

Пројекат ТР 34004: „Развој еколошких и енергетски ефикаснијих технологија за производњу обојених и племенитих метала комбинацијом биолужења, солвентне екстракције и електролитичке рафинације“

**ТЕХНИЧКО И РАЗВОЈНО РЕШЕЊЕ  
(М 83)**

**ИЗДВАЈАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОЦЕСА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКЕ  
РАФИНАЦИЈЕ БАКРА  
бр. Т1/2015**

Подносилац захтева:

*Vesna Čonić*

Др Весна Цонић, научни сарадник

*Бор, новембар, 2015.*



Датум:12. 11.2015.

## НАУЧНОМ ВЕЋУ ИНСТИТУТА ЗА РУДАРСТВО И МЕТАЛУРГИЈУ БОР

**Предмет: Покретање поступка за валидизацију и верификацију техничког решења**  
У складу са ПРАВИЛНИКОМ О ПОСТУПКУ И НАЧИНУ ВРЕДНОВАЊА И КВАНТИТАТИВНОМ ИСКАЗИВАЊУ НАУЧНОИСТРАЖИВАЧКИХ РЕЗУЛТАТА, (Сл. Гласник, РС 38/2008.), обраћамо се Научном Већу Института за рударство и металургију Бор, са молбом да покрене поступак за валидацију и верификацију техничког решења бр Т1/34004, под називом:

### ИЗДВАЈАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОЦЕСА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКЕ РАФИНАЦИЈЕ БАКРА (М83)

Аутора:

Др Весна Цонић, научни сарадник  
Др Силвана Димтријевић, научни сарадник  
Др Драган Милановић, виши научни сарадник  
Др Радмила Марковић, научни сарадник  
Сузана Драгуловић, дипл.инж.техн.  
Сања Бугариновић, дипл.инж.руд.  
Др Ивана Јовановић, дипл.инж.руд.

Техничко решење (М83) је резултат пројекта ТР 34004: „Развој еколошких и енергетски ефикаснијих технологија за производњу обојених и племенитих метала комбинацијом биолужења, солвентне екстракције и електролитичке рафинације“ и ТР 33023: „Развој технологија флотацијске прераде руда бакра и племенитих метала ради постизања бољих технолошких резултата“. Предложено техничко решење је резултат пројекта ТР 34004 и ТР 33023, за период 2011-2015. године.

За рецензенте предлагем:

1. Проф. др Миле Димитријевић, ванредни професор, Технички факултет Бор-Универзитет у Београду
2. Др Јован Попић, научни саветник, ИХТМ- Универзитет у Београду

Сагласан руководиоца пројекта ТР34004:

*Р. Лековски*

Др Ружица Лековски, виши научни саветник, ИРМ Бор

Подносилац захтева:

*Весна Цонић*

Др Весна Цонић, научни сарадник



**ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО  
И МЕТАЛУРГИЈУ БОР  
НАУЧНО ВЕЋЕ**

**Број: XXIX/6.**

**Од 13.11.2015. године**

На основу Правилника о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача, прилог 2 (Сл.гласник РС бр.38/2008), Научно веће је на XXIX-ој седници одржаној дана 13.11.2015. године донело:

**ОДЛУКУ**

*о покретању поступка за валидацијом и верификацијом  
техничког решења и именовану рецензената*

**I**

На захтев Весне Цонић, истраживач сарадника Института за рударство и металургију у Бору, Научно веће је покренуло поступак за валидацијом и верификацијом техничког решења под називом „Издајање селена из процеса електролитичке рафинације бакра“ и донело Одлуку о именовану следећих рецензената за давање мишљења о наведеном техничком решењу:

1. проф.др Миле Димитријевић, ванредни професор Техничког факултета Бор
2. Јован Попић, научни саветник, ИХТМ Београд

**ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА**

*Миле Димитријевић*  
Др Миле Димитријевић, дипл.инж.руд.  
Научни саветник



НАЗИВ ЗАПИСА <b>„Техничка и развојна решења“</b>	ВРСТА : 0. МАТ.ДОК.:	Ознака:
---	-------------------------	---------

Датум: 2012-01-31

**Група М80: „Техничка и развојна решења“**  
**Категорија: „Нови технолошки поступак“**  
**Резултат М83**

**1. Установа / .Аутори решења:**

**Институт за рударство и металургију у Бору,**

Др Весна Цонић, научни сарадник  
Др Силвана Димтријевић, научни сарадник  
Др Драган Милановић, виши научни сарадник  
Др Радмила Марковић, научни сарадник  
Сузана Драгуловић, дипл.инж.техн.  
Сања Бугариновић, дипл.инж.руд.  
Др Ивана Јовановић, дипл.инж.руд.  
Е-mail: [vesna.conic@irmbor.co.rs](mailto:vesna.conic@irmbor.co.rs)

**2. Назив и евиденциони број пројекта са бројем активности, у коме је остварен резултат из категорије М83:**

**Пројекат „Развој еколошких и енергетски ефикаснијих технологија за производњу обојених и племенитих метала комбинацијом биолужења, солвентне екстракције и електролитичке рафинације“**

**3. Назив техничког решења – Нови технолошки поступак:**

Издвајање селена из процеса електролитичке рафинације бакра

**4. Област на коју се техничко решење односи:**

Техничко решење припада области: материјали и хемијске технологије и области: уређење, заштита и коришћење вода, земљишта и ваздуха

**5. Проблем који се техничким решењем решава:**

Електролитичка рафинација бакра представља процес у коме се анодни бакар ектрохемијски раствара и катодно таложи у хемијски чистом облику. Овим поступком елиминишу се металне и неметалне примесе (са штетним утицајем на електричне и механичке особине бакра) и производи катодни бакар са садржајем мин. 99,95 % Cu. Међу примесима које прате бакар налази се и селен[1].

Селен се у катодном бакру налази у виду селенида бакра. Селен и бакар у присуству кисеоника међусобно граде тројни еутектикум. Приближно 10% селена изазива смањење спиралног издужења и погоршава пластичност бакра при топлој и хладној преради [2-4]. Смањење селена у бакру мора да се оствари већ у фази производње катодног бакра при електролитичкој рафинацији анодног бакра.

У раду је указано да у условима електролитичке рафинације настаје електрохемијско растварање селена (из анодног бакра) и хемијско растварање селена (из анодног муља) помоћу процесног електролита у коме је растворен кисеоник. При томе се растварају селениди бакра и сребра (у много мањој мери него у условима одбацивања анодног муља) и као последица тога, прелажење селена у електролит и електрохемијска депозиција на катодаи.

Селен у катодном бакру доспева на два начина, прво услед механичког укључења најситнијих честица анодног муља на бакарним катодама и друго услед електрохемијске депозиције селена на катодаи. При томе се електрохемијско растварање и депозиција дешавају при минималној концентрацији селена у електролиту. У раду борске електролизе карактеристично је да је садржај селена у катодном бакру у ћелијама са нерастворним анодама, већи од садржаја селена у катодном бакру произведеном и комерцијалним ћелијама. Према погонским извештајима, приближно 10% до 20 % произведеног катодног бакра садржи више од 2 ppm селена (односно више од 3 ppm за групу елемената Se, Te и Bi прописане као максималне вредности у британском стандарду (BS-6017/1981).

У лабораторијским условима електролиза са анодама на бази бакра и селена (и селеном у електролиту) као и са нерастворном оловном анодом, праћена је електрохемијска депозиција селена, и у вези са тим присуство селена у катодном бакру. Испитивања су показала да се садржај селена у електролиту (у току електролизе) смањује и да се при томе електрохемијски депонује на катодаи.

У погону електролизе перманентно се прате технолошки параметри, са циљем да се установе узроци катодне депозиције селена у индустријским условима рада. Свакодневно се прате хемијски квалитет анодног бакра (бакар, селен и примесе), квалитет процесног електролита, (хемијски састав, циркулација, температура и друго, појава лебдећег муља, механички укључци на катодаи, као и квалитет катодног бакра. На бази систематизованих података очекује се сагледавање узрока повремене појаве прекомерне депозиције селена, и у вези са тим дефинисање технолошких параметара за његово смањење на минималну вредност.

## **6. Стање решености тог проблема у свету:**

Селен се у топионицама расподељује на следећи начин:

а) Топионице прерађују концентрате бакра (добијене флотирањем уситњене руде бакра). У поступку флотације, уклањају се јаловински минерали и добија концентрат који садржи 10-30 % Cu, 20-35% Fe, 25-55% S, као и низ обојених, ретких и племенитих метала и јаловинских оксида (SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, итд.).

Концентрат бакра се заједно са топитељима пржи у флуо-солид реактору. При томе се производи прженац и из концентрата уклања део сумпора. Услед интензивног удубавања ваздуха у реактор, знатан део одлази са гасовима. Због тога се врши вишестепено отпашивање гасова у циклону, спреј кули и електрофилтру.

Издвојена прашина, третира се заједно са прженцем у пламеној пећи. У зависности од састава шарже, прженац и реакторска прашина садрже 20-25 % Cu и до 0,05 % Se. Захваљујући врло добром раду система за отпашивање реакторских гасова, губици су практично сведени на минимум. Због тога се може рећи да се скоро сва количина бакра, као и 50 % селена садржани у концентрату прелазе у бакренац.

б) Бакарни сулфидни прженац топи се у пламеној пећи заједно са конверторском шљаком и другим бакроносним материјалима (шљаке и прашине из прерађивачке индустрије, цементни бакар и друго).

При томе се највећи део бакра концентрише у бакренцу, извесна количина у шљаци и врло мала количина у прашинама пећи. Бакренац има врло сложен хемијски састав. Поред бакра, бакренац садржи гвожђе, сумпор, племените метале и друго. Одличан је колектор селена, због чега садржај селена у бакренцу достиже до 0,03%.

Отпадна шљака пламене пећи садржи оксиде силицијума, гвожђа, калцијума, алиуминијума итд., извесну количину бакра, племенитих метала, селена. Губици ових елемената у шљаци, су механичке и хемијске природе.

Услед немогућности доброг раслојавања бакренца и шљаке, део бакренца бива механички заробљен у шљаци. Поред тога на високим температурама топљења, део тих елемената хемијски се раствара у шљаци.

Садржај селена у шљаци пламене пећи може да достигне вредност до 0,01 %. У току процеса топљења гасови односе део материјала у виду прашине. Због тога се гасови пламене пећи отпрашују у систему котлова, циклона и електро-филтера. Котловска прашина садржи 5-25 % Cu и до 0,03 % Se, док прашина електро-филтера садржи 5-15 % Cu и до 0,05 % Se. У процесу топљења концентрата губи се део селена, и то са отпадном шљаком пламене пећи и прашинама. У овом делу пирометалуршке производње, 50% Se прелази у бакренац, док остали део у шљаку, гас и прашину.

ц) Бакренац се заједно са топитељем продувава у конвертору. Из технолошких разлога у конвертору се претапа хладан бакроносни материјал (блистер бакар, шљака Доре пећи и друго). У току процеса конверторовања највећи део бакра прелази у блистер бакар, који садржи 97,5-99,2 % Cu. Садржај селена у блистер бакру зависи од његове концентрације у бакренцу и хладном материјалу и креће се до 500 ppm. Шљака која настаје у току конверторовања, богата ја на бакру и селену. Она садржи 3-5% Cu и до 0,05 % Se. Око 80 % шљаке враћа се у пламену пећ, док се преосталих 20 % прерађује у жакетној пећи. Због интензивног продувавања шарже конвертора ваздухом знатна количина материјала одлази у виду прашине. Конверторска прашина врло је богата на бакру и селену. Она садржи до 50 % Cu и 0,15 % Se.

д) Селен се при пламеној рафинацији практично не уклања. Наиме он има мањи афинитет према кисеонику у односу на бакар, тако да не оксидише. Поред тога врло мала количина селена испарава у виду селенида бакра. Хемијска анализа анодног бакра показује садржај и преко 99,5 % Cu и до 500 ppm Se. Док шљака анодне пећи садржи до 50 % Cu и до 0,1 % Se, враћа се у конвертор, због чега су губици бакра врло мали. Селен има ограничену растворљивост у анодном бакру, тако да на температури од 1373 К растворљивост износи око 5 %. Селенид бакра  $Cu_2Se$  не раствара се у чистом бакру, већ у њему гради еутектикум (смеша кристала бакра са  $Cu_2Se$ ).

Експериментална истраживања, спроведена у полуиндустријском постројењу (у оквиру погона електролизе), имала су за циљ да утврде прелажење селена у катодни бакар при електролитичкој рафинацији анодног бакра.

#### **7. За кога је решење рађено:**

ИРМ-Бор-Институт за Рударство и Металургију у Бору

#### **8. Година када је решење урађено и ко га је прихватио / примењује:**

2014/2015. година

Институт за Рударство и металургију Бор

**9. Како су резултати верификовани (од стране ког тела):**

Научно веће Института за рударство и металургију, а на основу поднете документације аутора и писаног мишљења два рецензента-експерта из области техничког решења.

**10. Објашњење суштине техничког решења и детаљан опис са карактеристикама (фотографије, илустрације, технички цртежи):**

**1. РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКЕ РАФИНАЦИЈЕ АНОДНОГ БАКРА У ПОЛУИНДУСТРИЈСКОМ ПОСТРОЈЕЊУ**

Током три експеримента коришћене су аноде са различитим садржајем селена (ppm); 462, 678 и 837, респективно. Услови испитивања у погледу технолошких параметара рада (геометрија анода, састав и температура електролита, катодна и анодна густина једносмерне струје, додаток колоида, јона хлора, као и рад у два катодна периода рада) били су истоветни као у индустријским условима рада. Технолошки параметри рада полуиндустријског постројења приказани су у табели 1.

Табела 1. Технолошки параметри рада полуиндустријске експерименталне електролизе

Густина једносмерне струје	260 A/m <sup>2</sup>
Димензија анода	960-820-32 mm
Осно растојање анода	98 mm
Број анода/катода у ћелији	35/36
Јачина једносмерне струје	12kA
Маса аноде	220 kg/ком.
Анодни период рада	20 дана
Катодни периоди рада	10 дана
Хемијски састав електролита;	Концентрација, g/l
Cu	40-45
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	175
Se	0,0011
Cl <sup>-</sup>	0,044
Тиоуреа -желатин	392
Температура електролита	60 °C
Анодни остатак (ретур)	18%
Искоришћење струје	92%

На основу извршених полуиндустријских истраживања, као и резултата квалитативне анализе анода, електролита, анодног муља и произведених катода, сагледано је

понашање селена у процесу електролитичке рафинације бакра. Садржај селена у катодном бакру не зависи од садржаја селена у анодама, односно са повећањем селена у анодама не повећава се садржај селена у катодном бакру.

Основни закључци истраживања су следећи:

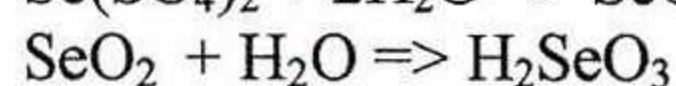
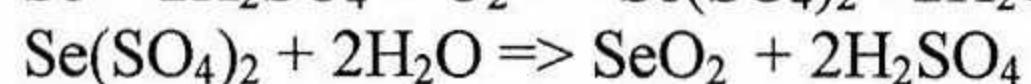
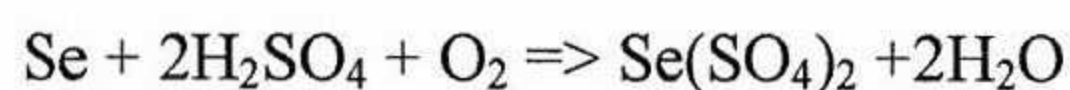
Добијене катоде су задовољавајућег квалитета, тј. садржај примеса је мањи од 25 ppm. Садржај селена у анодама од 400 до 800 ppm није битно утицао на повећање садржаја селена у катодном бакру. У сва три случаја садржај селена у катодама био је мањи од 1 ppm.

Присуство селена у катодном бакру резултат је механичког укључења суспендованих честица анодног муља (садржаних у електролиту у циркулацији).

Због тога је неопходно остваривати прописане технолошке параметре рада електролизе и на тај начин смањити садржај селена и примеса у катодном бакру.

## 2. РЕЗУЛТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНОГ РАДА

Изведена су лабораторијска испитивања понашања селена при електролитичкој рафинацији бакра. За потребе испитивања технички селен је растворен помоћу сумпорне киселине, и при томе добијен раствор са концентрацијом селена од 1 g/l. Растварање је текло према хемијским реакцијама које следе:



Добијени раствор је коришћен у даљем раду као додаток процесном електролиту за различите експерименталне услове рада. За потребе израде овог техничког решења, изливене су бакарне аноде са различитим садржајем селена и при томе испитано понашање четири врста анода:

-анода од чистог бакра (добијена топљењем бакарног праха у инертној атмосфери),

-аноде са садржајем 0,5%Se и 5%Se (добијене топљењем бакарног праха и селеновог праха у инертној атмосфери),

-оловна анода, за електролизу бакра са електролитом који је садржавао селен.

Процеси електролизе бакра одвијали су се у стационарним условима (без протицања електролита). Електрохемијска ћелија представљала је стаклену чашу запремине 2,5 l. Димензија електрода и примењена јачина једносмерне струје, омогућила је катодну густину струје од 268 A/m<sup>2</sup>. У експериментима је праћена промена садржаја селена у електролиту и садржај селена у катодном бакру. У случају рада се нерастворном анодом, електролиту је додаван бакар сулфат, као надокнада за исталожену количину бакра.

Као решење за издвајање селена из процесног електролита (ради спречавања депозиције селена на катодама) испитан је поступак цементације селена на бакарном шпону. Испитивања су изведена у лабораторијској колони при јединичном протоку електролита кроз бакарни шпон, од 36,5 l/m<sup>2</sup>h.

Укупно је урађено седам експеримената, од којих се шест односила на утицај присуства селена у анодама и електролиту на понашање селена при електролизи бакра и један на деселенизацију електролита поступком цементације на бакарном шпону. Резултати експерименталног рада приказани су у наредном тексту.



## ЕКСПЕРИМЕНТ Бр 1.

Електролиличка рафинација анодног бакра са селеном у електролиту

### а) Електрохемијска ћелија

- стаклена чаша запремине, 2,5l
- запремина електролита, 2 l
- почетни садржај селена, 0,038 g/l
- температура, собна

Табела 2. Почетни састав електролита

Елемент	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Se
Садржај (g/l)	45,0	160,0	0,038

### а) Физичко хемијске карактеристике електрода

- анода:
  - Cu, 99,5 %
  - димензије, 80 x 53 mm
- катода:
  - катодна основа, Ti
  - димензије, 80 x 70 mm

### б) Примењена једносмерна струја

- јачина струје 1,35 A
- густина струје
  - анодна 354 A/m<sup>2</sup>
  - катодна 268 A/m<sup>2</sup>

Зависност електрохемијског издвајања селена из процесног електролита од времена рада електролизе, приказана је у наредној табели.

Табела 3. Промена садржаја селена у електролиту

Време h	0	4	11	29	34	47
Садржај селена g/l	0,038	0,021	0,008	0,002	0,001	<0,0001

## ЕКСПЕРИМЕНТ Бр 2.

Електролиличка рафинација са 0,5% Se у анодном бакру

### а) Електрохемијска ћелија

- стаклена чаша запремине, 2,5l
- запремина електролита, 2 l
- почетни садржај селена, 0,0 g/l
- температура, собна

Табела 4. Почетни састав електролита

Елемент	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Se
Садржај (g/l)	52,7	160,0	0,0

б) Физичко хемијске карактеристике електрода

- анода:
  - Cu, 99,5 %
  - Se, 0,5%
  - димензије, 80 x 53 mm
- катода:
  - катодна основа, Ti
  - димензије, 80 x 70 mm

ц) Примењена једносмерна струја

- јачина струје 1,35 А
- густина струје
  - анодна 354 A/m<sup>2</sup>
  - катодна 268 A/m<sup>2</sup>

Зависност електрохемијског издвајања селена из процесног електролита од времена рада електролизе, приказана је у наредној табели.

Табела 5. Промена садржаја селена у електролиту

Време, h	0	24	48	98
Садржај селена, g/l	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

ЕКСПЕРИМЕНТ Бр.3.

Електролитичка рафинација са 0,5 % Se у анодном бакру

а) Електрохемијска ћелија

- стаклена чаша запремине, 2,5 l
- запремина електролита, 2 l
- почетни садржај селенау електролиту, 0,0 g
- температура, собна

Табела 6. Почетни састав електролита

Компонента	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Se
Садржај g/l	48,0	175,0	0,0

б) Физичко хемијске карактеристике електрода

- анода:
  - Cu, 99,5 %
  - Se, 0,5%
  - димензије, 80 x 53 mm
- катода:
  - катодна основа, Ti
  - димензије, 80 x 70 mm

с) Примењена једносмерна струја

- јачина струје 1,35 А
- густина струје

-анодна 354 A/m<sup>2</sup>  
-катодна 268 A/m<sup>2</sup>

После 72 h електролизе, садржај селена у катодном бакру износио је 0,8 ppm.

#### ЕКСПЕРИМЕНТ Бр.4.

Електролитичка рафинација са 0,5 % Se у анодном бакру

##### а) Електрохемијска ћелија

- стаклена чаша запремине, 2,5 l
- запремина електролита, 2 l
- почетни садржај селенау електролиту, 0,0 g/l
- температура, собна

Табела 7. Почетни састав електролита

Компонента	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Se
Садржај g/l	45,0	160,0	0,0

##### б) Карактеристике електрода

- анода, анода је обложена филтер платном
- Cu, 99,5 %
- Se, 0,5%
- димензије, 80 x 53 mm
- катода:
- катодна основа, Ti
- димензије, 80 x 70 mm

##### ц) Примењена једносмерна струја

- јачина струје 1,35 A
- густина струје
- анодна 354 A/m<sup>2</sup>
- катодна 268 A/m<sup>2</sup>

После 48 h рада електролизе, садржај селена у катодном бакру износио је 1,2 ppm.

#### ЕКСПЕРИМЕНТ Бр.5.

Електролитичка рафинација са 5,0 % Se у анодном бакра

##### а) Електрохемијска ћелија

- стаклена чаша запремине, 2,5 l
- запремина електролита, 2 l
- почетни садржај селена у електролиту, 0,023 g/l
- температура, собна

Табела 8. Почетни састав процесног електролита

Компонента	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Se
Садржај g/l	55,0	100,0	0,023

б) Физичко хемијске карактеристике електрода  
анода:

Cu, 95,0 %

Se, 5,0%

Димензије, 80 x 53 mm

катода:

катодна основа Ti

димензије 80 x 70 mm

ц) Примењена једносмерна струја

јачина струје 1,35 A

густина струје

анодна 354 A/m<sup>2</sup>

катодна 268 A/m<sup>2</sup>

Зависност електрохемијског издвајања селена из процесног електролита, од периода рада електролизе, приказана је у наредној табели:

Табела 9. Промена садржаја селена у процесном електролиту

Време h	0	46	75
Садржај g/l	0,023	0,11	0,058

#### ЕКСПЕРИМЕНТ Бр.6.

Електролитичко добијање бакра у електролизи са нераствореном Pb-анодом

а) Електрохемијска ћелија

стаклена чаша запремине, 2,5 l

запремина електролита, 2 l

почетни садржај селена у електролиту, 0,022 g/l

температура, собна

Табела 10. Почетни састав електролита

Компонента	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Se
Садржај g/l	52,0	178,4	0,022

б) Карактеристике електрода

анода: оловна

димензије, 80 x 53 mm

катода:

катодна основа, Ti

димензије, 80 x 70 mm

ц) Примењена једносмерна струја

јачина струје 1,35 A

густина струје  
 анодна 354 A/m<sup>2</sup>  
 катодна 268 A/m<sup>2</sup>

Зависност електрохемијског издвајања селена из процесног електролита, од времена рада електролизе, приказана је у наредној табели:

Табела 11. Промена садржаја селена у електролиту

Време h	0	6	24	45	70	94	118
Садржај селена, g/l	0,022	0,022	0,024	0,025	0,016	0,007	<0,0001
Садржај бакра, g/l	52,0	52,0	52,0	52,0	20,0	5,0	2,0

### ЕКСПЕРИМЕНТ Бр.7.

#### Цементација селена на бакарном шпону

Процесни електролит из кога је издвајан селен поступком цементације, садржавао је 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 45 g/l Cu<sup>2+</sup> и 0,026 g/l Se. За испитивање цементације селена на бакарном шпону, коришћена је лабораторијска опрема која се састојала од:

- 1) Стакленог балона за напајање електролитом
- 2) Стаклене колоне са бакарним шпоном
- 3) Стаклене посуде за прихватање деселенизованог електролита.

Технолошки параметри цементације били су следећи:

- Пречник колоне 90 mm
- Висина бакарног шпона у колони 130 mm
- Тежина бакарног шпона 1288 g
- Насипна маса шпона 1,56 g/cm<sup>2</sup>
- Јединична површина шпона 13,8 cm<sup>2</sup>/g
- Јединични проток електролита кроз колону
- (4 l електролита протицало је у периоду од 69 h) 36,5 l/m<sup>2</sup>h
- Почетни садржај селена у електролиту 0,026 g/l

Промена садржаја селена у току процеса цементације приказана је у табели 12,

Табела 12. Цементација селена на бакарном шпону

Време h	0	24	39	54	69
Садржај селена g/l	0,026	0,007	0,001	0,0006	<0,0001

### 3. ДИСКУСИЈА ДОБИЈЕНИХ РЕЗУЛТАТА

Резултати лабораторијских експеримената су следећи:

Први експеримент представљао је електролитичку рафинацију бакра са анодом од чистог бакра и катодом од титана на којој је вршена електродепозиција бакра. Полазни садржај селена у процесном електролиту износио је 0,038 g/l Se. После 49 h рада електролитичке ћелије, садржај селена је смањен на 0,0001 g/l. Смањење садржаја селена у електролиту може се приписати електрохемијској депозицији на катодном бакру (електрохемијска редукција селенасте киселине).

Други, трећи и четврти експеримент односили су се на електролитичку рафинацију бакарних анода, које су садржале 0,5%Se. У овим електролизама у почетним процесним електролитима није било селена.

У другом и трећем експерименту тежило се растварању селена из анода и праћењу његове промене у електролиту, при чему се показало да је садржај селена био у границама од 0,0001 g/l, односно испод границе детекције ИЦП-ААС аналитичке методе. Међутим и поред тога што је садржај селена био низак, добијена катода у трећем експерименту садржала је 0,8 ppm селена. При томе није се могао утврдити начин допремања селена на катоди (механичким или електрохемијским механизмом).

Четврти експеримент, за разлику од другог и трећег састојао се у растварању аноде која је била обложена филтер платном, како би се онемогућило прелажење анодног муља у електролит а тиме и његово механичко укључење на катоди. У четвртном експерименту није праћена промена селена у електролиту (сматра се да је иста као у предходним случајевима) али је бакарна катода садржала 1,2 ppm селена. Пошто је у овом експерименту било онемогућено механичко укључење, присуство селена у катодном бакру треба приписати хемијском и електрохемијском механизму растварања аноде и катодној депозицији селена.

Пети експеримент је представљао електролизу аноде која је садржала 5% селена. Полазни садржај селена у електролиту био је 0,023 g/l Se. У току 75 h рада ћелије, садржај селена у електролиту није мењао, односно на крају периода износио је 0,058 g/l, што упућује на закључак да са повећањем садржаја селена у аноди (при повећаном садржају бакра у електролиту), услед сталног растварања, садржај селена у електролиту се не мења.

У електролизи са нерастворном оловном анодом и електролитом са 0,022 g/l Se на почетку процеса, праћена је промена селена у електролиту. Показало се у овом случају да је у периоду рада електролизе од 118 h дошло до смањења садржаја селена на вредност мању од 0,0001 g/l. Смањење садржаја селена, настало је једновремено са снижењем садржаја бакра у електролиту.

У процесу цементације на бакарном спону, праћен је степен деселенизације селена из процесног електролита, у зависности од гранулације бакарног шпона. Процес базира на разлици равнотежних електродних потенцијала селена и бакра. Селен као електропозитивнији елемент редукује се из раствора на електронегативнијем бакру. После 69 h проласка електролита (са почетним садржајем 0,026 g/l Se) кроз колону (са бакарним шпоном), садржај селена смањен је на вредност мању од 0,0001 g/l Se.

#### 4. ЗАКЉУЧАК

На основу лабораторијских испитивања може се закључити следеће:

1. Теоријска и практична разматрања су показала да између процесног електролита (у коме се налази растворени кисеоник) и неодбакреног анодног муља (који се налази на дну електролитичких купатила) настаје одигравање истоветних хемијских реакција, растварања селенида (у много мањој мери него у условима одбакривања анодног муља) и да је последица тога присуство селенасте киселине у процесном електролиту.
2. У раду електролизе са анодом која је садржала 0,5 % Se (без почетног садржаја селена у електролиту) и која је била обложена филтер платном (ради спречавања механичког укључења селена на катоде), показано је да настаје једновремена депозиција селена и бакра и да је садржај селена у катодном бакру износио 1,2 ppm. То упућује на закључак да се селен електрохемијски и хемијски раствара на аноди, прелази у електролит и затим електрохемијски депонује на катоде. Електролитичка рафинација аноде (са садржајем 5%Se) је показала да се са повећањем садржаја селена у анодном бакру, повећава концентрација селена у електролиту и тиме повећавају услови за његову електрохемијску депозицију.
3. Показано је такође да настаје катодна депозиција селена при раду са нерастворном оловном анодом. У овом случају електрохемијска депозиција селена на катоде постаје интензивнија са смањењем концентрације бакра у електролиту, посебно при смањењу на вредност мању од 30g/l. Исто тако, већи садржај селена у катодном бакру (> 2 ppm) који се добија у оловним ћелијама (у односу на комерцијалне ћелије) може се приписати већој електродној поларизацији (негативнијој катоде) у односу на комерцијалне ћелије, и тиме издвајању селена из електролита до нижих концентрација.
4. Ова испитивања нису могла да дају одговор на питање степена учешћа појединих механизма растварања селена (електрохемијско или хемијско) као и појединачно учешће у процесу катодне депозиције (електрохемијски процес, цементација или механичко укључење). У свим извршеним експериментима селен је био присутан у катодама.
5. Цементација селена на бакарном шпону, показала се успешном. Показало се да брзина цементације селена зависи од површине бакарног шпона и да може да представља успешан процес за издвајање селена из процесног електролита (паралелно са коришћењем филтера за издвајање суспендованих честица из процесног електролита) и на тај начин на смањење садржаја селена у електролиту, односно у катодном бакру.
6. Концентрација селена у процесном електролиту у полундустијском постројењу је 0,0011 g/l -10 пута је већа у односу на садржај у овом раду т.ј. 0,0001 g/l, вероватно услед сталног растварања из анода и муља.
7. Разлика стандардних потенцијала селена и бакра ( $E_{Se}$  и  $E_{Cu}$ ) указује на могућност цементације селена.

### **Захвалност**

Ово техничко решење је финансирано од стране Министарства Просвете Науке и Технолошког Развоја Републике Србије(Grant N° TR-34004).

### REFERENCE

- [1] N. Mitevska, V. Stangačilović, Ispitivanje mogućnosti smanjenja sadržaja primesa u cilju poboljšanja kvaliteta anodnog i katodnog bakra, Institut za bakar Bor, 1998.
- [2] I.S. Vatrašin V.G. Osincev, A.S. Kozirjev, Beskislородnаjаmеdі, Izdatelstvo Metalurgija, 1982., p.36.
- [3] B. Đurković, D. Đurković, Metalurgija retkih metala, Univerzitet u Beogradu , Tehnološko metalurški fakultet, 1991., pp. 409.
- [4] K. Biswas, G. Davenport, Extractive Metallurgy of copper, Second edition, Pergamon Press, Oxford, 1976.



## НАУЧНОМ ВЕЋУ ИРМ-а Бор

Предмет: Рецензија Техничког решења бр. XXIX/6. ИЗДВАЈАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОЦЕСА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКЕ РАФИНАЦИЈЕ БАКРА

Аутора:

Др Весна Цонић, истраживач сарадник  
Др Силвана Димтријевић, научни сарадник  
Др Драган Милановић, виши научни сарадник  
Др Радмила Марковић, научни сарадник  
Сузана Драгуловић, дипл.инж.техн.  
Сања Бугариновић, дипл.инж.руд.  
Ивана Јовановић, дипл.инж.руд.

### Мишљење рецензента:

Одлуком Научног Већа ИРМ-а од 13.11.2015. год. бр. XXIX/6. одређен сам за рецензента Техничког решења под називом: „ИЗДВАЈАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОЦЕСА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКЕ РАФИНАЦИЈЕ БАКРА“. Ово техничко решење представља резултат експерименталног рада у оквиру пројекта МНТР 34004 „Развој еколошких и енергетски ефикаснијих технологија за производњу обојених и племенитих метала комбинацијом биолужења, солвентне екстракције и електролитичке рафинације“.

У складу са изнетим износим своје мишљење на основу приложене техничке документације. Техничко решење је престављено на 14 страна, обухвата слике са пратећом легендом. Документација поглавља 2, које се односи на детаљан опис техничког решења, садржи следеће целине:

1. Уводни део
2. Експериментална истраживања
3. Резултате и дискусију
4. Закључак

Приказано техничко решење је урађено у складу са захтевима дефинисаним Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата, Сл. Гласник РС 38/2008. Документација техничког решења је поткрепљена табелама са пратећим објашњењима. Наведена поглавља садрже довољно информација и дају јасну слику о употребљивости новог технолошког поступка за уклањање селена из процеса електролитичке рафинације бакра.

## Зукључак

Техничко решење под називом: ИЗДВАЈАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОЦЕСА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКЕ РАФИНАЦИЈЕ БАКРА припремљено је у складу са важећим Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата. Сл. Гласник, РС 38/2008.

У техничком решењу су приказане све неопходне информације о области на коју се техничко решење односи, проблем који се њиме решава и дат је детаљан опис поступака за цементацију селена на бакарном шпону и смањење садржаја селена у електролиту односно катодном бакру.

Остварени технолошки резултати и показатељи потврђују употребљивост техничког решења. На основу изложених аргумената препоручујем да се Техничко решење прихвати и сврста у категорију М 83, нови технолошки поступак, поменутог правилника.

Датум:

25.11.2015



Проф. Др Миле Димитријевић, ванредни професор,  
Техничког факултета у Бору, Универзитета у Београду

НАУЧНОМ ВЕЋУ ИРМ-а Бор

Предмет: Рецензија Техничког решења бр. XXIX/6.

### ИЗДВАЈАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОЦЕСА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКЕ РАФИНАЦИЈЕ БАКРА

Аутора:

Др Весна Цонић, истраживач сарадник  
Др Силвана Димитријевић, научни сарадник  
Др Драган Милановић, виши научни сарадник  
Др Радмила Марковић, научни сарадник  
Сузана Драгуловић, дипл.инж.техн.  
Сања Бугариновић, дипл.инж.руд.  
Ивана Јовановић, дипл.инж.руд.

Мишљење рецензента:

Одлуком Научног Већа Института за рударство и металургију Бор, од 12.11.2015. год. бр. XXIX/6. одређен сам за рецензента Техничког решења под називом „ИЗДВАЈАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОЦЕСА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКЕ РАФИНАЦИЈЕ БАКРА“ које представља резултат пројеката ТР 34004: Развој еколошких и енергетски ефикаснијих технологија за производњу обојених и племенитих метала комбинацијом биолужења, солвентне екстракције и електролитичке рафинације“ .

На основу увида у приложену документацију, износим своје мишљење:

Техничко решење је представљено на 14 страна са табелама и пратећим објашњењима. Општи део садржи податке о установи и ауторима решења, назив и евиденциони број пројекта, назив техничког решења, област на коју се техничко решење односи, приказ проблема који се овим техничким решењем решава и стање решености проблема у свету, за кога је решење рађено, годину када је решење урађено и ко га примењује, од ког тела су резултати верификовани.

Документација поглавља 2, које се односи на детаљан опис техничког решења, садржи следеће целине: уводни део, експериментална истраживања, резултате и дискусију и закључак. Документација садржи 11 табела.

Наведена поглавља садрже довољно информација и дају јасну слику о употребљивости

новог технолошког поступка у складу са напред наведеним правилником.

#### Закључак

Документација техничког решења под називом: ИЗДВАЈАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОЦЕСНОГ ЕЛЕКТРОЛИТА ЗА ДОБИЈАЊЕ КАТОДНОГ БАКРА припремљена је у складу са важећим Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата (Сл. Гласник, РС 38/2008) и пружа све неопходне информације о области на које се техничко решење односи као и проблем који се њиме решава. Приказани технолошки резултати доказују могућност цементације селена на бакарном шпону и самим тим смањење садржаја селена како у електролиту тако и у катодном бакру.

На основу изложених аргумената препоручујем да се Техничко решење прихвати и сврста у категорију М 83, нови технолошки поступак, поменутог правилника.

Датум:

24.11.2015



Др Јован Попић, научни саветник,  
НУ Институт за хемију, технологију и  
металургију, Универзитет у Београду

Датум:  
Date: 19.01.2016.Наш знак:  
Our sign: Ваш знак:  
Your sign:

**Предмет:** Верификација техничког решења под називом:

„ ИЗДВАЈАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОЦЕСА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКЕ РАФИНАЦИЈЕ БАКРА“

Институт за рударство и металургију у Бору је у оквиру експерименталног рада разрадио технологију за издвајање селена из процеса електролитичке рафинације бакра.

Аутора:

Др Весна Цонић, научни сарадник  
Др Силвана Димтријевић, научни сарадник  
Др Драган Милановић, виши научни сарадник  
Др Радмила Марковић, научни сарадник  
Сузана Драгуловић, дипл.инж.техн.  
Сања Бугариновић, дипл.инж.руд.  
Др Ивана Јовановић, дипл.инж.руд.

Опис техничког решења

**Област на коју се техничко решење односи**

Техничко решење припада области електрохемије.

**Проблем који се техничким решењем решава:**

При електролитичкој рафинацији бакра анодни бакар се електрохемијски раствара и катодно таложи у хемијски чистом облику. Овим поступком производи се катодни бакар са садржајем мин. 99,95 % Cu. Међу примесама које прате бакар налази се селен.

Селен се у катодном бакру налази у виду селенида бакра. Селен у концентрацији до 10 %, погоршава пластичност бакра при топлој и хладној преради. Приближно 10 % селена изазива смањење спиралног издужења. Смањење селена у бакру мора да се оствари већ у фази производње катодног бакра при електролитичкој рафинацији анодног бакра.

Сагледавањем узрока повремене појаве прекомерне депозиције селена, и дефинисањем технолошких параметара може се његово учешће свести на минималну вредност.



### Техничко решење омогућава

Добијање катоде са задовољавајућим квалитетом, при чему ће садржај Se у катодама бити сведен на минимум.

Корисник новог технолошког поступка је ИРМ Бор.

**Прихватам** да се техничко решење "Издајање селена из процеса електролитичке рафинације бакра" сврста у категорију М 83, нови технолошки поступак, у складу са захтевима дефинисаним у оквиру "Правилника о поступку и начину вредновања квантитативном исказивању научноистраживачких резултата", Сл. Гласник РС 38/2008, Прилог 2.

Директор ИРМ-а  
  
Др Миле Бугарин, научни саветник



**ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО  
И МЕТАЛУРГИЈУ БОР  
НАУЧНО ВЕЋЕ**

**Број: XXXI/6.1.**

**Од 19.01.2016. године**

На основу Правилника о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача, прилог 2 (Сл.гласник РС бр.38/2008), Научно веће је на XXXI-ој седници одржаној дана 19.01.2016. године донело:

**ОДЛУКУ**  
**о прихватању техничког решења**

**I**

На основу покренутог поступка за валидацијом и верификацијом техничког решења под називом „Издавање селена из процеса електролитичке рафинације бакра“, аутори: *др Весна Цонић, др Силвана Димитријевић, др Драган Милановић, др Радмила Марковић, Сузана Драгуловић, Сања Бугариновић, др Ивана Јовановић* и мишљења рецензента и корисника о наведеном техничком решењу, Научно веће је донело Одлуку о прихватању наведеног техничког решења.

**ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА**

**Др Миленко Љубојев, дипл.инж.руд.**

**Научни саветник**

