granulometrijskog sastava,
- mineralošku analizu koncentrata,
- hemijsku analizu koncentrata.

Nakon izvršenih ispitivanja dobijeni su sledeći rezultati: veličina čestice od 90%, -0,020 mm, mineraloškom analizom su izdvojeni sledeći minerali: kvarc 44,1 %, pirit 33,6 %, sfalerit 12,2%, galenit 8,4 % i halkopirit 4,6 %. Hemijskom analizom koncentrata dobijen je sadržaj Au od 475,60 g/t i srebra Ag od 746,8 g/t.

Ključne reči: koncentrat, flotacija, mineraloška karakterizacija, hemijska karakterizacija

Abstract

The Blagojev kamen concentrate from the same name location, is obtained by polymetallic ore flotation. This concentrate presents a suitable raw material for non-ferrous and precious metals obtaining.

The aim of this paper is to define the physico-chemical properties of this concentrate.

Characterization of Blagojev kamen concentrate includes the following tests:

- Determination of grain size distribution,
- Mineralogical analysis of concentrate,
- Chemical analysis of concentrate.

The following results were obtained after carried out the above mentioned analyses: particle size of 90%, -0.020 mm; mineralogical analysis showed the following mineralogical composition: quartz, 44.1%, pyrite 33.6%, sphalerite 12.2%, galena 8.4% and chalcopyrite 4.6%. Chemical analysis of concentrate shows that the concentration of gold and silver is 475.60 g/t and 746.8 g/t, respectively.

Keywords: concentrate, flotation, mineralogical characterization, chemical characterization

1. UVOD

Rudni reon Blagojev kamen se nalazi na prostoru između Majdanpeka i Kučeva i čine ga rudna ležišta Grabova reka, Sveta Barbara i Brodice. Na ovom prostoru počinje eksploatacija zlatonosnih aluviona reke Pek još 1902.g. i traje do II Svetskog rata [1]. Nakon završetka rata ponovna proizvodnja iz aluviona se nastavlja 1948 godine i traje do 1952. Osnovna i detaljna eksploataciono geološka istraživanja rudnika Blagojev kamen su rađena u više faza.

Od 1989 godine započinju detaljna geološka istraživanja na nekoliko lokaliteta. Istraživanja preuzima Zavod za geologiju, Institut za bakar Bor, i traju u kontinuitetu do 1999 godine [1,2]. U toku ovog perioda istraživanja, na bazi istražnog bušenja metodom vertikalnih profila dobijeno je 4.619.455t rude sa 2,92 g/t Au, odnosno 13 468 kg Au, metodom horizontalnih profila dobijeno je oko 5.205.992 t rude sa 2,92 g/t Au, odnosno 15 201 kg Au[1].

U periodu 1990-2000 godine, u Institutu za bakar Bor, vršena su i tehnološka ispitivanja u laboratorijskom, poluindustrijskom i industrijskom obimu na tehnološkim uzorcima rovnog kvarca iz ležišta Grabova Reka, Sveta Barbara i Brodica; zatim na uzorcima zlatonosnih plagiogranita Grabove Reke i na uzorcima zlatonosnih peskova i šljunkova iz aluviona reke Pek, ležište Blagojev Kamen [1,2].

Prema raspoloživim rezultatima istraživanja i ispitivanja, rudnik Blagojev Kamen (B.K.) je ekonomski interesantan za eksploataciju i valorizaciju zlata i srebra. Pored visokog sadržaja Au i Ag u ovoj sirovini je prisutan i veliki broj obojenih metala. To potvrđuju i rezultati ispitivanja tehnološke probe polu-industrijskog obima, koji su se sastojali iz pripreme u Majdanpeku i metalurške prerade u Boru [3].

2. METODE KARAKTERIZACIJE

Ekperimentalna istraživanja su usmerena na karakterizaciji zlatonosnog polimetaličnog koncentrata sa lokaliteta Blagojev kamen. Koncentrat je uzorkovan po propisanoj proceduri i izdvojeni uzorak je iskorišćen za navedenu karakterizaciju [5].

Za određivanje fizičko-hemijskih karakteristika uzorka korišćene su standardne metode:

- Sitovna analiza,
- XRD analiza.

Za određivanje hemijskog sastava uzorka korišćene su sledeće analitičke metode:

- Atomska apsorpciona spektrofotometrija,
- Gravimetrijska metoda,

- Volumetrijska metoda,
- ICP-AES,
- Kupelacija (plamena analiza).

Sadržaj sumpora je određivan metodom spaljivanja sulfidnog sumpora.

3. REZULTATI KARAKTERIZACIJE

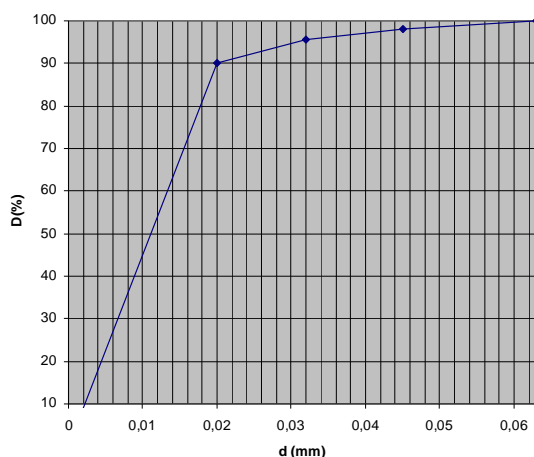
3.1. Granulometrijski sastav koncentrata

Metoda za određivanje granulometrijskog sastava zavisi od krupnoće i vrste sirovine. Shodno tome za određivanje granulometrijskog sastava tretiranog uzorka koncentrata Blagojev kamen primenjena je metoda prosejavanja (sitovna analiza) za koju je korišćen sistem sita od 63 μm do 20 μm .

Za sitovnu analizu uzorka korišćen je sistem sita TYLER, MPIF Standard 05, poslednji put potvrđen 1998. god. [5]. Rezultati su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Granulometrijska analiza uzorka Blagojev kamen B.K.

Otvor sita, d (mm)	m (%)	R (%)	D (%)
-0,063 +0,045	2,00	2,0	100,00
-0,045 +0,032	2,40	4,40	98,00
-0,032 +0,020	5,50	9,90	95,60
-0,020 +0	90,10	100,00	90,10

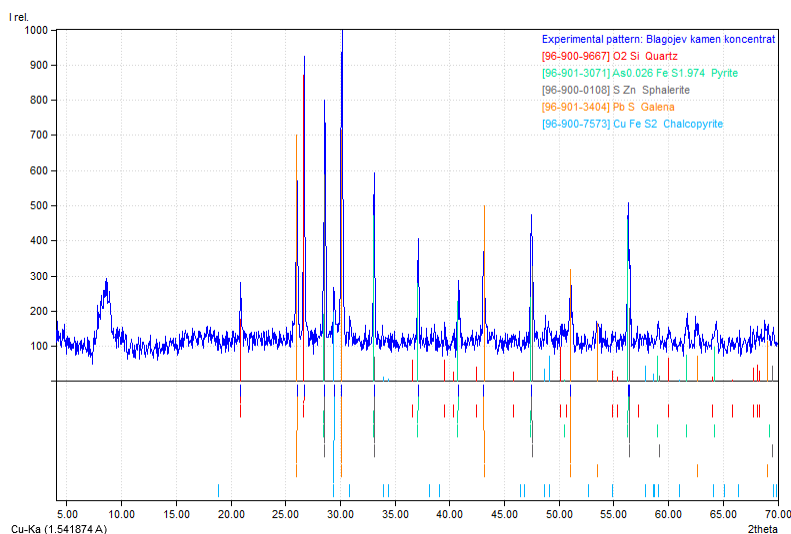


Sl. 1. Granulometrijski sastav uzorka B.K.

Rezultati sitovne analize koncentrata Blagojev kamen pokazuju da je oko 98% krupnoće ispod 32 μm , a najveći udeo pojedinačne frakcije je 90,10 % sitnije od 20 μm Slika 1.

3.2. Mineraloški sastav koncentrata

Mineraloški sastav koncentrata Blagojev Kamen dat je na slici 2. na kojoj se vide pikovi prisutnih minerala u koncentratu.



Sl. 2. Mineraloški sastav koncentrata Blagojev Kamen

Iz prikazane XRD-a analize prikazan na slici 2. Određen je mineraloški sastav koncentrata Blagojev Kamen koji je dat u tabeli 2.

Tabela 2. Mineraloški sastav koncentrata Blagojev Kamen

Red. br.	Procentni sadržaj %	Naziv minerala	Hemijska formula
1.	41,1	Kvarc	SiO ₂
2.	33,6	Pirit	FeS
3.	12,2	Sfalerit	ZnS
4.	8,4	Galenit	PbS
5.	4,6	Halkopirit	CuFeS ₂

Mineraloška analiza koncentrata Blagojev kamen pokazuje da su kvarc 41,1% i pirit 33,6% minerali sa najvećim sadržajem u datom koncentratu [5,6].

3.2. Hemijski sastav koncentrata

Koncentrat Blagojev kamen je najpre uzorkovan a zatim je određen njegov hemijski sastav. Rezultati hemijske analize uzorka su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3. Hemijska analiza koncentrata Blagojev kamen

Element	BK- 2	Analitička metoda	Standard/ Uputstvo
% Cu	2,19	AAS	BMK E.x.1
% Pb	13,01	AAS	BMK E.x.7
% Zn	8,56	AAS	BMK E.x.7
% Ca	1,38	AAS	*
% SiO ₂	17,72	G	BMK E.6.3
% Al ₂ O ₃	1,25	ICP-AES	*
% Fe	22,22	V	BMK E.a.1
% S	6,64	S	BMK E.д.1
g/t Ag	746,8	FA	SRPS B.G8.473
g/t Au	475,6	FA	SRPS B.G8.473
% As	0,29	ICP-AES	BMK E.r.1
% Se	<0,0040	ICP-AES	BMK E.r.1
% CaO	1,93	AAS	BMK E.x.3
% Cd	0,35	AAS	BMK E.x.7
% Mn	0,030	AAS	*
% Sn	<0,0010	ICP-AES	BMK E.r.1
% Sb	<0,0050	ICP-AES	BMK E.r.1
% Ni	0,025	AAS	BMK E.x.7
% Bi	<0,01	AAS	BMK E.x.7
% Ti	0,052	ICP-AES	*
% Mo	<0,0010	ICP-AES	*
% V	<0,0010	ICP-AES	*
% Co	0,018	AAS	*
% Cr	0,017	ICP-AES	*

Atomski apsorpcioni spektrofotometar, marke FAAS PERKIN ELMER 403 korišćen je za određivanje sadržaja bakra, olova, cinka, kalcijuma, kalcijum oksida, kadmijuma, mangana, nikla, bizmuta i kobalta.

Na osnovu dobijene hemijske analize vidi se da je koncentrat Blagojev kamen zlatonosni polimetalni koncentrat sa sadržajem Au – 475,6 g/t i Ag - 746,8 g/t koji može poslužiti kao jedna od sirovina za dobijanje obojenih i plemenitih metala [4]. Prerada koncentrata Blagojev kamen je moguća hidrometalurškim [7,8], i pirometalurškim postupkom. Hidrometalurški postupak prerade ovog koncentrata moguć je kao samostalne sirovine, dok za pirometaluršku preradu koncentrata Blagojev kamen je potrebno pridodati još drugih koncentrata koji su sa većim sadržajem bakra.

4. ZAKLJUČAK

Zbog visokog sadržaja zlata, srebra kao i bakra u cilju razvoja odgovarajuće tehnologije dobijanja navedenih metala urađena je karakterizacija uzorka zlatonosnog koncentrata Blagojev kamen iz koje se može zaključiti sledeće:

- koncentrat Blagojev kamen predstavlja sirovinu kod koje je sadržaj zlata od 475,6 g/t i srebra od 746,8 g/t veći u odnosu na ostale koncentrate Majdanpečkog revira.
- mineraloška analiza koncentrata Blagojev kamen pokazuje da su od minerala najprisutniji kvarc 44,1% i pirit 33,6%

ZAHVALNICA

Ovaj rad je realizovan u okviru projekta TP 34004 za period 2011-2014 pod nazivom "Razvoj ekoloških i energetski efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala kombinacijom bioluženja, solventne ekstrakcije i elektrolitičke rafinacije" koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] M. Bugarin, (1994); Elaborat o rezervama zlata i srebra ležišta Grabova reka i Sveta Barbara –B. Kamen Bor, Institut za bakar Bor
- [2] M. Petković, M. Bugarin, K. Romić, R. Kontulović, (1993); Studija ocene potencionalnosti zapadnog oboda vend-kobrijske vulkanogeno sedimentne formacije B. Kamen u pogledu zlata RGF-BEOGRAD Institut za bakar Bor
- [3] M. Petković, K. Romić, M. Bugarin (1989); Studija izučavanja kriterijuma razmeštanja kvarcnih tics u Blagojevom Kamenu, RGF-Beograd-smer ILMS
- [4] Nikola V. Pacović, (1980); Hidrometalurgija
- [5] MPIF Standard 40, "Determination of Impact Energy of Unnotched Powder Metallurgy Test Specimens", Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 2000.
- [6] Minić D., Antić-Jovanović A.: Fizička hemija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 2005.
- [7] D. Stanković, Lj. Mladenović, Leaching of Concentrate from Blagojev Kamen with Sodiumsulphite Solution, 13th Internacional Research/Expert Conference "Trends in the development of Machinery and Associated Technology", TMT 2009, Hammamet, Tunisia. 16-21 Oktober 2009, 137-138
- [8] Lj. Mladenović, D. Stanković, R. Marković, M. Petrov, R. Jogrić, Izdvajanje Au iz polimetalčnih ruda metodom hloriranja, Bakar 33(2008)2, str. 29-35.

UDK: 669.231/.295(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Metalurgija

**LEGURE SISTEMA PtTi: UTICAJ SADRŽAJA TITANA
NA MEHANIČKE KARAKTERISTIKE PLATINE NA
SOBNOJ I VISOKIM TEMPERATURAMA**

**PtTi SYSTEM ALLOYS: THE EFFECT OF TITANIUM
CONTENT ON THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF
PLATINUM AT ROOM AND HIGH TEMPERATURES**

Biserka Trumić¹, Draško Stanković¹, Silvana Dimitrijević¹,
Aleksandra Ivanović¹, Lidija Gomidželović¹, Saša Marjanović²

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, Bor 19210, Srbija

²Tehnički fakultet Bor

Izvod

U radu su predstavljene rezultati ispitivanja mehaničkih karakteristika čiste platine i legura platine sa 0.55, 0.25 i 1.3% Ti kako na sobnoj tako i na visokim temperaturama. Dodatak titana, pokazano je, dovodi do ojačavanja platine. Takođe, ispitana je otpornost legura Pt sa 0.2, 0.5, 2, 3 i 5% Ti na visokim temperaturama. Dobijeni rezultati prikazani su u vidu kinetičkih krivih oksidacije. Prikazana je i karakteristična mikrostruktura platinskih uzoraka nakon unutrašnje oksidacije.

Ključne reči: Platina-titan legure, mehaničke karakteristike, kinetika oksidacije

Abstract

This paper presents the test results of mechanical characteristics of pure platinum and platinum alloys with 0.55, 0.25, and 1.3% Ti at room and high temperatures. Addition of titanium, it has been shown, leads to a strengthening of platinum. The resistance of Pt alloys with 0.2, 0.5, 2.3, and 5% Ti, at high temperatures was also tested. The obtained results are present in the form of kinetic curves of oxidation. A characteristic microstructure of platinum samples after internal oxidation is also present.

Keywords: platinum-titanium alloys, mechanical characteristics, oxidation kinetics

1. UVOD

Dijagram sastava sistema Pt-Ti je u fazi izrade. Karakter uzajamnog dejstva komponenata u sistemu je složen. Otkriveno je prisustvo čitavog niza hemijskih jedinjenja, pri čemu neki od njih (TiPt) imaju polimorfni karakter.

Rastvorljivost titana u platini iznosi oko 18% (at.), a rastvorljivost platine u titanu je na 840°C manja od 5% (at.) [1-5].

Platina i platinski metali su elementi osme grupe Periodnog sistema elemenata i pripadaju tzv. prelaznim metalima sa delimično popunjenom 4-d (rutenijum, rodijum, paladijum) i 5-d (osmijum, iridijum, platina) elektronskom orbitalom [7-8].

Posledice takve elektronske konfiguracije je niz karakterističnih osobina: povišena koroziona postojanost, vatrootpornost, niz povoljnih fizičko - mehaničkih svojstava elemenata platinske grupe.

Zbog visoke cene platine i platinskih metala istraživanja u svetu su veoma skupa i ograničena. [9]

Predmet brojnih istraživanja su bila stabilnost platinskih fimoa i prevlaka na visokim temperaturama [10-12].

Ispitivanje kristalne strukture i električnih osobina prevlaka platine sa Ti i Ta bio je predmet istraživanja grupe autora [13-15].

Predstavljene su i specijalne metalografske procedure za nagrivanje uzoraka na bazi platine i platinskih metala [16].

Ispitivan je uticaj plastične deformacije i kaljenja na mehaničke osobine NiPt [13].

2. EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

Platina za izradu legura dobijena je kao sporedan proizvod u okviru proizvodnje elektrolitičkog bakra RTB, Srbija [6]. Dodatnom rafinacijom postignuta je neophodna čistoća (99.95%). Sastav ispitivanih uzoraka je naveden u tabeli 1.

Tabela 1. Sastav ispitivanih uzoraka (u atomskim %)

Legura	Pt (at. %)	Ti (at. %)
Pt	100	0
PtTi0.05	99.95	0.05
PtTi0.25	99.75	0.25
PtTi1.3	98.7	1.3
PtTi0.2	99.8	0.2
PtTi0.5	99.5	0.5
PtTi2	98	2
PtTi3	97	3
PtTi5	95	5

Primeše u ispitivanim uzorcima bile su karakteristične za sirovinu borskog nalazišta – Pd, Ag, Au, Bi, Sb, As, Cu.

Topljenje uzoraka vršeno je u srednje-frekventnoj indukcionoj peći. Žarenje uzoraka vršeno je u elektrootpornoj peći tipa LP08.

Za ispitivanje vremenske čvrstoće i izduženja, na visokim temperaturama, korišćen je uređaj Mayes MK2 TC/10.

Hemijska analiza materijala za uzorke izvršena je na atomskom apsorpcionom spektrofotometru. Promene u mikrostrukтури praćene su na optičkom mikroskopu.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

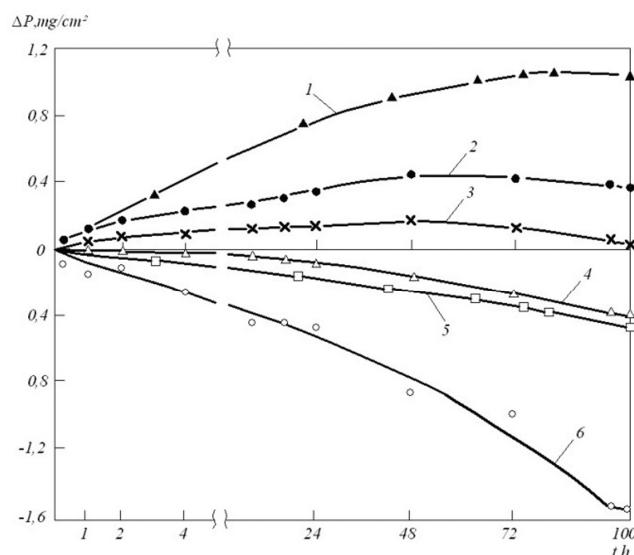
U cilju ispitivanja mehaničkih karakteristika korišćene su legure platine sa sadržajem 0,05; 0,25 i 1,3 (at.) % Ti. Za dobijanje legura ovih sastava korišćena je platina tehničke čistoće. Svojstva legura su ispitivana na rekristalisanom žici prečnika 0,5 mm i dužine 500 mm. Dobijeni rezultati prikazani su tabeli 2.

Tabela 2. Svojstva platine i njenih legura sa titanom

Sastav legure, %	$t_{\text{rekristalizacije}}$, °C	HV	$H\mu$	R_m 20, MPa	A_{20} , %	R_m , MPa, na t , °C		Vreme do razaranja, h
						1300	1500	
Pt, teh. čistoće	800	53.1	82.0	255	6.4	274	1.7	0.5
PtTi0.05	800	60.3	90.0	317	6.4	291	-	0.72
PtTi0.25	800	100.3	127.0	367	7.7	327	-	1.0
PtTi1.3	1000	250.1	286.0	564	9.0	453	275	5.6

Na osnovu prezentovanih rezultata u tabeli 1, može se izvesti zaključak da titan značajno ojačava platinu kako na sobnoj tako i na visokim temperaturama, pri čemu efekat ojačavanja je veći sa većom koncentracijom legirajućeg elementa u leguri. Istovremeno sa ojačavanjem platine povećava se i plastičnost legure.

Ispitivana je takođe i otpornost legura platine na visokim temperaturama, na vazduhu, sa 0.2; 0.5; 2; 3 i 5% (at.) Ti. Ispitivanja su vršena na 1300°C na uzorcima u obliku žice prečnika 0.5 mm i dužine 500 mm. Uzorci su žareni u visoko temperaturnoj silikatnoj peći i kroz određeno vreme izvlačeni iz nje i mereni na analitičkoj vagi. Ukupno trajanje svakog opita iznosio je 100 h. Dobijeni rezultati u vidu kinetičkih krivih oksidacije prikazani su na slici 1.



Sl. 1. Kinetičke krive oksidacije legura Pt-Ti na 1300°C: 1-5%Ti; 1-3%Ti; 3-2%Ti; 4-0.5%Ti; 5-0.2%Ti; 6-čista Pt

U početnom stadijumu procesa (pri žarenju od 1 h) sposobnost uvećanja mase pripisuje se oksidaciji titana zahvaljujući njegovom većem afinitetu prema kiseoniku u odnosu na platinu. Istovremeno dolazi do isparavanja platine. U daljem kraćem periodu dolazi do ravnoteže između procesa uvećanja mase i isparenja oksida platine.

Daljim produženjem vremena žarenja, do 4 h, u legurama sa niskim sadržajem titana (0.2 i 0.5% (at.)) preovlađuje isparavanje platine. Kod legura sa sadržajem titana od 2 i 3% (at.) primećeno je linearno uvećanje mase do nekih 48 h dok u leguri sa 5% Ti ista pojava ide do 100 h oksidacije.

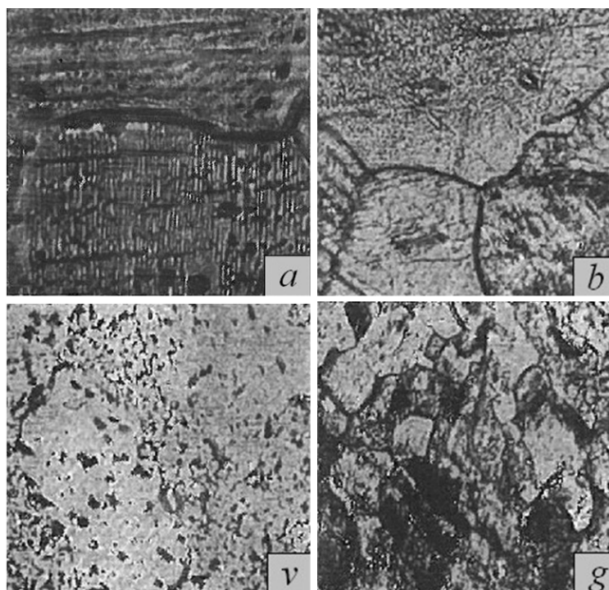
Ispitivanja površine oksidisanih uzoraka rentgenostrukturnom metodom pokazala su prisustvo oksida-titana, TiO_2 , zahvaljujući većem afinitetu legirujućeg elementa prema kiseoniku u poređenju sa platinom.

Dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost ojačavanja platine elementima sa većim afinitetom prema kiseoniku u odnosu na nju, što za posledicu ima unutrašnju oksidaciju dobijenih legura.

Predmet ispitivanja bile su legure platine sa 2 i 3% Ti, kao i čista platina tehničke čistoće u vidu ispoliranih uzoraka.

Na slici 2 predstavljena je mikrostruktura površine uzoraka platine i legura posle oksidacije na vazduhu na 800°C u trajanju od 48 h. Na površini platin-skog uzorka uočen je karakterističan reljef (slika 2.a) nastao kao posledica

isparenja oksida Pt_3O_4 , a na površini legura su vidne klice oksida. Gustina rasporeda zavisi od orijentacije zrna. Režim oksidacije je biran na takav način da se dobiju čestice oksida ravnomerno raspoređene po uzdužnom preseku uzorka. Tipičan vid takve strukture prikazan je na slici 2.g.



Sl. 2. Mikrostruktura površine uzoraka platine i njenih legura s titanom, na vazduhu, na 800°C u trajanju od 48 h: a-Pt; b - Pt-2% (at.) Ti; c) – Pt 3%(at.)Ti; d) – Pt-2% (at.) Ti nakon nagrizanja; (uvećanje x200 (a,g) i x450 (b,v))

4. ZAKLJUČAK

U radu su predstavljeni rezultati istraživanja mehaničkih karakteristika legura na bazi platine sa 0.05, 0.25 i 1.3% (at.) Ti, na sobnoj i visokim temperaturama. Sa povećanjem sadržaja legirnog elementa dolazi do povećanja otpornosti platine. Istovremeno sa povećanjem otpornosti povećava se i plastičnost legura.

Dalje, ispitana je visokotemperaturna otpornost uzoraka sledećih sastava: PtTi0.2, PtTi0.5, PtTi2, PtTi3 i PtTi5 (at.)%. na 1300°C. Dobijeni rezultati prikazani su u vidu kinetičkih krivih oksidacije. Oni ukazuju na mogućnost ojačavanja platine elementima sa većim afinitetom prema kiseoniku u odnosu na nju. Posledica napred rečenog je unutrašnja oksidacija dobijenih legura, odnosno povećanje visoko temperaturene otpornosti platine.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je nastao kao rezultat istraživanja na projektima TR34024 „Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda“ i TR34029 “Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visoko temperaturnim procesima katalize“, finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] H. Gavin, *Platinum Met. Rev.* 54 (2010) 166.
- [2] E. Preston, *Platinum Met. Rev.* 4 (1960) 48
- [3] D.F. Lupton, J. Merker, B. Fischer, R. Völkl, *Platinum Materials for the glass industry, 24th International Precious Metals Conference, Williamsburg, Virginia, USA, 1–14 June 2000.*
- [4] Y. Ning, Z. Yang, H. Zhao, *Platinum Met. Rev.* 4 (1996) 80.
- [5] N. Yuantao, Y. Zhengfen, *Platinum Met. Rev.* 43 (1999) 62.
- [6] B. Trumić, D. Stanković, V. Trujić, *J. Min. Metall. Sect. B*, 45 (1) (2009) 79.
- [7] B. Wu, G. Liu, *Platinum Met. Rev.* 41 (1997) 81.
- [8] M. Funabikia, T. Yamadaa, K. Kayanoa, *Catal. Today* 10 (1991) 33.
- [9] B. Trumić, D. Stanković, N. Tomić, S. Šojić Danilović, *Materijali na bazi platine za izradu nakita, Bakar*, vol.33, 2 (2008)
- [10] T. Biggs, S.S. Taylor, E. Van der Lingen, *Platinum Met. Rev.* 49 (2005) 2.
- [11] John C. Wright, *Platinum Metals Rev.*, 46 (2) (2002) 66.
- [12] F. Xiao, F. Zhao, D. Mei, Z. Mo, B. Zeng, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 3481
- [13] I. R. McGill, *Platinum Metals Rev.*, 31 (2) (1987) 74.
- [14] J. Luyten, J. De Keyzer, P. Wollants, C. Creemers, *Calphad* 33 (2009) 370.
- [15] J. Luyten, C. Creemers, *Surf. Sci.* 602 (2008) 2491.
- [16] Y. Chen, S. Liao, H. Deng, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6074.

UDK: 669.234/.24(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Metalurgija

**ISPITIVANJE UTICAJA PARAMETARA PROCESA
HOMOGENIZACIONOG ŽARENJA NA MEHANIČKE
OSOBI NE I ELEKTROPROVODNOST PdNi5 LEGURE**

**INVESTIGATION THE EFFECT OF HOMOGENIZATON
ANNEALING PROCESS ON MECHANICAL PROPERTIES AND
ELECTROCONDUCTIVITY OF PdNi5 ALLOY**

Aleksandra Ivanović¹, Biserka Trumić¹, Saša Marjanović²,
Goran Milovanović², Vesna Marjanović¹, Silvana Dimitrijević¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, ²Tehnički fakultet Bor

Izvod

Legure Pd-Ni do sada nisu puno ispitivane, međutim njihova primena u procesu proizvodnje azotne kiseline u funkciji Pd-katalizatora – hvatača u cilju smanjenja gubitaka platinskih metala je podstakla na mnogo obimnija i detaljnija ispitivanja ovog sistema.

Ovim radom se imalo za cilj da se utvrdi ponašanje livene nedeformisane PdNi5 legure u zavisnosti od naknadne termičke obrade žarenjem. U tom smislu, izvršena su ispitivanja električne provodnosti, tvrdoće i mikrotvrdoće pri raznim temperaturama i vremenima žarenja.

Ključne reči: PdNi5 legura, katalizatori-hvatači, termomehanička obrada

Abstract

Pd-Ni alloys have not been much studied, but their use in the production of nitric acid in a function of Pd-catalyst - catcher in order to reduce losses of platinum metals is to encourage more numerous and more detailed research of this system.

This paper aimed to determine the behavior of cast alloys deformed PdNi5 depending on the subsequent thermal annealing treatment. In this sense, the electrical conductivity, hardness and microhardness at different temperatures and times of annealing were investigated.

Keywords: PdNi5 alloy, catalysts-catchers, thermomechanical processing

UVOD

Jedna od važnijih primena legura na bazi paladijuma jeste izrada katalizatorskih mreža za katalitičku oksidaciju amonijaka u procesu proizvodnje azotne kiseline. Uloga katalizatora-hvatača sastoji se u redukciji isparljivog oksida platine iz gasne struje, do metalnog oblika i zadržavanja metalne platine na površini paladijumskog katalizatora-hvatača [1].

Legure sistema Pd-Ni predstavljaju alternativu do sada korišćenim legurama za izradu katalizatora-hvatača (čist Pd i legure sistema Pd-Au). S tim u vezi se proučavaju različiti režimi termomehaničke obrade sa ciljem dobijanja legure sistema Pd-Ni sa odgovarajućim mehaničkim osobinama. Mehaničke osobine paladijuma se mogu znatno poboljšati legiranjem niklom i odgovarajućim režimom termomehaničke obrade [2-6]. Na ovaj način se dobija legura PdNi5 sa atraktivnom kombinacijom osobina za primenu u agresivnim sredinama na visokim temperaturama i pritiscima kakvi postoje u procesu katalitičke oksidacije amonijaka.

Paladijum ima relativno malu tvrdoću i čvrstoću a dosta veliko izduženje i kontrakciju. Hladna deformacija utiče na otvrdnjavanje paladijuma, povećavajući pri tome tvrdoću i čvrstoću, a smanjujući plastična svojstva. Povećanje svojstava koja izražavaju otpornost prema deformaciji (zatezna čvrstoća, granica razvlačenja, tvrdoća), kao i smanjenje onih svojstava koja su mera plastičnosti (izduženje i kontrakcija), negativno se odražava na sposobnost paladijuma i legura na bazi paladijuma za dalju plastičnu preradu. S tim u vezi, paladijum se najčešće primenjuje u obliku legura [6-8]. Legiranjem se postiže iskorišćenje dobrih svojstava paladijuma (visoka koroziona postojanost, toplotna provodljivost, elektroprovodljivost, dobra elastičnost i kovnost i dr.) uz umanjeње loših mehaničkih osobina (mala tvrdoća i čvrstoća). Kao legirni elementi koriste se plemeniti metali, kao i Cu, Zn, Ni i Sn. Legiranje paladijuma niklom, za potrebe izrade katalizatora-hvatača, vrši se sa ciljem poboljšanja mehaničkih osobina paladijuma, obzirom da katalizatori-hvatači rade u agresivnim sredinama na visokim temperaturama i pritiscima. S druge strane, sadržaj nikla od 5% ne smanjuje hemijsku postojanost i katalitičku moć paladijuma, što omogućava primenu ove legure za izradu katalizatora-hvatača [1,6].

Sadržaj nikla od 4-6% u paladijumu doprinosi znatnom povećanju tvrdoće u odnosu na čist paladijum, dok sadržaj od 16% nikla u leguri sa paladijumom uzrokuje pucanje prilikom plastične prerade. Legure sistema paladijum-nikal imaju veću tvrdoću, manje zaostale napone i bolju plastičnost od čistog paladijuma.

EKSPERIMENTALNI DEO

Proces proizvodnje legure PdNi5 za izradu katalizatora-hvatača odvijao se kroz sledeće tehnološke operacije: priprema materijala za topljenje koja je obuhvatila presovanje praha Pd (čistoće 99,99%) i Ni u obliku lima (čistoće 99,95%) na hidrauličnoj presi snage 270 kP/cm², zatim je izvršeno topljenje u zaštitnoj atmosferi vakuuma, ovako dobijenih otpresaka, u srednje frekven-tnoj indukcionoj peći, u loncu od MgO, dimenzija $h_1 \times h_2=85 \times 80$ mm, $d_1 \times d_2 = 65 \times 55$ mm na temperaturi od 1520°C. Pre livenja šarža se pregreva za 150 - 170°C. Livenje je izvršeno u grafitnim kokilama dimenzije Ø20 mm prethodno zagrejanim na 350 - 400 °C. Nakon dobijanja odlivaka, izvršena je njihova termička obrada u cilju otklanjanja kristalne segregacije u komornoj elektro-otpornoj peći tipa LP08. U cilju utvrđivanja ponašanja livene nedefor-misane PdNi5 legure u zavisnosti od naknadne termičke obrade žarenjem izvršena su ispitivanja tvrdoće, mikro-tvrdoće i elektroprovodnosti pri vremenima homogenizacionog žarenja 30- 90 minuta i temperaturama: 800°, 900° i 1000°C.

Na dobijenim uzorcima ispitivana je tvrdoća, mikrotvrdoća i elektroprovodnost. Ispitivanje tvrdoće i mikrotvrdoće vršeno je na uzorcima prečnika 20 mm i visine 5 mm pripremljenih po standardnoj proceduri kao za metalo-grafska ispitivanja.

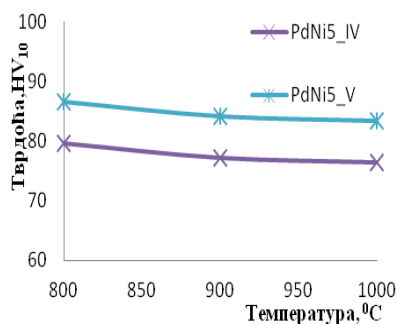
Tvrdoća je merena na kombinovanom aparatu za merenje tvrdoće po Vikersu i Brinelu proizvođača WPM (Werkstoffprüfmaschinen), Nemačka, sa opsegom merenja tvrdoće od 5 do 250 daN pri opterećenju od 5 kgf (49,05 N) i vremenu trajanja opterećenja od 15 sekundi. Mikrotvrdoća je merena na uređaju „PMT 3“ pri opterećenju od 150 g i trajanju opterećenja od 15s a elektro-provodnost je merena uz pomoć Vistonovog mosta.

REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA

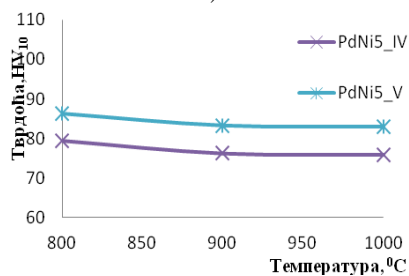
U tabeli 1 prikazana je vrednost tvrdoće livenih uzoraka dok su na slikama 1 i 2 prikazane vrednosti promene tvrdoće i mikrotvrdoće sa temperaturom homogenizacionog žarenja.

Tabela 1. Tvrdoća livenih uzoraka

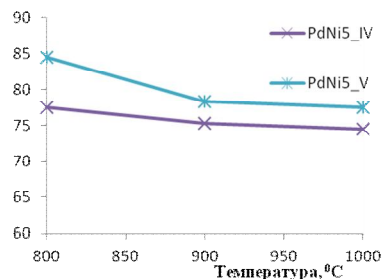
Uzorak	Tvrdoća, HV/10 daN
PdNi5-IV	98,2
PdNi5-V	97,5



a)

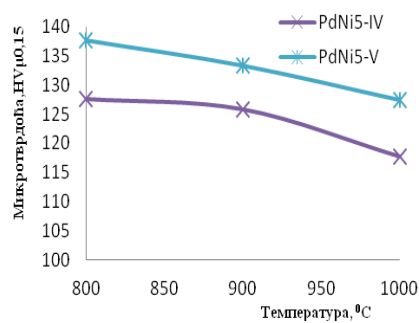


b)

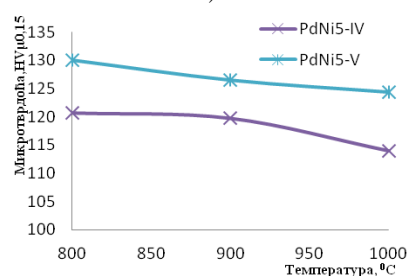


v)

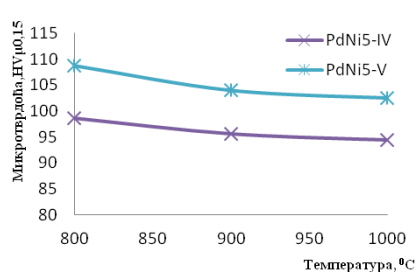
Sl. 1. Zavisnost tvrdoće legure PdNi5 od temperature žarenja pri a) 30, b) 60, v) 90 minuta



a)



b)

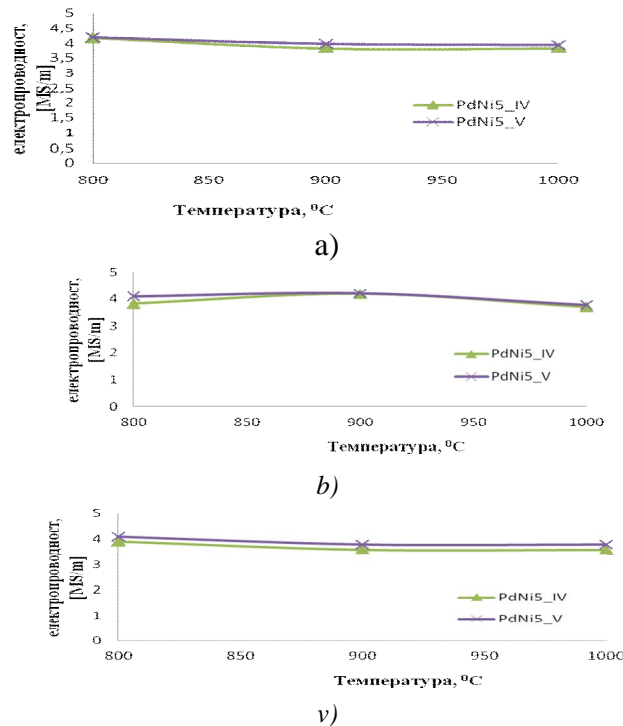


v)

Sl. 2. Zavisnost mikrotvrdoće legure PdNi5 od temperature žarenja pri a) 30, b) 60, v) 90 minuta

U odnosu na tvrdoću nakon livenja (tabela 2), sa porastom temperature i vremena homogenizacionog žarenja ne dolazi do bitnije promene u vrednostima tvrdoće i mikrotvrdoće, ali je primećen trend blagog pada i tvrdoće i mikrotvrdoće, kao posledice uklanjanja nehomogenosti u strukturi nastalih usled neravnotežnih uslova očvršćavanja rastopa u grafitnim kokilama

Na slici 3 prikazana je promena električne provodnosti sa temperaturom žarenja.



Sl. 3. Zavisnost elektroprovodnosti uzoraka PdNi5 legure od temperature žarenja pri a) 30 minuta; b) 60 minuta; v) 90 minuta

Uočava se da, kao i u slučaju krivih za tvrdoću (slika 1.) i mikrotvrdoću (slika 2.), dolazi do pada električne provodnosti u temperaturnom intervalu 800-1000°C, odnosno u intervalu 30-90 minuta, koji nastaje kao rezultat legiranja paladijuma niklom i temperaturne zavisnosti pokretljivosti elektrona.

Na osnovu rezultata ispitivanja uočava se da sa produžetkom vremena žarenja

ZAKLJUČAK

Na osnovu obavljenih ispitivanja mehaničkih i električnih karakteristika na uzorcima legure PdNi5 posle naknadne obrade žarenjem, može se zaključiti sledeće:

- Sa porastom temperature homogenizacionog žarenja primećen je trend blagog pada tvrdoće kao posledice uklanjanja nehomogenosti u strukturi nastalih usled neravnotežnih uslova očvršćavanja rastopa u grafitnim kokilama
- Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće pokazuju da svi uzorci legure PdNi5 ostvaruju pad mikrotvrdoće u toku žarenja na temperaturama od 800-

1000°C u vremenskom intervalu 30-90 minuta. Ovakav karakter promene mikrotvrdoće je posledica uklanjanja nehomogenosti u strukturi nastalih prilikom livenja.

- Kao rezultat legiranja paladijuma niklom i temperaturne zavisnosti pokretljivosti elektrona, dolazi do pada električne provodnosti kod svih uzoraka u temperaturnom intervalu 800-1000°C sa porastom vremena od 30-90 minuta.

ZAHVALNOST

Ovaj rad je nastao kao rezultat istraživanja na projektu TR34029 "Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visoko temperaturnim procesima katalize", finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] A. Ivanović, B. Trumić, S. Ivanov, S. Marjanović, Modelovanje uticaja temperature i vremena homogenizacionog žarenja na tvrdoću PdNi5 legure, Hem. ind. 68 (5) (2014), 597–603
- [2] M. Antler, The Application of Palladium in Electronic Connectors, Platinum Metals Rev. 26(3), 106 (1982).
- [3] H. W. Jang, H. K. Cho, J. Yong Lee, Jong-Lam Lee, Microstructural and Electrical Investigation of Low Resistance and Thermally Stable Pd/Ni Contact on p-Type GaN, J. Electrochem. Soc. 150(3), G212 (2003).
- [4] K. Ikeda, Electrical Resistivity and Ferromagnetism in Ni-Pd Alloys, Journal of Applied Physics, 62(11), 4499 (1987).
- [5] A. Tari, B. R. Coles, Electrical Resistivity and the Transition TO Ferromagnetism in the Palladium-nickel Alloys, Journal of Physics F: Metal Physics, 1(6)(1971), L69.
- [6] A. T. Ivanovic, B. T. Trumic, N. S. Vukovic, S. R. Marjanovic, B. R. Marjanovic, The influence of melting atmosphere and casting on the mechanical and structural characteristics of palladium-nickel alloy, Journals of optoelectronics and advanced materials, 16(7-8)(2014), 925 – 932.
- [7] E. Savitsky, V. Polyakova, N. Gorina, N. Roshan, Physical metallurgy of platinum metals, Translated from Metallovdennije platinovyh metallov, Metalurgiya Publishers, Moscow, 1975.
- [8] S. Dimitrijević, S. Dragulović, Z. Stanojević-Šimšić, A. Ivanović, B. Čadenović, Regeneracija plemenitih metala iz dentalne legure, Bakar 33(2008)2,13-17.

UPUTSTVO AUTORIMA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Adresa uredništva je:

Časopis BAKAR

Institut za rudarstvo i metalurgiju

Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

E-mail: nti@irmbor.co.rs ; biserka.trumic@irmbor.co.rs

Telefon: 030/454-260; 030/454-272

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; biserka.trumic@irmbor.co.rs
Telephone: +381 30/454-260; +381 30/454-272

We are thankful for all authors on cooperation.

SADRŽAJ
CONTENS

M. Milivojević, J. Petrović, Lj. Todorović, T. Urošević, Z. Petrović, V. Krstić, S. Đorđievski	
ODREĐIVANJE SADRŽAJA ANTIMONA U LEGURAMA BAKRA POMOĆU TEHNIKA: OES, XRFA I ICP-AES	
DETERMINATION OF ANTIMONY CONTENT IN COPPER ALLOYS USING THE OES, XRFA AND ICP-AES TECHNIQUES	1
T. Urošević, M. Milivojević, Z. Petrović, S. Đorđievski, V. Krstić, N. Petrović, J. Petrović	
KINETIKA SORPCIJE ARSENA IZ VODA NA SORBENT TITAN DIOKSID DOPOVAN GVOŽDEM	
KINETICS OF SORPTION OF ARSENIC FROM WATER ON SORBENT TITANIUM DIOXIDE DOPED WITH IRON	13
S. Đorđievski, V. Krstić, S. Stanković, J. Petrović, T. Urošević, M. Milivojević	
PRIMENA TIOCIJANATNIH KOMPLEKSA GVOŽĐA (III) ZA SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE UKUPNOG GVOŽĐA U VODI	
APPLICATION OF IRON (III) THIOCYANATE COMPLEXES IN SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TOTAL IRON IN WATER	21
V. Krstić, M. Milivojević, T. Urošević, Z. Petrović, L. Gomidželović, S. Đorđievski, S. Stanković	
KONTROLNE KARTE U LABORATORIJSKIM USLOVIMA PRIMENJENE NA ELEMETARNI ANALIZATOR, CHNS	
CONTROL CHARTS IN THE LABORATORY CONDITIONS APPLIED TO THE ELEMENTAL ANALYZER, CHNS	35
Z. Petrović, T. Urošević, N. Petrović, R. Kovačević, J. Petrović, V. Krstić, M. Milivojević	
RASTVARANJE GEOLOŠKIH UZORAKA U VULKANU, AUTOMATIZOVANOM INSTRUMENTU ZA RASTVARANJE ZA DALJU ANALIZU SREBRA INSTRUMENTALNIM METODAMA	
DISSOLUTION OF GEOLOGICAL SAMPLES IN VULKAN AUTOMATED INSTRUMENT FOR SILVER ANALYSIS BY INSTRUMENTAL METHODS	45
D. Božić, M. Gorgievski, S. Dragulović, Z. Stanojević Šimšić, S. Dimitrijević	
DOBIJANJE KOBALTA IZ ISTROŠENIH LITIJUM-JONSKIH BATERIJA	
RECOVERY OF COBALT FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES	51

M. S. Milićević, T. M. Stojanović, V. M. Nejković	
PRENOS TOPLOTE PRI VISOKOFREKVENTNOM ZAVARIVANJU	
HEAT TRANSMISSION PROCESS BY HIGH FREQUENCY WELDING	57
S. Stankov	
UPRAVLJAČKO-NADZORNI SISTEM POSTROJENJA ZA PRIPREMU I DOZIRANJE VEZIVA U POGONU ZA PROIZVODNJU MINERALNE VUNE	
CONTROL AND SUPERVISORY SYSTEM OF FOR BINDER PREPARATION AND DOSAGE PROCESS IN THE MINERAL WOOL PRODUCTION PLANT	67
D. Stanković, V. Conić, Z. Stanojević Šimšić, R. Lekovski, S. Krstić	
FIZIČKO HEMIJSKE KARAKTERISTIKE POLIMETALIČNOG KONCENTRATA BLAGOJEV KAMEN	
PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF POLYMETALLIC CONCENTRATE FROM BLAGOJEV KAMEN	83
B. Trumić, D. Stanković, S. Dimitrijević, A. Ivanović, L. Gomidželović, S. Marjanović	
LEGURE SISTEMA PtTi: UTICAJ SADRŽAJA TITANA NA MEHANIČKE KARAKTERISTIKE PLATINE NA SOBNOJ I VISOKIM TEMPERATURAMA	
PtTi SYSTEM ALLOYS: THE EFFECT OF TITANIUM CONTENT ON THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF PLATINUM AT ROOM AND HIGH TEMPERATURES	89
A. Ivanović, B. Trumić, S. Marjanović, G. Milovanović, V. Marjanović, S. Dimitrijević	
ISPITIVANJE UTICAJA PARAMETARA PROCESA HOMOGENIZACIONOG ŽARENJA NA MEHANIČKE OSOBINE I ELEKTROPROVODNOST PdNi5 LEGURE	
INVESTIGATION THE EFFECT OF HOMOGENIZATON ANNEALING PROCESS ON MECHANICAL PROPERTIES AND ELECTROCONDUCTIVITY OF PdNi5 ALLOY	95
