

INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR



—Cu—

UDC 669.3  
ISSN 0351-0212

Broj 2 Volumen 40 2015

# BAKAR COPPER



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

Izlazi dva puta godišnje još od 1968. godine.

#### **Glavni i odgovorni urednik**

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

#### **Zamenik glavnog i odgovornog urednika**

Dr Biserka Trumić, viši naučni saradnik  
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor  
E-mail: [biserka.trumic@irmbor.co.rs](mailto: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](http://www.irmbor.co.rs)

#### **Izdavanje časopisa finansijski podržavaju**

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

#### **ISSN 0351-0212**

*Indeksiranje časopisa u SCIndeksu i u ISI.*

*Nacionalni časopis kategorije M52*

#### **Izdavač**

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

#### **Sva prava zadržana.**

#### **Uredivački odbor**

Dr Mile Bugarin, *naučni savetnik*  
*Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor*  
Prof. dr Milan Antonijević, *red. prof.*  
*Tehnički fakultet Bor*  
Prof. dr Tatjana Volkov Husović, *vanr. prof.*  
*Tehnološko-metaluški fakultet Beograd*  
Doc. dr Milica Gvozdenović, *docent*  
*Tehnološko-metaluški fakultet Beograd*  
Doc. dr Mile Dimitrijević, *docent*  
*Tehnički fakultet Bor*  
Dr Silvana Dimitrijević, *naučni saradnik*  
*Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor*  
Prof. dr Dragana Živković, *red. prof.*  
*Tehnički fakultet Bor*  
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-metaluški fakultet Beograd*

---

---

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

**Editor-in-Chief**

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

**Co-Editor**

Ph.D. Biserka Trumic, *Senior Research Associate*  
Mining and Metallurgy Institute Bor  
E-mail: [biserka.trumic@irmbor.co.rs](mailto: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](http://www.irmbor.co.rs)

**COPPER is financially supported by**

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

**ISSN 0351-0212**

*Journal indexing in SCIndex and ISI.*

*National Scientific Journal categorization M52*

**Published by**

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

**All rights reserved.**

**Editorial Board**

Ph.D. Mile Bugarin, *Principal Research Fellow*  
*Mining and Metallurgy Institute Bor*  
Prof.Ph.D. Milan Antonijević,  
*Technical Faculty 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*  
Ph.D. Silvana Dimitrijević, *Research Associate*  
*Mining and Metallurgy Institute Bor*  
Prof.Ph.D. Dragana Živković  
*Technical Faculty Bor*  
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*  
Prof.D. Srećko Stopić  
*RWTH Aachen, IME Aachen, Germany*  
Ph.D. Nadežda Talijan, *Principal Research Fellow*  
*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade*  
Ph.D. Višnja 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*

---

## **BAKAR 40 (2015) 2 COPPER**

---

UDK: 669.058:621.35(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

*Oblast: Hemija*

### **AKTIVIRANE DIMENZIONO STABILNE ANODE U PROCESIMA ELEKTROLIZE**

### **ACTIVATED DIMENSIONALLY STABLE ANODES IN THE ELECTROLYSIS PROCESS**

Branka Pešovski<sup>1</sup>, Snežana Milić<sup>2</sup>, Milan Radovanović<sup>2</sup>, Danijela Simonović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, <sup>2</sup>Tehnički fakultet Bor

#### **Izvod**

Savremena istraživanja u oblasti elektrolize sa nerastvornim anodama dostigla su značajan napredak. Rezultati se odnose na poboljšanje prenosa mase, povećanje radne gustine struje, zahvaljujući usmerenoj agitaciji aeracijom na površinama anoda i katoda, redukciji napona na čeliji upotreboom alternativnih tipova anoda i proizvodnji visokokvalitetnih katodnih depozita iz elektrolita dobijenih solventnom ekstrakcijom lužnih rastvora. Problem visoke potrošnje elektroenergije moguće je ostvariti primenom dimenziono stabilnih anoda, koje između ostalog, elekrokatalitički utiču na promene anodnih reakcija. Značajan je i razvoj jedinstvene elektrohemiske čelije za hidrometalurški tretman bakarnih koncentrata. Na ovim čelijama se anodno oksidišu kupro i ferro joni uz dobijanje oksidisanih kupri i feri jona koji su aktivni oksidansi sulfidnih minerala bakra. Nove dimenzionalno sabilne elektrode takođe su sa uspehom našle primenu u procesima hlor-alkalne elektrolize.

Ove aktivirane metalne elektrode imaju odlične elektrokatalitičke osobine i visoku elektro-provodljivost. Maksimalna gustina struje i debljina nanesenog sloja zavisiće od otpornosti i hemijskih osobina elektrolita.

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

#### **Abstract**

Contemporary research in the field of electrolysis with insoluble anodes has reached a significant progress. The results concerning the improvement of mass transfer and higher current density operation through air sparging, reduced anode overvoltage in the conventional cell using the alternative types of anodes, and the production of high quality cathodes in the electro winning of copper from the solvent extraction strip liquor. The problem of high power consumption can be achieved using the dimensionally stable anodes, which among other things, change the effect of electro-catalytic anodic reactions. Noteworthy is the development of unique electro winning cells in conjunction with the hydrometallurgical treatment of copper concentrates. These cells utilize cuprous or ferrous anodic oxidation with the resulting cupric or ferric ions being active oxidants of sulphide copper minerals. The new dimensionally stable electrodes have also successfully found use in the process of chlorine-alkali electrolysis.

These activated metal electrodes have the excellent electro-catalytic properties and high electro conductivity. Depending on the resistivity and chemical properties of the electrolyte, the maximum current density and the MMO coating wear rate will vary.

**Keywords:** electroplating, surface-activated electrodes, oxide metal coatings

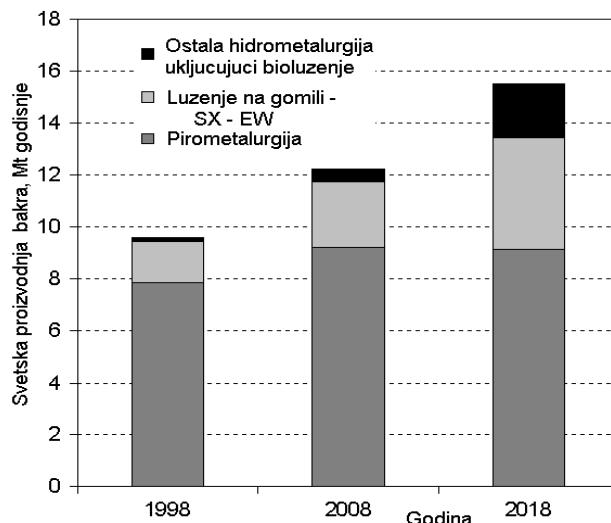
## UVOD

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

Beer je u svom patentu 1970. godine obrazložio njihov sastav čiju suštinu čini elektroda od provodljivog metala kao što je: Ti, Ta, Zr, Bi, Nb, W ili njihovih legura, na čijoj se površini formira oksidni film. Površina ovih metala prevučena je mešavinom kristalnog oksida koji sadrži oko 50% (molarno) filmovanog oksida zajedno sa platinskim metalima kao što su: Ru, Rh i Pt, mogući su još i Ni, Cu, i Pb. Pored primene u hlor-alkalnoj elektrolizi, danas se ove elektrode sve više primenjuju u različitim galvanskim procesima kod kojih se zahtevaju čisti elektroliti i čistiji katodni depoziti metala. Prenapetost izdvajanja kiseonika na ovim anodama je znatno niža, što utiče na veće iskorišćenje struje, pa time i na veće energetske uštede.

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

Poslednjih godina značajno je povećana proizvodnja katodnog bakra luženjem na gomili (pretežno oksidnih ruda), solventnom ekstrakcijom i elektrolizom sa nerastvornim anodama. Ovim postupkom u svetu se proizvodi oko 20% od ukupno proizvedenog bakra i ocenjuje se da će do 2020. god. ovaj procenat povećati na 40%, kao što je prezentirano na slici 1 [1].



**Sl. 1.** Primarna proizvodnja bakra različitim tehnološkim procesima

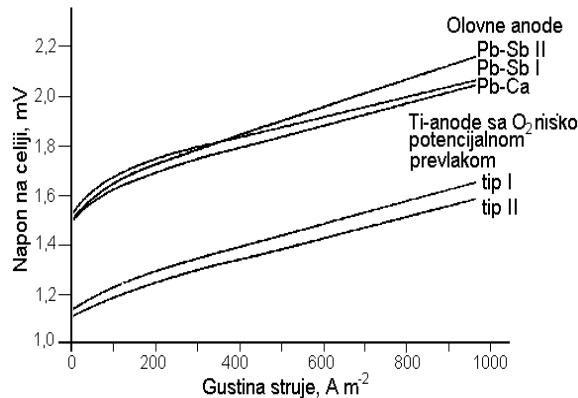
Osnovni i najveći troškovi u hidrometalurškoj proizvodnji bakra su troškovi elektrolize koji su od 8 do 10 puta veći nego kod elektrološke rafinacije anodnog bakra ( $2 \text{ kWh kg}^{-1}$  u odnosu na  $0,25 \text{ kWh kg}^{-1}$ ). Ciljevi budućih istraživanja su smanjenje potrošnje energije i optimizacija procesa povećanjem gustine struje, kao u elektrolizi bakra iz razblaženih rastvora.

## REDUKCIJA NAPONA NA ĆELIJI

Potrošnja elektroenergije u elektrolizi može se smanjiti redukcijom napona na ćeliji, smanjenjem prenapetosti izdvajanja kiseonika u elektrolitičkoj ćeliji i/ili promenom anodne reakcije.

## Primena dimenziono stabilnih anoda

Dimenziono stabilne anode (DSA) predstavljaju niskopotencijalne na kiseoniku, titanske anode (smanjenje kiseonične prenapetosti) obložene nestehiometrijskim jedinjenjima određenih platinskih metala, platine i iridijuma [2]. Dimenziono stabilne anode smanjuju prenapetost izdvajanja kiseonika prosečno 400 mV u odnosu na olovne anode (Slika 2).



**Sl. 2.** Krive gustina struja-napon kod elektrolize bakra korišćenjem različitih tipova anoda, elektrolit  $50 \text{ g dm}^{-3} \text{ Cu}$ ,  $50 \text{ g dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $t = 40^\circ\text{C}$ , katoda grafit presvučen bakrom

Od posebnog interesa su titanske anode površinski aktivirane metalima platinske grupe [3], kao i aktivirane olovne anode na kojima su niti titana sa  $\text{RuO}_2$ -suboksidnom prevlakom namešene na olovnom substratu presovanjem ili rolovanjem. U industrijskim uslovima elektrolize ove elektrode obezbeđuju smanjenje napona do 300 mV. U slučajevima olovnih anoda, zadovoljavajuće karakteristike pokazuju oblikovane olovo-kalcijum-kalajne anode koje se koriste u solventnoj ekstrakciji. Ove anode poseduju kvalitetnu zrnastu strukturu sa boljim fizičko - hemijskim karakteristikama od livenih olovnih anoda.

U hemijskoj industriji za potrebe proizvodnje bromata, perbromata, jodata, sulfata, persulfata, hlorata, perhlorata, natrijum-kalijum perhlorata, hromata, dihromata i dr., koriste se oovo oksidne metalne anode i oovo oksidne grafitne anode ( $\text{PbO}_2$  - anode). Ove anode se proizvode nanošenjem oovo oksida na grafit, titan ili keramiku metodom elektrodepozicije. Anode sa grafitnom osnovom mogu se koristiti u hloratnim i perhloratnim čelijama umesto platinskih anoda, ali ako su u čelijama prisutni hromati ili dihromati tada se iskorišćenje struje drastično smanjuje.

Anode na bazi sinteze oksida platinskih metala na metalnoj osnovi od titana, niobiuma, cirkonijuma ili tantala proizvode se višestrukom termalnom obradom na povišenim temperaturama, procesom koji obezbeđuje vrlo stabilnu vezivnu strukturu između platinskih oksida i metalne osnove. Koriste se za proizvodnju hlorata, jodata, bromata, elektroflokulaciju, elektrohloriranje, hloriranje morske vode, zaštitu katoda i u druge svrhe.

Platinizirane titanske anode, kao i anode sintetizovane od oksida platinskih metala na titanu, niobijumu, cirkonijumu i tantalu, takođe su vrlo pogodne za procese elektrolize plemenitih metala: platinae, zlata, paladijuma, hroma, nikla i bakra [4].

### Uticaj kobalt(II) sulfata

Gendron i saradnici [5] su našli da dodatak  $\text{Co}^{2+}$  jona u elektrolitu u koncentraciji  $> 10 \text{ mg/l}$  snižava napon na Pb-Sb anodi i značajno redukuje stepen korozije anode.

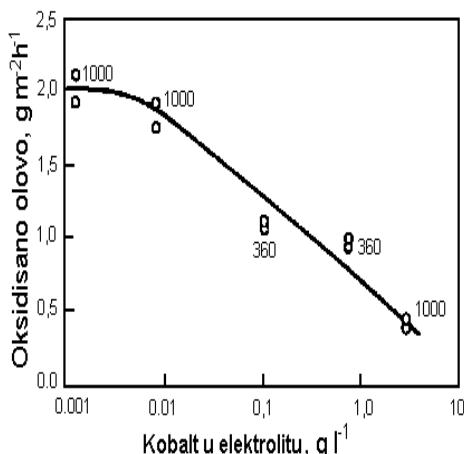
U prisustvu kobalta odvija se sledeća anodna reakcija:



praćena oksidacijom  $\text{H}_2\text{O}$  pomoću  $\text{Co}^{3+}$ :



Prisustvo male količine  $\text{Co}^{2+}$  smanjuje polarizaciju Pb-Sb anode u sumporno kiselim rastvoru, ubrzavajući na taj način izdvajanje kiseonika i smanjenje prenapetosti od 550 do 600 mV. Uticaj kobalta na stepen korozije olova prikazan je na slici 3.



**Sl. 3.** Stepen korozije Pb-Sb anode u funkciji koncentracije kobalta u elektrolitu.

Naznačene vrednosti na grafiku označavaju vreme trajanja testa u časovima

Dodatak male količine od 50 do 100 ppm kobalta u elektrolit je dovoljan da obezbedi sadržaj olova u katodnom bakru manji od 10 ppm, kada se koriste olovne anode sa 6% antimona [6].

Koch je zapazio [7] da se u prisustvu 200 mg/l  $\text{Co}^{2+}$  u obliku kobalt sulfata u 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  veoma malo formira  $\text{PbO}_2$  na površini olovne anode i u nekim slučajevima površina metala nije se menjala za vreme izdvajanja kiseonika. On je utvrdio da kobalt nema uticaja na početnu sulfatizaciju olova i da postaje efikasan kada potencijal čelije dostigne vrednost oksidacije  $\text{Co}^{2+}$  u  $\text{Co}^{3+}$ .

## UTICAJ PROMENE ANODNE REAKCIJE

Značajna redukcija napona na čeliji pri elektrolizi bakra može nastati ako se konvencionalna anodna reakcija zameni reakcijom:



Reakcije redukcije Cu pomoću SO<sub>2</sub> i reakcija konvencionalnog izdvajanja kiseonika zasnivaju se na sledećim termodinamičkim vrednostima:  
reakcija na čeliji - SO<sub>2</sub> proces:



$$\Delta H^0 = -77,28 \text{ kJmol}^{-1} \text{ Cu}$$

$$\Delta G^0 = -31,76 \text{ kJmol}^{-1} \text{ Cu}$$

reakcija na čeliji - konvencionalni proces:



$$\Delta H^0 = 221,46 \text{ kJmol}^{-1} \text{ Cu}$$

$$\Delta G^0 = -172,21 \text{ kJmol}^{-1} \text{ Cu}$$

Razlika entalpije između dve reakcije u vrednosti od 298,74 kJmol<sup>-1</sup> bakra je u korist SO<sub>2</sub> procesa. U ovom slučaju potrošnja energije je manja za 1,3 kWh/t bakra. Na osnovu vrednosti slobodne energije reakcije, može se pokazati da se proces sa SO<sub>2</sub> odvija na teorijskom potencijalu koji je manji za 1,05 V od konvencionalnog procesa elektrolize.

Pace and Stauffer [8] ispitivali su elektrolizu bakra iz sintetičkog elektrolita sa povišenim sadržajem bakra i pri tome unosili SO<sub>2</sub> u elektrolit u prisustvu grafitne elektrode. Oni su pokazali da bakarne katode mogu da se proizvode sa većim strujnim iskorišćenjima od onih u konvencionalnoj elektrolitičkoj praksi iz elektrolita čiji se sadržaj bakra kreće u granicama od 10 do 2 g/l u prisustvu 10 g/l gvožđa. Prilično je spora kinetika oksidacije pomoću sumpor dioksida naročito kod većih gustina struja, koja ne smanjuje znatno napon na anodi i ne pokazuje prednosti naznačene termodinamičkom analizom.

Mogućnost postoji u anodnoj reakciji:



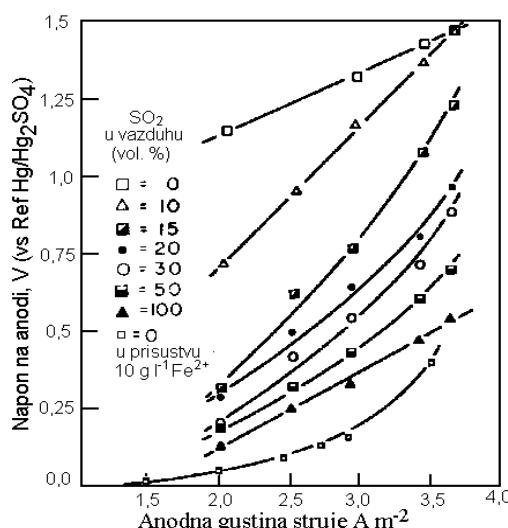
E<sup>0</sup> = 0,77 V u odnosu na vodoničnu elektrodu, kao alternativa konvencionalnoj reakciji:



$E^0 = 1,23$  V u odnosu na vodoničnu elektrodu. Ispitivanja su rađena u cilju smanjenja napona na čeliji od strane Cooke i saradnika [9]. Zavisnosti anodne polarizacije od mešanja elektrolita aeracijom i azotom na anodnoj površini, kao i mehaničke oscilacije anoda, omogućile su da se ispita i poboljša prenos fero jona.

Regeneracija fero jona je vrlo važna pošto redukcija  $\text{Fe}^{3+}$  na katodi, kao što je pokazao Andersen [10] u velikoj meri smanjuje iskorišćenje struje u procesu elektrolize. Cooke i saradnici su pokazali problem redukcije feri jona korišćenjem sumpor dioksida, kupro sulfida, šećera i uglja. Međutim, nisu uspeli da obezbede zadovoljavajući postupak regeneracije.

Kasnije su Mishra i Cooper [11] pokazali da je fero jon efikasniji anodni depolarizator u elektrolizi bakra od sumpor dioksida. Podaci presentirani na slici 4 pokazuju da se agitacijom elektrolita sumpor dioksidom na anodnoj površini za vrednosti 10, 20 i 100%  $\text{SO}_2$  kod gustine struje od  $20 \text{ mA/cm}^2$  anodni potencijal smanjuje za 100, 700 i 1000 mV, dok kod prisustva 10 g/l fero jona sa agitacijom elektrolita aeracijom na anodnoj površini u istom opsegu vrednost potencijala smanjuje na 1200 mV.



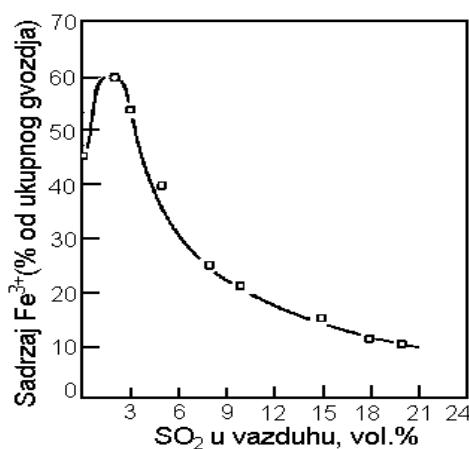
Sl. 4. Anodne polarizacione krive pri agitaciji sumpor dioksidom; eksperimentalni uslovi:  
 $10 \text{ g dm}^{-3} \text{ Cu}$ ,  $50 \text{ g dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , temperatura  $50^\circ\text{C}$ , brzina agitacije  $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  
grafitna anoda (Speer Carbon of Canada Ltd, 890-S)

Kod procesa oksidacije fero jona od velike važnosti je da se redukuje fero ion koji nastaje u anodnom procesu oksidacije. Ova redukcija može se ostvariti unošenjem  $\text{SO}_2$  u elektrolit koji istovremeno povećava koeficijent prenosa mase u elektrolitičkoj čeliji.

Rastvoren sumpor dioksid može reagovati kao redukciono sredstvo za feri jone kao i oksidans za fero jone u prisustvu kiseonika kao što je pokazano kod sledećih jednačina:



Na slici 5 prikazan je uticaj koncentracije  $\text{SO}_2$  u elektrolitu na odnos feri jona prema ukupno sadržanom gvožđu u elektrolitu u vremenu od 3 sata.



**Sl. 5.** Uticaj koncentracije sumpor dioksida na koncentraciju feri jona; eksperimentalni uslovi:  $10 \text{ g dm}^{-3} \text{ Cu}$ ,  $50 \text{ g dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , ukupno  $\text{Fe} 7 \text{ g dm}^{-3}$ ;  $t = 50^\circ\text{C}$ ; brzina agitacije gasovite smeše  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; zapremina elektrolita  $250 \text{ cm}^3$ , vreme reakcije 3 h.

Rezultati pokazuju da  $\text{SO}_2$  prvo dejstvuje kao oksidans kada je njegova koncentracija u opsegu 0 do 5%  $\text{SO}_2$  u vazduhu i iznad 5% kao redukciono sredstvo za feri jone. Stepen redukcije feri jona povećava se sa povećavanjem  $\text{SO}_2$  koncentracije u vazduhu. Ovakvi rezultati slažu se sa zaključcima Tiwari-a i saradnika [12] da oksidacija fero jona ili redukcija feri jona zavise od odnosa  $\text{SO}_2$  prema kiseoniku u gasnoj fazi.

## ZAKLJUČAK

U konvencionalnoj elektrolizi pokazalo se da smanjenje kiseonične prenapetosti korišćenjem DSA (dimenziono stabilne anode) može biti efikasno, pri čemu treba težiti ka jeftinoj proizvodnji ovih anoda. U slučaju elektrolize rastvora bakra sa kupro jonima može nastati dvostruka prednost u redukciji jednog elektrona i modifikovane anodne reakcije koja se sastoji od oksidacije kupro jona umesto oksidacije kiseonika.

U smanjenju polarizacije anode takođe je efikasan i proces elektrolize koji koristi kobalt(II) u elektrolitu. Kobalt istovremeno smanjuje brzinu korozije olovno-antimonovih anoda i eliminiše sadršaj olova u katodnom bakru.

Redukcija napona na čeliji i potrošnja energije u elektrolizi bakra korišćenjem fero jona za anodnu depolarizaciju umesto oslobađanja kiseonika, zahteva dodatna izučavanja u cilju unapređenja postupka kojim bi se postigla optimalna regeneracija fero jona. Za primenu oksidacije fero jona u elektrolitu može biti od koristi primena gasne smeše SO<sub>2</sub> - vazduh pri čemu se mora razrešiti problem ventilacije SO<sub>2</sub> van prostora elektrolize. Agitacija elektrolita aeracijom na katodnoj površini povećava transport mase i obezbeđuje uniforminije uslove elektrolize preko cele katodne površine. Ovaj postupak ima prednosti nad prisilnom elektrolitnom cirkulacijom kada se radi sa povećanom gustinom struje i ima perspektivu u procesima elektrolize, ali se mora uzeti u obzir negativan uticaj povećane agitacije aeracijom na iskorišćenje struje u prisustvu feri jona, zatim na povećanje korozije katode na međufaznoj granici vazduh elektrolit u dužem periodu rada elektrolize.

## ZAHVALNOST

*Autori ovog rada zahvalni su Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj podršci za rad na Projektu br. TR 34004.*

## LITERATURA

- [1] E-mailing: gilbertsonpaper.htm, Creating Value through Innovation Biotechnolog Mining, (2003)
- [2] K. R. Koziol, "Technical Information", (CONRADTY-GmbH and Co., Metallelektroden KG), (1982)
- [3] I. H. Warren, in Proceedings of Sessions, „Anodes for Electro-winning“, AIME Annual Meeting, Los Angeles, CA, February 1984, edited by D. J. Robinson and S. E. James, (AIME, New Yourk, 1984) pp. 69-78.
- [4] TiTaN, Titanium tantalum Product Limited, Engineering Excellence in Exotic Metals, ISO 9001-2000 Certified, Solution to Corrosion Since (1981).
- [5] A. S. Gendron, V. A. Ettel and S. Abe, Cdn. Met. Quart. 14 (1975) 59.
- [6] G. Eggett, W. R. Hopkins, T. W. Garlic and M. J. Ashley, paper presented at Annual AIME Meeting, New York, Febryary, (1975)
- [7] D. F. A. Koch, Electrochimica Acta 1 (1959) 32.

- [8] G. F. Pace and J. C. Stauffer, CIM Bulletin 67 (741) (1974) 85.
- [9] A. V. Cooke, J. P. Chilton and D. J. Fray, Extraction Metallurgy, The Institution of Minning and Metallurgy, London, (1981) pp.430-441.
- [10] T. N. Andersen, C. N. Wright and K. J. Richards, "International Symposium on Hydrometallurgy", edited by D. J. I. Evans and R. S. Shoemaker (AIME, New York 1973) pp.171-202
- [11] K. K. Mishra and W. C. Cooper, Proceeding of Session, „Anodes for Electrowinning“, AIME, Annual Meeting, Los Angeles, CA, February 1984, edited by D. J. Robinson and S. E. James, (AIME, New York, 1984) pp. 13-36
- [12] B. L. Tiwari, J. Kolbe and H. W. Hayden, Metall Trans. B 10 (1979) 607.

## BAKAR 40 (2015) 2 COPPER

UDK: 661.31/.87:66.094.3(045)=163.41

### PREGLEDNI RAD

Oblast: Hemija

### KALIJUM FERAT ( $K_2FeO_4$ ) – ZELENI OKSIDANS DOBIJANJE I OSOBINE

### POTASSIUM FERRATE ( $K_2FeO_4$ ) – GREEN OXIDIZER MANUFACTURING AND PROPERTIES

Danijela Simonović, Sanja Petrović, Vesna Conić

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

E-mail: danijelasena@gmail.com

### Izvod

Anjon ferata ( $FeO_4^{2-}$ ) ili ferat (VI) sadrži gvožđe u oksidacionom stanju +6, i zato predstavlja snažno oksidaciono sredstvo. S obzirom da se tokom procesa oksidacije ferat (VI) redukuje do netoksičnih produkata, Fe(III) jona ili feri hidroksida, smatra se efikasnom i ekološki prihvatljivom zamenom za toksičnija i manje selektivna oksidaciona sredstva. Kalijum ferat ( $K_2FeO_4$ ) je najpoznatiji član u grupi ferata (VI). Lakše se dobija i prečišćava zbog čega se koristi i u sintezi drugih ferata kao što su  $BaFeO_4$  i  $SrFeO$ . Generalno, postoje tri postupka za sintezu ferata (VI): termički, hemijski i elektrohemski. Ovi postupci su sažeto opisani u radu zajedno sa osnovnim osobinama ferata (VI).

**Ključne reči:** ferat (VI), kalijum ferat, oksidaciono sredstvo

### Abstract

The ferrate anion ( $FeO_4^{2-}$ ) or ferrate (VI) contains iron in the +6 oxidation state and thus is a strong oxidizer. Since ferrate (VI) will be reduced to non-toxic products, Fe(III) ions or ferric hydroxide, during the oxidation process, it is considered as an effective and environmentally friendly alternative to more toxic, less selective oxidizing agents. Potassium ferrate ( $K_2FeO_4$ ) is the best known member among the family of ferrate (VI). It is prepared and purified more easily, and it is also used in synthesizing other ferrates such as  $BaFeO_4$  and  $SrFeO_4$ , etc. Generally, three kinds of techniques are used to synthesize ferrate (VI): thermal, chemical, and electrochemical. These techniques are briefly described in this paper as well as the main properties of ferrate (VI).

**Keywords:** ferrate (VI), potassium ferrate, oxidizing agent

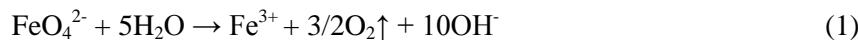
### UVOD

Oksidaciona sredstva kao što su hlor, hipohlorit, hromati, ozon i drugi, imaju široku primenu u industriji: u sintezi različitih organskih i neorganskih hemikalija, lekova, u preradi piјaće i tretmanu otpadnih voda i čvrstog industrijskog otpada, u završnoj obradi metala, skladištenju energije itd. Većina je otrovna ili se tokom njihove proizvodnje i primene dobijaju sporedni proizvodi opasni po ljudsko zdravlje i životnu okolinu [1].

Pod pritiskom javnosti i strože zakonske regulative, naročito u razvijenim zemljama, industrijski sektor je primoran da traži efikasnu i po zdravlje ljudi neškodljivu zamenu za oksidanse koji se trenutno (tradicionalno) najviše koriste. Mnogi naučnici vide ferate kao jedno od mogućih rešenja [2,3].

Ferati su posebna grupa jedinjenja gvožđa u kojima se ovaj element nalazi u višem oksidacionom stanju u odnosu na ubičajenih 2+ i 3+. Ta viša valentna stanja obično se javljaju kao kiseonični ili oksi-anjoni gvožđa, među kojima je najstabilnije valentno stanje 6+, ferat Fe(VI) ili  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Feratni (VI) jon ima tamno purpurnu boju slično permanganatnom jonu ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ). Ferati su u vodenom rastvoru stabilni samo u alkalnoj sredini kada je pH između 9 i 10, dok se u čvrstom stanju moraju čuvati u suvoj atmosferi i nepropusnim posudama.

Oksidaciona moć ferata(VI) posledica je jakog afiniteta gvožđa Fe (6+) za elektronima (uzima 3 elektrona pri prelasku u stabilno 3+ stanje, redoks potencijal u kiseloj sredini je +2,2 V i viši je čak i od redoks potencijala ozona) i, posredno, zbog oslobađanja kiseonika usled pojave oksidacije vode u neutralnoj i kiseloj sredini ( jednačina 1).



Proizvod redukcije ferata Fe (III) hidroksid je netoksičano jedinjenje i efikasan koagulant koji se koristi u postupcima prečišćavanja otpadnih voda [4,5].

Kalijum-ferat je najznačajniji i najviše proučavani predstavnik ove grupe jedinjenja, prevashodno zbog lakog dobijanja i prečišćavanja i veće stabilnosti, pa se koristi i u sintezi drugih ferata ( $\text{SrFeO}_4$ ,  $\text{BaFeO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeO}_4$ , itd) [6].

Prvi opisi ferata, Fe(VI), dati su još početkom osamnaestog veka. G.E. Stahl (1660–1734) je primetio nestabilno crveno-purpurno jedinjenje dobijeno rastvaranjem u vodi prethodno zagrejane i istopljene mešavine kalijum-nitrata i opiljaka gvožđa. Fremy (1814-1894) je prvi detaljno opisao ferat i njegove hemijske osobine pretpostavljajući da bi formula novog jedinjenja mogla biti  $\text{FeO}_3$ . Za ponovno otkriće ferata zaslužni su Hrostowski i Scott koji 1950. godine objavljaju detaljan opis novog mokrog postupka za dobijanje kalijum ferata [6].

Od tada dolazi do značajnog pomaka u pogledu ispitivanja fizičkih i hemijskih osobina ferata kao i metoda za sinteze ove grupe jedinjenja. Uporedo su se razvijale i analitičke metode za njihovu identifikaciju i kvantitativno određivanje. Kalijum-ferat se može dobiti suvom oksidacijom (termički postupak), mokrom oksidacijom (hemijski postupak) i elektrohemijskim postupkom. Od analitičkih metoda volumetrijska hromitna metoda prilagođena je za relativno jednostavno i pouzdano određivanje koncentracije ferata (VI). U skorije vreme sve više se primenjuju i IR i UV-Vis spektroskopija kako za identifikaciju tako i za kvantitativno određivanje ferata [3].

I pored niza prednosti koju ferati imaju u odnosu na tradicionalne oksidanse, a koje su dokazane u velikom broju eksperimentalnih laboratorijskih istraživanja,

ferati još nisu primjenjeni u industrijskim razmerama niti su komercijalno dostupni. Razlog je nestabilnost rastvora ferata i visoka cena čvrste soli.

U radu su sažeto prikazani postupci dobijanja ferata, prednosti i nedostaci ovih postupaka, kao i osobine ferata (VI).

## 1. DOBIJANJE FERATA

Danas, generalno, postoje tri metode za sintezu ferata (VI) [2,3]:

a) suva oksidacija koja podrazumeva zagrevanje/topljenje oksida gvožđa u rastopima hidroksida alkalnih metala u prisustvu natrijum-peroksida kao oksidacionog sredstva i uz protok kiseonika;

b) mokra oksidacija trovalentnih soli ili oksida gvožđa u jako alkalnim rastvorima upotreboom hlora ili hipohlorita kao oksidacionog sredstva;

c) elektrohemijska metoda tj. anodna oksidacija gvožđa ili legure gvožđa u koncentrovanim rastvorima alkalnih ili zemnoalkalnih hidroksida.

Najviše su ispitivani postupci mokre oksidacije i elektrohemijskog dobijanja kalijum ferata, dok je najstariji postupak, suva oksidacija, gotovo potpuno napušten jer se smatra složenim i opasnim zbog moguće eksplozije na povišenim temperaturama.

Relativno skoro, poslednjih desetak godina, započelo se sa praktičnom primenom ferata njihovim generisanjem na mestu primene. U takvim postupcima koriste se vodeni rastvori ferata (VI) dobijeni mokrim ili elektrohemijskim postupkom, u aparaturi postavljenoj na mestu primene. Ovakve tehnologije proizvodnje rastvora ferata smanjuju troškovi primene na svega 10% u poređenju sa onim gde se u procesima primenjuje čist ferat u čvrstom stanju proizveden u udaljenim pogonima [7].

### 1.1. Suva oksidacija (termički postupak)

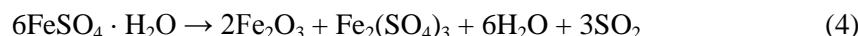
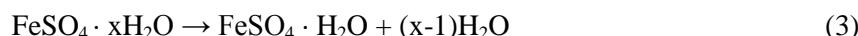
U poslednje vreme učinjeni su naporci od strane nekolicine ruskih naučnika kako bi se dobili natrijum i kalijum-ferat ovim postupkom. Po njima to je moguće bilo kalcinisanjem smeše feri-oksida i natrijum odnosno kalijum-peroksida na temperaturi od 350-370°C pri molskom odnosu  $[Na] : [Fe] = 4:1$ . Smatra se da proizvod ovog postupka sadrži  $FeO_5^{4-}$  anjone koji gotovo trenutno podležu hidrolizi kad se rastvore u vodi dajući feratne jone  $FeO_4^{2-}$ , što se lako primećuje po crveno-ljubičastojo boji rastvora [2]:



Nedostatak ovog postupka je mali prinos ferata <50% usled razlaganja na povišenim temperaturama.

U cilju smanjenja cene ferata, ispitivano je njihovo dobijanje iz otpadnog fero-sulfata koji predstavlja sporedni proizvod u procesu galvanizacije,

proizvodnje gvožđa,  $TiO_2$  i površinskoj obradi čelika [8]. Prva faza ovog postupka sastoji se u prevodjenju fero sulfata u  $Fe_2O_3$  na temperaturi  $800^{\circ}C$  prema reakcijama (3-5):



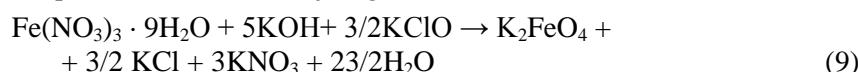
nakon čega sledi hladjenje, mešanje sa natrijum-peroksidom i ponovno zagrevanje pri čemu se odigrava reakcija dobijanja natrijum-ferata (6),



na sličan način može se dobiti i kalijum-ferat. Otpadni fero-sulfat se može iskoristiti i kao sirovina za dobijanje ferata mokrim postupkom [8,9].

## 1.2. Mokra oksidacija (hemijijski postupak)

Ovo je najčešće korišćena metoda za laboratorijsko dobijanje ferata. Prvi detaljan opis mokrog postupka za dobijanje kalijum ferata objavili su Hrostowski i Scott 1950. godine. Njihov postupak se sastoji u predhodnoj sintezi natrijum ferata oksidacijom feni hlorida natrijum hipohloritom u rastvoru natrijum hidroksida. Dodatkom odgovarajuće količine kalijum hidroksida vrši se taloženje kalijum ferata. Na ovaj način dobijeni su uzorci kalijum ferata čistoće do 96,9%, ali je prinos bio jako mali, svega 10-15%. Opisani postupak su iste godine unapredili Thompson sa saradnicima, kombinujući dobijanje sa prečišćavanjem i koristeći feni nitrat umesto hlorida, povećali su prinos kalijum ferata na 44-76% [10]. Dalje poboljšanje mokrog postupka dali su Williams i Riley, koji su izbegli dobijanje natrijum ferata koristeći samo kalijum hidroksid i kalijum hipohlorit i na ovaj način pojednostavili postupak i skratili potrebljeno vreme za dobijanje ferata i povećali prinos na 75% od teorijskog [3].



Dobijeni proizvod sadrži razne primeće uglavnom KOH, KCl,  $KNO_3$ ,  $Fe_2O_3$  koje bi mogle da ubrzaju razlaganje čvrstog ferata, zato se vrši prekristalizacija iz ohlađenog 3M rastvora KOH. Primenom ove procedure moguće je dobiti uzorke ferata sa prinosom 67-80% od teorijskog i čistoće 97-99% [11].

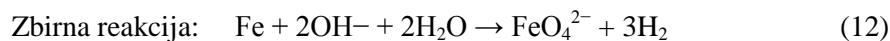
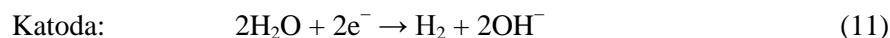
Iako hemijski postupak predstavlja jednostavan i efikasan način za dobijanje ferata ima i značajnih nedostataka: prvo, korišćenje jako koncentrovanih rastvora hipohlorita povezano je sa izdvajanjem otrovnog  $Cl_2$  gasa i generisanjem otpadnih koncentrovanih hloridnih rastvora, drugo, neophodno je korišćenje sirovina visoke čistoće kako bi se sprečilo razlaganje ferata, treće, postupak se sastoji iz nekoliko odvojenih faza koje dugo traju. Pokušaj da se koristi komercijalni izbeljivač kao oksidans doveo je do sinteze ferata, ali je izdvajanje kristala bilo

nemoguće zbog velikog razblaženja. Drugi jaki oksidansi kao što su kalijumpersulfat  $K_2S_2O_8$  i 30% rastvor  $H_2O_2$  nisu doveli do sinteze ferata. Ovo su, pored relativno malog prinosa, razlozi visoke cene čvrstog ferata [2].

### 1.3. Elektrohemski postupak

Elektrohemski metoda dobijanja ferata sastoji se u anodnom rastvaranju gvožđa ili njegovih legura u elektrolitu od koncentrovanog rastvora alkalnih ili zemnoalkalnih hidroksida. Ova metoda dobijanja ferata (VI) predstavlja ekološki čist proces, jer se izbegava primena jakih oksidacionih sredstava kao što su natrijum i kalijum hipohlorit i nastanak štetnih i opasnih sporednih produkata hlora i hlornih jedinjenja [2].

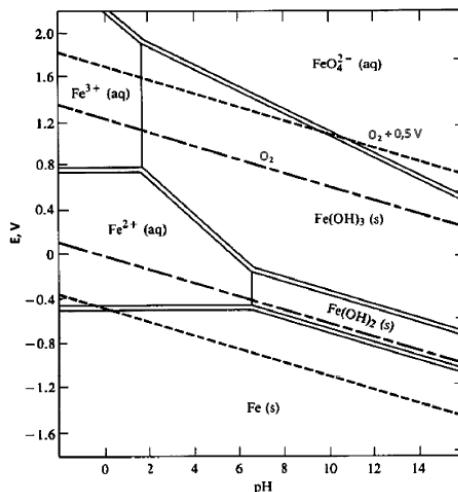
Dobijanje kalijum ferata elektrohemskim postupkom može se opisati sledećim reakcijama [7,10,11]:



Parametri koji imaju presudan uticaj na efikasnost elektrohemiske sinteze ferata (VI) jesu: hemijski sastav anodnog materijala, hemijski sastav i koncentracija radnog elektrolita, režim kontrole električnih veličina, radna temperatura elektrolita i cirkulacija elektrolita.

Anodno rastvaranje gvožđa u alkalnim rastvorima odvija se u nekoliko sukcesivnih procesa, pri čemu prvo dolazi do nastajanja različitih fero- i ferioksida, hidroksida i oksihidroksida, od kojih su posebno feri-jedinjenja slabo rastvorna i dovode do pasiviranja površine anode. Sa porastom anodnog potencijala dolazi do narušavanja pasivnog sloja (transpasivno stanje) i povećanje brzine rastvaranja uz stvaranje rastvornih jedinjenja gvožđa višeg valentnog stanja – ferata. Oblast termodynamičke stabilnosti ferata je relativno uska (slika 1.) pa se proces elektrohemiske transpasivne oksidacije gvožđa tj. dobijanje ferata mora izvoditi u strogo kontrolisanim uslovima kako pH vrednosti elektrolita tako i potencijala gvozdene elektrode. Kao anodu treba izabrati materijal sa povećanom prenapetostiču izdvajanja kiseonika, a koji se pri tome može lako oksidisati u transpasivnoj oblasti ferata (VI) [7,12].

Kao elektrolit se najčešće koristi 14M NaOH ili 14M KOH kao i smeša vodenih rastvora ove dve baze [13].



Sl. 1. Purbeov dijagram za gvožđe u vodi [7]

U mnogim radovima ispitivan je uticaj temperature na proces sinteze ferata. U slučaju primene anode od čistog gvožđa stvara se kompaktan pasivni sloj pa je za aktiviranje njene površine neophodna povišena temperatura od 30-50°C. Povišena temperatura od 65°C je neophodna i za sprečavanje taloženja ferata po površini anode kad se kao elektrolit koristi čist rastvor KOH. Dok je primenom gvožđa sa visokim sadržajem karbida kao anode, elektrohemijjska sinteza ferata moguća i na temperaturi od 20°C [12,13].

Zavisno od sastava elektrolita najveće iskorišćenje struje sinteze ferata (VI) može da očekuje u oblasti potencijala anode između 0,65 i 0,75 V. Pokazalo se da je najpovoljnije sintezu ferata(VI) izvoditi pri konstantnom potencijalu elektrode i pulsirajućem potencijalu elektrode. Naime, kod galvanostatskog režima kontrole potencijal elektrode se nekontrolisano menja ka pozitivnim vrednostima ( $> 0,8$  V prema Hg|HgO elektrodi), tako da posle određenog vremena potencijal dostigne vrednost dovoljnu da započne reakcija paralelnog izdvajanja kiseonika na elektrodi, što znatno umanjuje iskorišćenje radne gustine struje.

Niska produktivnost ovog postupka kao posledica male vrednosti gustine struje od 1,0-1,7 mA/cm<sup>2</sup> ostaje kao problem koji u budućim istraživanjima treba rešiti [13].

## 2. OSOBINE FERATA

Čvrst kalijum ferat je crni-tamno ljubičasti prah koji ostaje dugo stabilan ukoliko je iz vazduha uklonjena vlaga. Feratni anjon ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) ima tetraedarsku kristalnu strukturu sa četri ekvivalentne kovalentne Fe – O veze, u vodenim rastvorima ostaje u obliku monomera. Kalijum ferat je izomorfan sa kalijum

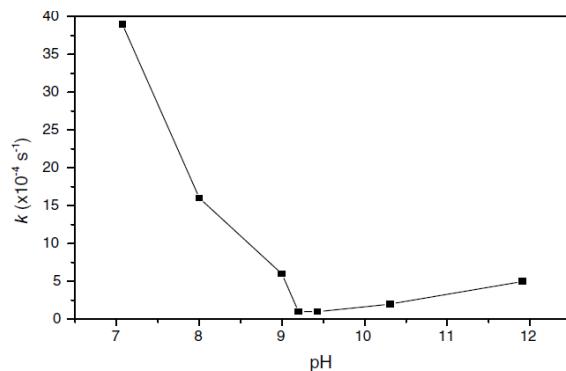
sulfatom, manganatom i hromatom ( $K_2SO_4$ ,  $K_2MnO_4$  i  $K_2CrO_4$ ) [1-3]. U kiseloj i neutralnoj sredini, feratni joni brzo reaguju s vodom pri čemu se oslobađa atomski kiseonik i izdvaja feri hidroksid (prema jednačini 14) što čini rastvor ferata nestabilnim.



Brzina razlaganja ferata u vodi data je izrazom za brzinu reakcije prvog reda (15):

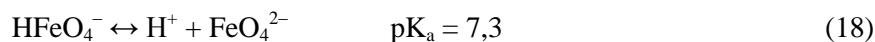
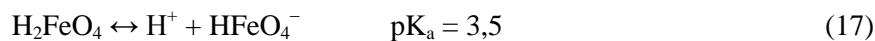
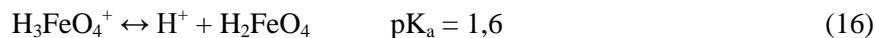
$$d[FeO_4^{2-}]/dt = k [FeO_4^{2-}] \quad (15) [11]$$

Eksperimentalno određene vrednosti konstante brzine razlaganja ferata u zavisnosti od pH rastvora prikazane su na slici 2, sa koje se lako može zaključiti da je brzina razlaganja najmanja, tj. stabilnost ferata najveća između pH 9,2 i 9,4.



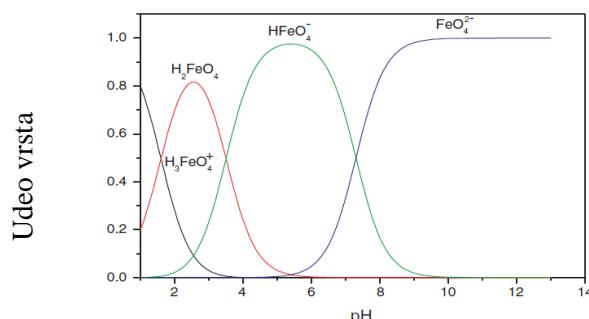
**Sl. 2.** Konstanta brzine razlaganja Fe(VI) u vodi pri različitim pH (Uslovi: Početna koncentracija ferata 0,25 mM, promena koncentracije merena na svakih 30 sec UV/vis spektroskopijom) [11]

Fe(VI) anjon se u vodeom rastvoru javlja u četri oblika u zavisnosti od pH, ravnotežne reakcije između ovih oblika i odgovarajuće konstante ravnoteže date su jednačinama (16-18):



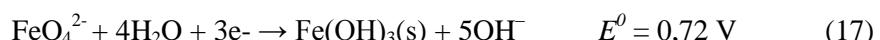
Na slici 3 prikazan je ideo različitih Fe(VI) oblika u zavisnosti od pH rastvora.

Oblik krive na slici 3 ukazuje na to da  $FeO_4^{2-}$  dominira u baznim rastvorima dok je  $HFeO_4^-$  ion dominantan u blago kiselim uslovima. Ovo objašnjava nestabilnost  $FeO_4^{2-}$  u kiseloj sredini.



**Sli. 3.** Zastupljenost Fe(VI) vrsta pri različitim pH [11]

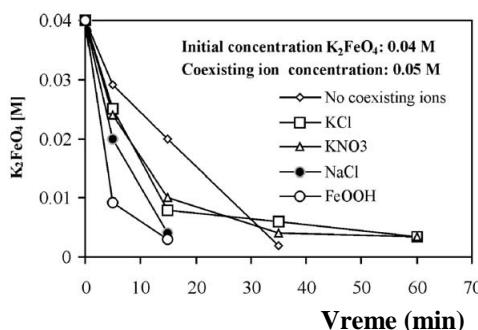
Međutim, ferati imaju viši oksidacioni potencijal na nižim pH vrednostima nego u baznoj sredini. Jednačine 16 i 17 prikazuju redukciju ferata u kiseloj/neutralnoj odnosno baznoj sredini:



U kiseloj sredini oksidacioni potencijal ferata je viši od vrednosti oksidacionih potencijala svih ostalih oksidanasa koji se najčešće koriste (ozon, hlor, kalijum permanganat itd.), ali je stabilnost ferata najmanja. Zato se u cilju optimalne primene ferata preporučuje pH rastvora između 9 i 10 tj. sredina u kojoj su ferati najstabilniji [4,5].

Stabilnost ferata u vodenim rastvorima, osim od pH, zavisi još od početne koncentracije ferata, prisutnih jona i temperature. Svetlost nema uticaja na brzinu razlaganja ferata. Eksperimentalno je dokazano da su razblaženiji rastvori ferata stabilniji od koncentrovanih. Takođe, stabilnost ferata je veća na nižoj temperaturi.

Uticaj prisustva najčešćih nečistoća KCl, KNO<sub>3</sub>, NaCl i FeOOH na stabilnost ferata prikazana je na slici 3:



**Sli. 4.** Uticaj prisutnih nečistoća na stabilnost K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>  
(Uslovi: 0,04M početna koncentracija K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>; 0,05M koncentracija nečistoća) [3]

Vidi se da u prisustvu  $KCl$  i  $KNO_3$  dolazi do brzog početnog razlaganja ferata da bi kasnije razblaženi rastvor ostao dugo stabilan. Takođe, eksperimentalno je dokazano da fosfati prečavaju razgradnju ferata, dok prisustvo  $NaCl$  i  $FeOOH$  ubrzava razlaganje kalijum ferata.

## ZAKLJUČAK

Kalijum ferat se može dobiti na tri načina: a) suvom oksidacijom, zagrevanjem/topljenjem različitih minerala-oksida gvožđa u jako alkalnoj sredini i uz protok kiseonika, b) elektrohemijском anodnom oksidacijom uz korišćenje anode od gvožđa ili legure i  $NaOH/KOH$  kao elektrolita i c) mokra oksidacija  $Fe(III)$  soli u jako alkalnim uslovima uz korišćenje hipohlorita ili hlora kao oksidanasa. Nedostaci ovih postupaka su brojni, a zajednički je nizak prinos dobijenog kalijum ferata. Prvi postupak je gotovo potpuno napušten zbog opasnosti od eksplozije na višim temperaturama. Postoje strogi zahtevi u pogledu čistoće sirovina za sintezu kalijum ferata. Čak i ako se ovi zahtevi ispoštuju, čistoća dobijene soli još uvek može znatno da varira u zavisnosti on sastava anode i temperature pri elektrolitičkom postupku, kao i načina izolacije gotove soli kod mokre metode sinteze. Dobijeni proizvod sadrži niz nečistoća, uglavnom hidroksida alkalnih metala, hlorida i  $Fe(III)$  oksid, koje izazivaju brzu razgradnju kalijum ferata. Veliki nedostatak u mokrom postupku je korišćenje opasnih oksidanasa na bazi hlora.

Stabilnost ferata u vodenim rastvorima, osim od pH, zavisi još od početne koncentracije ferata, prisutnih jona i temperature. Svetlost nema uticaja na brzinu razlaganja ferata. Rastvor kalijum ferata je najstabilniji pri pH 9,2-9,4 što se obezbeđuje primenom odgovarajućeg fosfatnog pufera. Razblažiniji rastvori su stabilniji, takođe, niska temperatura povećava stabilnost kalijum ferata.

S obzirom na navedeno, neophodno je poboljšanje postojećih ili razvijanje novog jeftinijeg postupka za dobijanje kalijum ferata koji bi omogućio njegovu komercijalnu proizvodnju i primenu.

## ZAHVALNICA

*Ovaj rad je rezultat istraživanja vršenih u okviru projekta TR 34004 koji finansira Ministarstvo prosветe, nauke i tehnološkog razvoja.*

## LITERATURA

- [1] [http://www.chemweek.com/sections/specialty\\_chemicals/New-Production-Process-Slashes...](http://www.chemweek.com/sections/specialty_chemicals/New-Production-Process-Slashes...) 4/12/2010

- [2] V. K. Sharma, F. Kazama, H. Jiangyong, A. K. Ray; Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally Friendly Oxidants and Disinfectants, *Journal of Water and Health*, 03.1; (2005), 45 - 58.
- [3] J. Q. Jiang, Research Progress in the Use of Ferrate(VI) for the Environmental Remediation, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 617-623.
- [4] V. K. Sharma, Potassium ferrate (VI): Properties and Application, *Specialty Chemicals in the Environment*, American Chemical Society, San Francisco, CA, March 26-30 (2000) 131-132 in Pre prints of Extended Abstracts, Vol. 40, No 1.
- [5] H. J. Lee, I. H. Oh, D. C. Kim, Synthesis and Application of Potassium Ferrate(VI) Theories and Applications of Chem. Eng., 2006, Vol. 12, No. 2.
- [6] L. Delaude P. Laszlo, A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI), *J. Org. Chem.* 1996, 61, 6360-6370.
- [7] M. Čekerevac, Lj. Nikolić Bujanović, M. Simićić, Istraživanje elektrohemijiskog postupka sinteze ferata Deo 1. Elektrohemijisko ponašanje gvožđa i nekih njegovih legura u koncentrovanim alkalnim rastvorima, *Hem. ind.* 63 (5) 387–395 (2009).
- [8] M. Cici, Y. Cuci, Production of Some Coagulant Materials from Galvanizing Workshop Waste, *Waste Management*, Vol 17, No 7, (1997), 407-410.
- [9] N. Kanari, E. Ostrosi, L. Ninane, N. Neveux, O. Evrard, Synthesizing Alkali Ferrates Using a Waste as a Raw Material, *Waste Decontamination, JOM*, Avgust 2005, 39-42.
- [10] G. W. Thompson, L. T. Ockerman, J. M. Schreyer, Preparation and Purification of Potassium Ferrate, *Analitical Chemistry*, (1951), 1379-1381
- [11] C. Li, X. Z. Li, N. Graham, A Study of the Preparation and Reactivity of Potassium Ferrate, *Chemosphere* 61 (2005) 537–543.
- [12] M. Čekerevac, Lj. Nikolić Bujanović, A. Jokić, M. Simićić, Istraživanje elektrohemijiskog postupka sinteze ferata Deo II Optimizacija parametara procesa, *Hem. ind.* 64 (2) (2010), 111–119
- [13] W. He , J. Wang, H. Shao, J. Zhang, C. Cao, Novel KOH Electrolyte for One-step Electrochemical Synthesis of High Purity Solid  $K_2FeO_4$ : Comparison with NaOH, *Electrochemistry Communications* 7 (2005), 607–611.

## **BAKAR 40 (2015) 2 COPPER**

---

UDK: 661.31/.87:615.777:66.094(045)=163.41

### **PREGLEDNI RAD**

*Oblast: Hemija*

### **NAPREDAK U ISTRAŽIVANJU PRIMENE FERATA (VI)**

### **RESEARCH PROGRES IN THE USE OF FERRATE (VI)**

Danijela Simonović, Suzana Dragulović, Branka Pešovski

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

E-mail: danijelasena@gmail.com

### **Izvod**

*U poslednje vreme, pridaje se značajna pažnja različitoj primeni ferata (VI) s obzirom na njihove jedinstvene osobine kao što su oksidaciona moć, selektivna reaktivnost, stabilnost soli i netoksični proizvod razlaganja, feri ion. Mnogi naučnici ispitivali su prednosti ferata (VI) u oksidaciji/dezinfekciji i koagulaciji u tretmanu voda i otpadnih voda i otkrili da je ferat (VI) efikasan u uklanjanju velikog broja zagađivača: teški metali, farmaceutski otpad, alge, virusi, radioaktivni elementi, itd. Naučno je dokazano da se ferat (VI) može iskoristiti kao "zeleni" katodni materijal u elektrohemimskim izvorima struje i kao blago oksidaciono sredstvo u organskim sintezama. U ovom radu prikazane su neke od mogućih primena ferata (VI) koje su objavljene zadnjih godina.*

**Ključne reči:** oksidacija, dezinfekcija, koagulacija, selektivnost, organske sinteze

### **Abstract**

*In recent years, considerable attention has been paid to various applications of Fe(VI) due to its unique properties such as oxidizing power, selective reactivity, stability of the salt, and non-toxic decomposition by-products of ferric ion. Many researchers have investigated the advantage of ferrate(VI) in oxidation/disinfection and coagulation in water and waste water treatment and found that ferrate(VI) is effective in the removal wide range of contaminants: heavy metals, pharmaceutical waste, algae, viruses, radionuclides, etc. There is scientific evidence that ferrate (VI) can be used as "green" cathode material for electrochemical energy sources and as a mild oxidant for organic synthesis. This paper reviews some of the possible applications of ferrate (VI) reported in the last few years.*

**Keywords:** oxidation, disinfection, coagulation, selectivity, organic synthesis

### **UVOD**

U svetu je od sredine prošlog veka do danas objavljeno više od 400 naučnih i primenjenih radova u kojima su razmatrani sinteza ferata, njihove hemijske i fizičke osobine i primena. Najveći broj radova se odnosi na ispitivanje postupaka primene ferata zahvaljujući jedinstvenim osobinama koje ova grupa jedinjenja poseduje a to su: visok oksido-redukpcioni potencijal,

proizvod reakcije oksidacije feratom je Fe(III) hidroksid netoksičano i po životnu okolinu bezbedno jedinjenje koje uz to ima i osobine dobrog koagulansa. Ovi radovi su pokazali da se ferati mogu korisno upotrebiti kao jaka oksidaciona sredstva u različitim oblastima: organske sinteze, jaka dezinfekcija sredstva za uništavanje patogenih organizama, sredstva za koagulaciju i flokulaciju pri tretmanima voda, sredstva za dekontaminaciju otrova hemijskog i biološkog porekla, uklanjanje teških metala iz voda i otpadnih voda, uklanjanje radioaktivnih elemenata iz radioaktivnih otpadnih voda i slično. Pored toga, u nekoliko laboratorija uspešno je pokazana primena ferata kao ekološki prihvatljivog materijala za katode u hemijskim izvorima struje tzv. „Super Fe” baterijama (eng. super-iron batteries) [1].

## 1. PRIMENA FERATA U SINTEZI ORGANSKIH JEDINJENJA

S obzirom da je oksidacija organskih jedinjenja jedna od osnovnih organskih transformacija, postoji stalna aktivnost u pronalaženju i razvoju novih reagenasa za ovu namenu. Kalijum ferat kao netoksičano i ekološki bezbedano, jako oksidaciono sredstvo, sve više privlači pažnju kao moguća zamena za najčešće korišćene oksidanse u organskim sintezama kao što su: mangan dioksid ( $MnO_2$ ), kalijum permanganat ( $KMnO_4$ ), hrom trioksid ( $CrO_3$ ), kalijum hromat ( $K_2CrO_4$ ) i kalijum dihromat ( $K_2Cr_2O_7$ ). Sva ova jedinjenja osim što su jako toksična i korozivna pokazuju i druge nedostatke kao što su slaba selektivnost, usled čega dolazi do odvijanja nepoželjnih sporednih reakcija, zahtevaju rigoroznu kontrolu eksperimentalnih uslova kao i primenu jakih kiselina ili baza kao katalizatora za pojedine reakcije [2-4].

Prednosti reagenasa na bazi kalijum ferata potvrđena su eksperimentalno, pre svega pri oksidaciji različitih alkohola do aldehida i ketona, oksidaciji nitroderivata, tiola i dr. Reagens se sastoji od čvrstog kalijum ferata suspendovanog u odgovarajućem organskom rastvaraču (najčešće n-pentan, n-heksan ili cikloheksan) i čvrstog alumosilikata kao katalizatora [3,4]. Iako je redoks potencijala ferata (VI) viši od redoks potencijala Mn (VII) i Cr (VI), kalijum ferat se pri organskim sintezama pokazao kao blaži i selektivniji oksidans koji pri oksidaciji alkohola do aldehida i ketona ne izaziva dalju oksidaciju do karbonskih kiselina kao i da ne napada dvogubu i trogubu vezu. Opšti je zaključak da, osim što su ekološki bezbedni, reagensi na bazi kalijum ferata zahtevaju blage reakcione uslove, jednostavnu primenu, kratko vreme reagovanja uz visoke prinose krajnjih proizvoda.

## 2. EKOLOŠKE „SUPER FE“ BATERIJE NA BAZI FERATA (VI)

Licht sa saradnicima je 1999. godine po prvi put prikazao primenu ferata kao katodnog materijala za proizvodnju ekološki prihvatljivih baterija, koje se u

literaturi često nazivaju i super-Fe baterije (*eng. super-iron battery*) Za razliku od tipičnih alkalnih baterija koje se sastoje od anode od cinka, vodenog rastvora KOH kao elektrolita i katode od mangan dioksida, u novim Fe(VI) baterijama katoda je od kalijum ferata. Osnovna razlika između ove dve katode jeste u većoj vrednosti specifičnog kapaciteta Fe(VI) katode kao posledica prenosa tri elektrona kod Fe(VI) katoda i samo jednog elektrona u slučaju MnO<sub>2</sub> katode (reakcije 18 i 19).



Interesovanje za ovakvu vrstu baterija raste. Sve je više objavljenih radova u kojima se ispituju sinteza i elektrohemiske karakteristike drugih ferata npr. BaFeO<sub>4</sub> [7], SrFeO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, CaFeO<sub>4</sub> kao mogućeg materijala za katode. Prikazano je i više novih tipova Fe(VI) baterija među kojima reverzibilne alkalne super Fe baterije, Fe(VI) Li ion reverzibilne baterije [8] itd.

### 3. PRIMENA FERATA U PRERADI PIJAĆE VODE I TRETMANU OTPADNIH VODA

U postupcima obrade sirove vode za piće kao i prečišćavanju otpadnih industrijskih i komunalnih voda dve najvažnije operacije su koagulacija i dezinfekcija odnosno oksidacija. Najčešće korišćena dezinfekciona/oksidaciona sredstva u tretmanu voda su hlor, natrijum-hipohlorit, hlor-dioksid, vodonik-peroksid, ozon i dr. Kao kagulanti najviše se koriste Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> i različiti polimeri aluminijuma [9].

Hlorisanje je jeftin i efikasan postupak koji se najduže i još uvek najčešće koristi. Pored velikog doprinosa koji je ovaj postupak imao u sprečavanju prenošenja teških zaraznih bolestim putem vode, sve se veći znacaj pridaje negativnim posledicama hlorisanja na ljudsko zdravlje. Negativan uticaj hlorova ogleda se u reakciji sa prisutnim organskim jedinjenjima u vodi i formiraju toksičnih, kancerogenih hlorovanih organskih jedinjenja kao što su trihalometani, hlorofenoli i dr. Ova jedinjenja se često nazivaju dezinfekcioni nusprodukti, eng. *disinfection by-products*, (DBP). Mnoga druga oksidaciona sredstva su razmatrana kao zamena za hlor, kao što su: ozon, hlor-dioksid, hloramini, brom, jod i dr. Ipak, i njihovom primenom mogu nastati drugi štetni sporedni proizvodi, npr. bromati pri korišćenju ozona [10,11].

Kalijum ferat se već duži niz godina ispituje kao moguća alternativa za trenutno najčešće korišćene oksidanse u pogonima za preradu voda. Jedinstvene karakteristike ovog jedinjenja su: visok redoks potencijal (najviša vrednost potencijala u Tabeli 1), kao i netoksični sporedni proizvod - Fe(III) hidroksid koji ima osobine efikasnog sredstva za koagulaciju. Zbog toga se u literaturi kalijum ferat

često naziva „zeleni” oksidans. Mnogi autori smatraju da bi istovremena uloga ferata kao oksidansa/dezinficijenta i koagulanta uticala na pojednostavljenje i pojeftinjenje postupka prerade vode zbog objedinjavanja ove dve operacije.

**Tabela 1.** Redoks potencijal oksidacionih/dezinfekcionalih sredstava u tretmanu voda [11]

Oksidans	Reakcija	$E^\circ$ (V)
Hlor	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,841
Hipohlorit	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Hlor dioksid	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{ClO}_2^-$	0,954
Perhlorat	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \leftrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389
Ozon	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
Vodonik peroksid	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Rastvoren kiseonik	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Permanganat	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Ferat (VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20
	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	0,70

### 3.1. Kalijum ferat kao dezinfekciono sredstvo

Mnogo je primera u literaturi koji potvrđuju superiornost kalijum ferata kao dezinfekcionog sredstva. Odvojena laboratorijska istraživanja su potvrdila efikasnost kalijum ferata u uklanjanju različitih patogenih mikroorganizmima, bakterija [12] i virusa [13], među kojima ima i onih koji su otporni na dejstvo hlora. Poređenjem dezinfekcione sposobnosti ferata i drugih oksidanasa, može se zaključiti da kalijum ferat pokazuje isti ili čak i bolji učinak i pri manjim dozama i za kraće vreme delovanja.

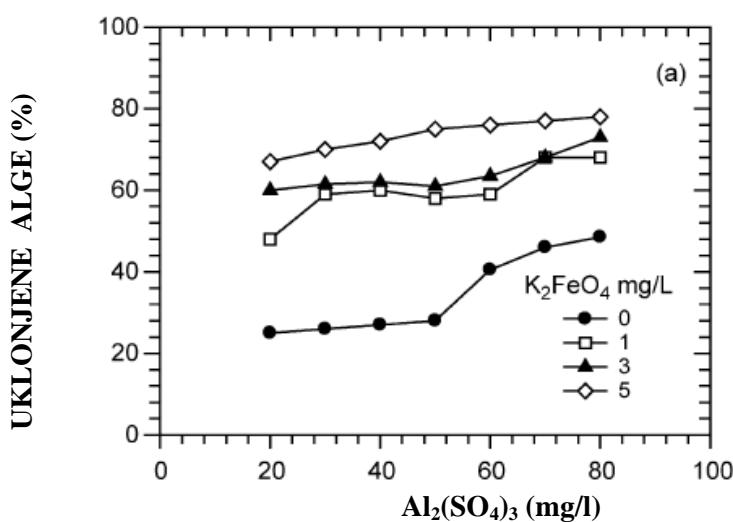
U Tabeli 2 dat je primer koji pokazuje vrednosti konstante brzine deaktivacije bakterije *E.coli* tretirane sa NaOCl i K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>. Iz tabele se vidi da su vrednosti konstante brzine veće za kalijum ferat, da rastu sa povećanjem doze, ali i da je uticaj pH sredine na efikasnost K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> znatno manji.

**Tabela 2.** Konstanta brzine deaktivacije –k bakterije *E.coli* sa NaOCl i K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> [12]

pH	–k					
	Doza 4mg/l kao Cl <sub>2</sub> ili Fe		Doza 6mg/l kao Cl <sub>2</sub> ili Fe		Doza 6mg/l kao Cl <sub>2</sub> ili Fe	
	NaOCl	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	NaOCl	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	NaOCl	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>
5,5	0,41	3,53	1,50	4,08	1,98	5,69
7,5	0,24	2,94	0,38	3,73	0,46	5,65

### 3.2. Uklanjanje algi i huminskih supstanci

Kalijum ferat se u ispitivanjima pokazao i kao dobar predoksidans u uklanjanju algi i kontroli rasta biofilma (koji stvaraju bakterije po površini vode). Koagulacija se najčešće koristi za njihovo ukanjanje, ali je često nedovoljno delotvorna pa se preporučuje predhodna oksidacija. Kalijum ferat razara strukturu algi nakon čega je njihova koagulacija sa  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  znatno poboljšana, što se može zaključiti i sa slike 5.



**Sl. 5.** Efekat  $\text{Fe}(\text{VI})$  predoksidacije na uklanjanje algi koagulacijom  
(Uslovi: Uzorak jezerske vode, preoksidaciono vreme 5 min, pH 7,5-7,7,  
temperatura 15-18°C) [13]

Takođe je potvrđena i efikasnost kalijum ferata u razgradnji huminskih i fulvo kiselina (huminske supstance), kako pri samostalnom delovanju tako i u kombinaciji sa drugim koagulantom [38]. Huminske supstance su prirodni organski materijal (*eng. natural organic matter, NOM*) koji nastaje raspadanjem živih orgaizama i predstavlja glavni uzročnik obrazovanja toksičnih dezinfekcionih nusprodukata.

### 3.3. Uklanjanje organskih zagađivača

U literaturi je pokazano da se brojna organska jedinjenja mogu lako oksidisati pomoću kalijum ferata. Alkoholi, fenoli [14-16], karboksilna jedinjenja, amini, tiourea [17], tioacetamid, hidrazin i monometil hidrazin [18] su samo neka od njih. Na efikasnost oksidacije različitih organskih zagađivača feratom najveći uticaj imaju pH rastvora i relativni odnos ferata prema zagađivaču. Oksidacija će

se izvršiti u većem procentu ukoliko je molski odnos ferat: org. zagadivač veći. U Tabeli 2 dati su primjeri nekih organskih zagadivača koji su oksidisani sa feratom u višku (5:1) sa prikazanim konstantama brzine i poluvremenom reakcije oksidacije. Vidi se da se poluvrane reakcije kreće u granicama od nekoliko sekundi do više časova, u zavisnosti od tipa zagadivača.

**Tabela 3.** Oksidacija organskih zagadivača feratom (VI) na 25°C [11]

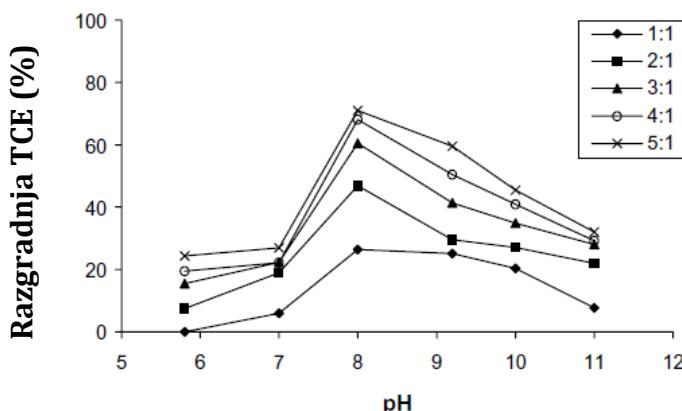
Zagadivač	pH	k (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub>
Tioacetamid	9,0	5,6 x 10 <sup>3</sup>	0,36 s
Tiourea	9,0	3,4 x 10 <sup>3</sup>	0,59 s
p-Toluidin	9,0	1,3 x 10 <sup>3</sup>	1,5 s
Glioksalna kis.	8,0	7,0 x 10 <sup>2</sup>	2,9 s
Tiodietanol	8,0	7,0 x 10 <sup>2</sup>	20,0 s
Fenol	9,0	8,0 x 10 <sup>1</sup>	25,0 s
p-Aminobenzoeva kis.	9,0	4,3 x 10 <sup>1</sup>	46,9 s
Metilamin	8,0	4,0 x 10 <sup>1</sup>	50,0 s
Nitrilosirćetna kis.	8,0	2,0 x 10 <sup>0</sup>	16,7 min
Dietilamin	8,0	7,0 x 10 <sup>-1</sup>	47,6 min
Neopentil alkohol	8,0	1,0 x 10 <sup>-1</sup>	5,55 h
Izopropil alkohol	8,0	6,0 x 10 <sup>-2</sup>	9,26 h

Uticaj pH na reaktivnost ferata se može objasniti na primeru oksidacije fenola i hlorofenola [15,16,19]. O ovim jedinjenjima je dosta pisano poslednjih godina s obzirom na činjenicu da se teško uklanaju iz vode, uz to predstavljaju potencijalnu opasnost po zdravlje ljudi i životnu okolinu. U vodi su fenol i hlorofenoli disosovani. Na stepen disocijacije utiče pH sredine, i očekuje se veća reaktivnost disosovanih jedinjenja. Takođe, pH ima i presudan uticaj na stabilnost i oksidacioni potencijal ferata. Redoks potencijal ferata je najveći pri nižim pH (u kiseloj i neutralnoj sredini) te je iz tog razloga i stabilnost ferata na niskim pH najmanja i dolazi do brze reakcije sa vodom i redukcije do Fe(III) (vidi j-nu 1). O ovome treba voditi računa kod primene ferata, jer na nižim pH može izostati odvijanje željene reakcije i umesto toga doći do oksidacije vode. Na višim pH (pH>9) ferati su stabilniji, pa iako je redoks potencijal ferata niži, još uvek ima dovoljno visoku pozitivnu vrednost ( $E^{\circ} = 0,72$  V) da može doći do oksidacije u ovom slučaju fenola i hlorofenola.

U ovoj studiji [20], ispitana je reaktivnost kalijum ferata sa pet jedinjenja: trihloretilenom (TCE); fenolom; 4-hlorfenolom (4CP); 2,4-dihlorfenolom (2,4-DCP) i 2,4,6-trihlorfenolom (2,4,6-TCP). Trihloretilen, iako ne pripada ovoj grupi jedinjenja, uključen je u ispitivanje kao jedinjenje koje ne disosuje i koje teško podleže oksidaciji.

Eksperimentalni rezultati predstavljeni su grafički kao zavisnost razgradnje jedinjenja od pH pri različitim molskim odnosima reaktanata. Sa

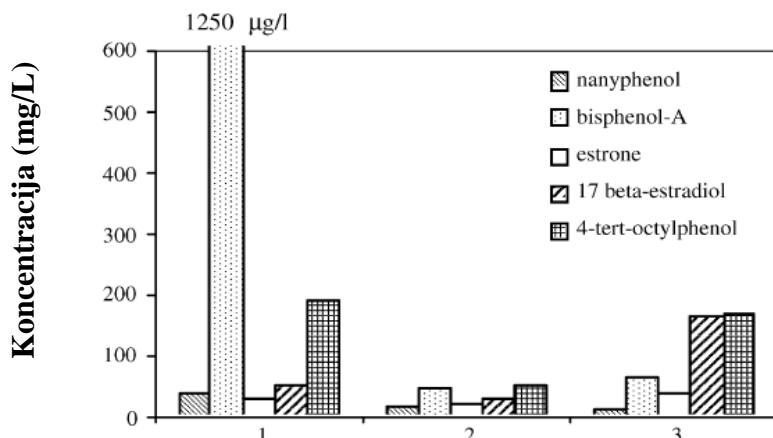
slike 6 lako se uočava da se količina izreagovanog TCE povećava sa povećanjem molskog odnosa ferat:TCE. Iako se na grafiku ne vidi, autori ovog ispitivanja tvrde da se ovaj trend nastavlja sve do odnosa  $K_2FeO_4 : TCE = 9:1$  nakon čega dalje povećanje ne utiče bitno na stepen razlaganja TCE. S obzirom da TCE ne disosuje, može se predpostaviti da je zavisnost sa slike 6 posledica isključivo oksidacionog karaktera ferata.



**Sl. 6.** Razgradnja trihloretilena u zavisnosti od pH pri različitim molskim udelima  $K_2FeO_4 : TCE$  [19]

Na pH 5,8 – 7 reakcija ferata sa vodom dominira te samo jedan manji deo trihloretilena podleže oksidaciji (manje od 30%). Sa povećanjem stabilnosti ferata (pH>8), ferat se u rastvoru zadržava dovoljno dugo te dolazi do povećanja stepena razgradnje trihloretilena. Sa daljim povećanjem pH zatno se smanjuje oksidaciona sposobnos ferata pa samim tim i količina razloženog TCE.

Poslednjih godina povećano je interesovanje za prirodna/sintetička organska jedinjenja koja u živim organizmima mogu da podražavaju hormone i na taj način ispoljavaju štetno dejstvo čak i kad su prisutna u jako niskim koncentracijama. Ova grupa jedinjenja, tzv. endokrini remetioci koja se u literaturi označava skraćenicom EDC, eng. *endocrine disrupting chemical*, ostaje u vodi i nakon tretiranja vode uobičajenim postupcima prečišćavanja [21,22]. S obzirom da su tradicionalne metode nedelotvorne, ispitivana je efikasnost kalijum ferata u razgradnji fenolnih EDC i rezultati upoređeni sa onima dobijenim nakon sedimentacije i elektrohemiske oksidacije (slika 6). Jasno se vidi da oksidacija feratom daje najbolje rezultate u razgradnji navedenih jedinjenja.



**Sl. 6.** Uporedni prikaz koncentracija nerazgrađenih EDC u uzorcima otpadne vode (1) nakon sedimentacije; (2) tretirane feratom; (3) nakon elektrohemijске oksidacije [22]

Oksidativno razlaganje pomoću kalijum ferata nekih medikamenata prisurnih u vodi kao što su sulfametaksazol, ibuprofen [23], carbamazepin [24], sulfonamid [25] i drugi, dalo je, takođe, dobre rezultate.

### 3.4. Uklanjanje neorganskih zagađivača

Kalijum ferat, zahvaljujući svojoj dvostrukoj ulozi, kao oksidaciono sredstvo i koagulant, može da razgradi i ukloni niz neorganskih nečistoća u tretmanu otpadnih voda. Neki od ovih zagađivača su: cijanidi, amonijak, vodonik sulfid [26], teški metali ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Hg}^{2+}$ ) za čiju je oksidaciju i uklanjanje potrebna mala doza ferata, 10-100  $\text{mg/l}$  [27,28]. Ispitivano je i uklanjanje radioaktivnih elemenata iz otpadnih voda pomoću kalijum ferata [29].

Pored toga, kalijum ferat je efikasan u oksidaciji As(III) u As(V), koji zatim može biti uklonjen adsorbcijom na  $\text{Fe(OH)}_3$ . Zagađenje podzemnih voda arsenom je čest problem u svetu. Arsen se u vodi nalazi kao As(III) i As(V) od kojih je As(III) toksičniji i nalazi se u obliku neutralnog molekula  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  koji se teško adsorbuje i koagulira, dok je As(V) u vodi na  $\text{pH} = 8$  u obliku jona  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$  koji se lako adsorbuju i uklanjaju koagulacijom. Zato je neophodno predhodno As(III) oksidisati do As(V), a zatim, postupkom koagulacije i taloženja ukloniti iz vode. Pomoću rastvora kalijum ferata (koncentracije 2,0  $\text{mg/l}$ ) moguće je smanjiti koncentraciju arsena sa početnih 517  $\mu\text{g/l}$  na manje od 50  $\mu\text{g/l}$  [30,31].

## ZAKLJUČAK

Kalijum ferat ima molekulsku formulu  $K_2FeO_4$  i predstavlja so heksavalentnog gvožđa. Karakteriše ga više jedinstvenih osobina. U kiseloj sredini redoks potencijal kalijum ferata je viši od redoks potencijala ozona što ga čini jačim oksidansom/dezinfekcionim sredstvom od ostalih koji se koriste za tretman pijaće i otpadnih voda. Osim toga, tokom procesa oksidacije/dezinfekcije feratni (VI) jon se redukuje do Fe (III) jona ili Fe (III) hidroksida koji je efikasan koagulant i uz to netoksičan i ekološki bezbedan kako za ljude tako i za životnu okolinu. Tokom oksidacije feratom nije zabeleženo obrazovanje opasnih dezinfekcionih nusprodukata zbog čega se često označava nazivom „zeleni oksidans” i razmatra kao zamena za hlor i druge oksidanse koji su zastupljeni u praktičnoj primeni.

U literaturi se tvrdi da je kalijum ferat efikasan u uklanjanju velikog broja otpornih mikrorganizama, može da delimično i/ili oksidiše organske i neorganske nečistoće, ukloni suspendovane/koloidne čestice, teške metale i radioaktivne elemente. Međutim, ova saznanja još uvek nisu dovela do praktične primene kalijum ferata u industriji zbog visoke cene čvrste soli i nestabilnosti rastvora ferata.

## ZAHVALNICA

*Ovaj rad je rezultat istraživanja vršenih u okviru projekta TR34004 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.*

## LITERATURA

- [1] M. Čekerevac, Lj. Nikolić Bujanović, M. Simićić, Istraživanje elektrohemijskog postupka sinteze ferata Deo 1. Elektrohemijsko ponašanje gvožđa i nekih njegovih legura u koncentrovanim alkalnim rastvorima, Hem. ind. 63 (5) (2009) 387–395.
- [2] S. Caddick, L.Murtagh, R.Weaving, A Novel Oxidative Cleavage Reaction of Propargyl alcohol derivatives using  $K_2FeO_4-Al_2O_3$ , Tetrahedron letters 40 (1999), 3655-3656.
- [3] M. M. Heravi, M. Tajbakhsh, S. Habibzadeh, M. Ghassemzadeh, Potassium Ferrate Supported on Montmorillonite K-10: A Mild and Eficient Reagent for Oxidative Deprotection of Acetals and Ketals, Monatshefte fur Chemie 132, (2001), 985-988.

- 
- [4] L. Delaude, P. Laszlo, P. Lehance, Oxidation of Organic Substrates with Potassium Ferrate (VI) in the Presence of the K10 Montmorillonite Terrahevron krers, Vol. 36, No. 46, (1995), pp. 8505-8508.
  - [5] K. A. Walz, A. N. Suyama, W. E. Suyama, J. J. Sene, W. A. Zeltner, E. M. Armacanqui, A. J. Roszkowski, M. A. Anderson a, Characterization and Performance of High Power Iron(VI) Ferrate Batteries, *Journal of Power Sources* 134 (2004) 318–323.
  - [6] W. H. Yang, J. M. Wang, Z. B. Zhang, J. Q. Zhang, C N. Cao, Studies on the Electrochemical Characteristics of  $K_2FeO_4$  Electrode, *Chinese Chemical Letters* Vol. 13, No. 8, (2002), pp 761 – 764.
  - [7] W. Yang , J. Wang, T. Pan, F. Cao, J. Zhang, C. Cao, Physical Characteristics, Electrochemical Behavior, and Stability of  $BaFeO_4$ , *Electrochimica Acta* 49 (2004), 3455–3461.
  - [8] X. Yu, S. Licht Advances in Fe(VI) charge storage Part II. Reversible Alkaline Super-iron Batteries and Nonaqueous Super-iron Batteries, *Journal of Power Sources* 171 (2007), 1010–1022.
  - [9] J. Q. Jiang, A. Panagoulopoulos, M. Bauer, P. Pearce, The Application of Potassium Ferrate for Sewage Treatment, *Journal of Environmental Management* 79 (2006), 215–220.
  - [10] V. K. Sharma, F. Kazama, H. Jiangyong, A. K. Ray; Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally Friendly Oxidants and Disinfectants, *Journal of Water and Health*, 03.1; (2005), 45 – 58.
  - [11] J. Q. Jiang, Research Progress in the Use of Ferrate(VI) for the Environmental Remediation, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007), 617–623.
  - [12] J. Q. Jiang, S. Wang, A. Panagoulopoulos, The Role of Potassium Ferrate(VI) in the Inactivation of *Escherichia coli* and in the Reduction of COD for Water Remediation, *Desalination* 210 (2007), 266–273.
  - [13] J. Ma, W. Liu, Effectiveness and Mechanism of Potassium Ferrate(VI) Preoxidation for Algae Removal by Coagulation, *Water Research* 36 (2002), 871–878.
  - [14] M. Lim & M.J. Kim, Removal of Natural Organic Matter from River Water Using Potassium Ferrate(VI), *Water Air Soil Pollut* 200, (2009),181–189.
  - [15] H. Huang, D. Sommerfeld, B. C. Dunn, E. M. Eyring, C. R. Lloyd, Ferrate(VI) Oxidation of Aqueous Phenol: Kinetics and Mechanism, *J. Phys. Chem. A* 105, (2001), 3536-3541.

- 
- [16] Y. Lee, J. Yoon, U.V on Gunten, Kinetics of the Oxidation of Phenols and Phenolic Endocrine Disruptors During Water Treatment with Ferrate (Fe(VI)) Environ. Sci. Technol. 39, (2005), 8978-8984.
  - [17] J. Q. Jiang, S. Wang, A. Panagoulopoulos, The Role of Potassium Ferrate(VI) in the Inactivation of Escherichia coli and in the Reduction of COD for Water Remediation, Desalination 210 (2007), 266–273.
  - [18] M. D. Johnson, B.J. Hornstein, Kinetics and Mechanism of the Ferrate Oxidation of Hydrazine and Monomethylhydrazine, Inorganica Chimica Acta 225 (1994), 145-150.
  - [19] N. Graham, C. C. Jiang, X. Z. Li, J. Q. Jiang, J. Ma, The Influence of pH on the Degradation of Phenol and Chlorophenols by Potassium Ferrate, Chemosphere 56 (2004), 949–956.
  - [20] Y. Lee, S. G. Zimmermann, A. Rungkieu, U. Von Gunten, Ferrate (Fe(VI)) Application for Municipal Wastewater Treatment: A Novel Process for Simultaneous Micropollutant Oxidation and Phosphate Removal, Environ. Sci. Technol. 43, (2009), 3831–3838.
  - [21] V. K. Sharma, G. A. K. Anquandah, N. Nesnas, Kinetics of the Oxidation of Endocrine Disruptor Nonylphenol by Ferrate(VI), Environ Chem Lett 7, (2009), 115–119.
  - [22] J. Q. Jiang, Q. Yin, J. L. Zhou, P. Pearce, Occurrence and Treatment Trials of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) in Wastewaters, Chemosphere 61 (2005), 544–550.
  - [23] V. K. Sharma, S. K. Mishra, Ferrate(VI) Oxidation of Ibuprofen: A Kinetic Study, Environ Chem Lett 3,(2006), 182–185l.
  - [24] L. Hu, H. M. Martin, O. Y. Bulted, M. N. Sugihara, K. A. Keating, T. J. Strathmann, Oxidation of Carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI): Reaction Kinetics and Mechanism, Environ. Sci. Technol. 43, (2009), 509–515.
  - [25] V. K. Sharma, S. K. Mishra, N. Nesnas, Oxidation of Sulfonamide Antimicrobials by Ferrate(VI), Environ. Sci. Technol. 40, (2006), 7222-7227.
  - [26] V. K. Sharma, J. O. Smith, F. J. Millero, Ferrate(VI) Oxidation of Hydrogen Sulfide, Environ. Sci. Technol. 31, (1997), 2486-2491.
  - [27] J. Q. Jiang, S. Wang, A. Panagoulopoulos, The Exploration of Potassium Ferrate(VI) as a Disinfectant/coagulant in water and Wastewater Treatment, Chemosphere 63 (2006), 212–219.
  - [28] M. Lim, M.J. Kim, Effectiveness of Potassium Ferrate ( $K_2FeO_4$ ) for Simultaneous Removal of Heavy Metals and Natural Organic Matters from River Water, Water Air Soil Pollut, 211, (2010), 313–322.

- [29] M. E. Potts, D. R. Churchwell, Removal of Radionuclides in Wastewaters Utilizing Potassium ferrate(VI), Water Environment Research, Vol. 66, No. 2 (1994), 107-109.
- [30] V. K. Sharma, O. S. Mbuya, Removal of Arsenite by Fe(VI), Fe(VI)/Fe(III), and Fe(VI)/Al(III) Salts: Effect of pH and Anions Journal of Hazardous Materials 169 (2009), 339–344.
- [31] Y. Lee, I. Khwanum, J. Yoon, Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation, Environ. Sci. Technol. 37, (2003), 5750-5756.

## **BAKAR 40 (2015) 2 COPPER**

---

UDK: 622.765:681.325(045)=163.41

ORIGINALNI STRUČNI RAD

*Oblast: Rudarstvo*

### **ANALIZA PROIZVODNJE KONCENTRATA BAKRA SISTEMSKIM PRISTUPOM**

### **ANALYSIS OF COPPER CONCENTRATE PRODUCTION BY SYSTEMIC APPROACH**

Ivica Nikolić<sup>1</sup>, Ivana Jovanović<sup>2</sup>, Ivan Mihajlović<sup>1</sup>, Igor Miljanović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tehnički fakultet u Boru, Vojiske Jugoslavije 12, Bor, Srbija

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

<sup>3</sup>Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, Beograd, Srbija

#### **Izvod**

*U ovom radu je analizirana proizvodnja koncentrata bakra dobijenog postupkom flotacijske koncentracije u postrojenju za preradu rude bakra u Velikom Krivelju (RTB Bor). Korelacija između ulaznih parametara (sadržaj bakra u ulazu, potrošnja kreča, penušača i kolektora na osnovnom i dopunskom flotiranju kao i gustina pulpe u osnovnom flotiranju) i izlaznih parametara (sadržaj i iskorišćenje bakra u finalnom koncentratu) praćena je sistemskim pristupom. Razmatranje obuhvata vremenski period rada postrojenja od novembra 2009. godine do februara 2010. godine. Podaci su prikupljeni na dnevnom nivou po sменама. Za analizu ovih podataka korišćene su tehnike linearne i nelinearne statistike. Naime, polazni podaci su upotrebljeni za izradu optimizacionog modela, koji će biti od koristi za praćenje uticaja ulaznih promenljivih na finalni ishod procesa, kvalitet i iskorišćenje koncentrata.*

**Ključne reči:** sistemski pristup, koncentrat bakra, flotacija, linearna i nelinearna statistika

#### **Abstract**

*Analysis the production of copper flotation concentrate in the copper mineral processing plant Veliki Krivelj (RTB Bor) is described in this paper. The correlation between the input parameters (copper content in the feed, lime consumption, frother and collectors in the rough and scavenger flotation stages as well as the pulp density in the rough flotation stage) and output parameters (copper content and recovery in the final concentrate) is accomplished by a systemic approach. The data for analysis were obtained in the time period November 2009 – February 2010 of the plant operation. Data were collected on a daily basis for all three shifts. For the analysis of obtained data, the techniques of linear and nonlinear statistical analysis were applied. Accordingly, the starting data were used to develop an optimization model, which could be useful for further analysis the influence of input parameters on the final outputs – i.e. final concentrate grade and recovery.*

**Keywords:** Systemic approach, copper concentrate, flotation, linear and non-linear statistics

## 1. UVOD

Modelovanje tehnoloških procesa u savremenom operativnom menadžmentu, predstavlja značajan element njihove dalje optimizacije [1]. Naime, u operativnom menadžmentu se podrazumeva da se absolutna optimizacija bilo kog procesa ne može postići. Samim tim, svaki proces se mora iznova analizirati kako bi se tražile dalje mogućnosti za unapređenje njegovih ekonomskih i tehnoloških parametara. Navedena činjenica je od posebnog značaja u industrijskim uslovima, obzirom da se savremni tehničko-tehnološki procesi najčešće sastoje iz velikog broja faza i aktivnosti, te se pored optimizacije tehničko-tehnoloških i ekonomskih parametara mora pristupiti i optimizaciji iz ugla ekologije i zaštite životne sredine. Shodno tome, čest je slučaj da na optimalne izlazne veličine procesa, istovremeno utiče veliki broj ulaznih promenjivih.

U skladu s tim, u ovom radu je izvršen pokušaj definisanja numeričkog modela procesa flotacijske koncentracije bakra. Pri tome, kao izlazne veličine procesa – kvalitativne promenjive – usvojeni su sadržaj i iskorišćenje Cu u koncentratu. Istovremeno je razmatran veliki broj ulaznih promenjivih, prema sistemskom pristupu procesa. Podaci za analizu dobijeni su snimanjem i akvizicijom realnih podataka iz Flotacije „Veliki Krivelj“.

Flotacija u Velikom Krivelju, predstavlja značajan segment tehnološkog procesa ekstrakcije bakra u Rudasko Topioničarskom Basenu Bor – RTB Bor. Puštena je u probni rad decembra 1982. godine. Projektovana je i izgrađena za godišnji kapacitet od osam miliona tona rude, sa trostepenim drobljenjem rude i dvostadijalnim mlevenjem u tri identične mlinske sekcije. Nakon niza rekonstruktivnih poduhvata uz uvodenje savremene procesne opreme u proizvodnju, današnje flotacijsko postrojenje u Velikom Krivelju radi sa godišnjim kapacitetom prerade od 10,6 miliona tona godišnje (ruda iz ležišta Veliki Krivelj) [2].

Ležište bakra Veliki Krivelj nalazi se na udaljenosti oko 4 km severoistočno od Bora i pripada porfirskim ležištima velikih razmara. Procenjuje se da su bilansne rezerve rude bakra u ovom ležištu u graničnom sadržaju od 0,15 % Cu, kategorije B+C1 474.291.085 tona u kojima ima 1.533.821 tona bakra [3].

Flotacijska koncentracija je proces razdvajanja minerala koji se odvija zahvaljujući razlikama u fizičko - hemijskim osobinama mineralnih površina. Uglavnom se primenjuje za koncentraciju metaličnih ruda, za čišćenje čvrstih goriva ili za obogaćivanje nemetaličnih minerala, ali može da se primeni i za izdvajanje čvrstih čestica iz tečnosti ili razdvajanje nemetalnih čestica jednih od drugih [4].

Obzirom na kompleksnost datog tehnološkog procesa, za potrebe ovih istraživanja selektovani su najznačajniji ulazni parametri: sadržaj bakra u ulazu; potrošnja kreča; potrošnja penušača; potrošnja kolektora na osnovnom flotiranju; potrošnja kolektora na dopunskom flotiranju i gustina pulpe u osnovnom flotiranju i ispitana je njihov uticaj na izlazne parametare: sadržaj i iskorišćenje bakra u finalnom koncentratu, primenom statističkih tehniki i alata. S obzirom na veliki broj parametara koji su istovremeno praćeni, korelacija između inputa i outputa praćena je sistemskim pristupom. Razmatrani tehnološki proces predstavlja složen transformacioni sistem sa određenim podprocesima i ulaznim parametrima gde je modelovanje i optimizacija ovakvog sistema veoma složena. Najveći problem stvaraju određeni ulazni parametri koji su optimalni za jedne podprocese, dok isti parametri nisu optimalni za druge podprocese. Sam tehnološki proces kao složen proizvodno transformacioni sistem biće ukratko objašnjen u drugom delu ovog rada [5].

Cilj ovog rada jeste da se izvrši modelovanje procesa flotacije, kako bi se simulacijom i testiranjem dobijenog modela mogla izvršiti optimizacija opsega ulaznih parametara koje u najvećem delu čine reagensi. Naime, izbor reagensnog režima u svojstvu ulaznih parametara opravдан je sa ekonomskog aspekta proizvodnje bakra, jer se povećanje iskorišćenja bakra u koncentratu za 1 do 2%, izazvano optimizacijom reagenasa, smatra izuzetnim ekonomski rezultatom. Stoga, u komercijalnim postrojenjima, kontrola reagenasa predstavlja najvažniji deo strategije flotiranja [6, 7].

Sam postupak modelovanja je urađen korišćenjem linearne i nelinearne statističke analize.

Prvi pokušaj modelovanja vršen je na osnovu Višestruke Linearne Regresione Analize (MLRA). Pošto ovaj statistički alat nije dao odgovarajuće rezultate dalji postupak modelovanja zasnivao se na korišćenju nelinearne statistike - Veštačkih Neuronskih Mreža (ANN). Obzirom da ni ova tehnika nije dala odgovarajuće rezultate, vršeno je modelovanje zasnovano na drugaćijem prikazivanju ulaznih podataka preko fazi brojeva i primene Veštačkih Neuronskih Mreža zasnovane na Fazi logici (ANFIS). Ipak ni jedna od prethodnih metodologija modelovanja nije dala dovoljno upotrebljiv model, te se dalje modelovanje zasnovalo na primeni modelovanja na principu struktturnih jednačina (SEM). Za ove svrhe, upotrebljen je LISREL kao alat SEM modelovanja. Korišćenjem SEM metodologije, dobijeni su odgovarajući korisni rezultati.

## 2. OPIS TEHNOLOŠKOG PROCESA - PREDMETA MODELOVANJA

Kako bi se modelovanje tehnološkog procesa flotiranja moglo razumeti, potrebno je poznavati sam tehnološki proces flotiranja. U narednom tekstu dat je kraći prikaz osnovnih faza ovog tehnološkog procesa, uključujući i faze mlevenja i klasiranja, koje mu prethode. Treba napomenuti da se opis ovog tehnološkog procesa odnosi na period rada postrojenja u kome su prikupljeni podaci, tj. period novembar 2009 – februar 2010. godine. Današnje postrojenje je rekonstruisano, što je podrazumeva rad sa potpuno novim flotacijskim mašinama, hidrociklonima, pumpama i ostalom pratećom opremom i instalacijama. Ipak, osnovni parametri procesa u smislu broja stadijuma flotiranja, finoće mlevenja, vrste i potošnje reagenasa i sl. praktično su ostali isti.

### 2.1. Mlevenje i klasifikacija

Mlevenje izdrobljene sirovine i njena dalje klasifikacija odvijaju se u tri identične mlinске sekcije, tako da će u daljem tekstu biti dat tehnološki opis jedne od sekcija. Izdrobljena ruda, gornje granične krupnoće 20 mm, trakastim dodavačima transportuje se iz skladišta sitne rude na pripadajuću transportnu traku.

Na ovim trakama ugrađene su automatske vage koje služe za kontrolu kapaciteta. Preko ručnih i automatskih ventila na ulazu u mlin sa šipkama, pored rude dodaje se krečno mleko za regulaciju pH vrednosti i voda za pripremu pulpe. Sadržaj čvrste faze u mlinu sa šipkama je 75 %. Proizvod mlevenja mлина sa šipkama odlazi u koš ciklonske pumpe gde se spaja sa proizvodom mlevenja mлина sa kuglama. Nakon dodavanja vode, ciklonska pumpa šalje materijal na klasiranje u bateriju od 7 hidrociklona prečnika 700 mm. Svih 7 hidrociklona raspoređeni su oko centralnog distributera pulpe. Pesak hidrociklona razređen vodom kao kružna šarža odlazi u drugi stepen mlevenja u mlinu sa kuglama. Preliv hidrociklona, kao definitivni proizvod mlevenja, se gravitacijski kanalima transportuje na osnovno flotiranje. Sadržaj čvrstog u prelivu iznosi približno 26 %, u pesku 78 %, a u mlinu sa kuglama 71 %. Koeficijent zapunjenoosti mlinova meljućim telima treba da iznosi 40 %.

### 2.2. Osnovno flotiranje minerala bakra

Prelivi hidrociklona sa oko 58% klase -0,074 mm, gravitacijski, kanalima odlaze na osnovno flotiranje minerala bakra. Celokupan preliv prve sekcije odlazi u kondicioner, a odatle u flotacione mašine. Za osnovno flotiranje koriste

se dve linije flotacionih mašina sa po 16 flotacijskih komora u redu. Prelivi hidrociklona druge i treće sekcije, spajaju se i gravitacijski odvode u tri reda flotacionih mašina sa po 21 komorom.

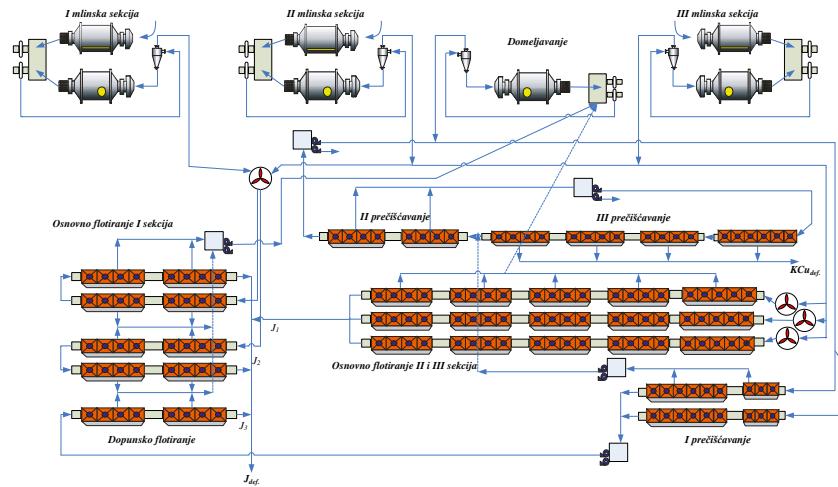
Otok osnovnog flotiranja predstavlja finalnu jalovinu koja se gravitacijski, betonskim kanalom transportuje na jalovište. Osnovno flotiranje se, prema projektovanim parametrima, odvija pri gustini pulpe  $1.190\text{--}1.230 \text{ kg/m}^3$ , pH=9,5-10,5, uz doziranje KEX u količini 30-40 g/t i penušača 5-7 g/t, dok je vreme flotiranja oko 21 min. Kao regulator sredine koristi se kreč u vidu 6 % rastvora, a njegovo doziranje vrši se u mlinovima sa šipkama i to preko automatskog ventila koji reguliše dozu na osnovu impulsa sa pH-metra, koji se nalazi u kanalu za preliv hidrociklona svake sekcije. Dotok krečnog mleka na mesto doziranja u mlinove sa šipkama, vrši se iz dva međusobno spojena kondicionera, dok se iz trećeg kondicionera krečno mleko dodaje na prečišćavanje. Višak krečnog mleka vraća se u kondicionere preko povratnog dela cevovoda.

### 2.3. Prečišćavanje i dopunsko flotiranje minerala bakra

Osnovni kolektivni koncentrat sadrži 3-5 % bakra. Kolektivni koncentrat minerala bakra i koncentrat dopunskog flotiranja minerala bakra objedinjuje se i šalje u koš ciklonske pumpe gde se spaja sa proizvodom mlevenja mlina za domeljavanje, a zatim se ciklonskom pumpom šalje na klasiranje u bateriju od 6 hidrociklona. Obe ciklonske pumpe imaju svoj zasebni potisni cevovod i zasebnu bateriju hidrociklona. Pesak hidrociklona razređen vodom kao kružna šarža vraća se u mlin za domeljavanje. Preliv hidrociklona, finoće od 85–90 % –0,074 mm odlazi gravitacijski do razdeljivača na čelo prvog prečišćavanja. Prvo prečišćavanje koncentrata bakra obavlja se u dva reda flotacionih mašina sa po 9 flotacionih komora pri pH=11,0 - 11,5 i vremenom flotiranja od 10 min. Otok prvog prečišćavanja šalje se pumpama na dopunsko flotiranje, a koncentrat prvog prečišćavanja se pomoću pumpe šalje na drugo prečišćavanje.

Dopunsko (kontrolno) flotiranje otoka prvog prečišćavanja obavlja se u flotacionim mašinama sa po 8 komora. Koncentrat dopunskog flotiranja šalje se na domeljavanje, a otok na jalovište. Drugo prečišćavanje koncentrata bakra odvija se u dva reda flotacionih mašina sa po 8 komora i vremenom flotiranja od oko 20 min.

Koncentrat drugog prečišćavanja se pumpama odvodi se na treće prečišćavanje, a otok se vraća na prvo prečišćavanje. Treće prečišćavanje se vrši u dva reda flotacionih mašina sa po 18 komora i vremenom flotiranja od oko 19 min. Koncentrat trećeg prečišćavanja gravitacijski odlazi u zgušnjivač, a otok slobodnim padom u drugo prečišćavanje. Tehnološka šema procesa mlevenja i flotiranja prikazana je na slici 1 [8].



**Sl. 1.** Tehnološka šema procesa mlevenja i flotiranja u postrojenju Veliki Krivelj [8]

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Razmatranje procesa flotacijske koncentracije, koje je poslužilo za analizu i modelovanje predstavljeno u ovom radu, obuhvata vremenski period rada postrojenja od novembra 2009. godine do februara 2010. godine. Podaci su prikupljeni na dnevnom nivou po sменама. Samom činjenicom, da je u pitanju uži vremenski period, koji se sastoji iz svega četiri meseca, rezultati predstavljeni u ovom radu mogu se smatrati testiranjem mogućnosti modelovanja razmatranog procesa. Finalni model procesa, koji bi mogao da da veliki stepen predikcije autputa, zasnovano na različitim kombinacijama ulaznih veličina, podrazumevao bi znatno veći vremenski opseg snimanja i akvizicije procesa.

Dobijeni rezultati, prateće tabele i grafikoni su rezultovali kao izlaz softverskih paketa SPSS, MATLAB i LISREL, koji su primenjeni u cilju definisanja modela razmatranog procesa.

Pre statističke analize, za sve podatke dobijene merenjem u razmatranom procesu, izvršena je standardizacija<sup>1</sup> u odnosu na prvi datum početka posmatranje. Dakle, prvi datum je uzet kao nulta tačka. Zatim su tako dobijeni

<sup>1</sup> Kako bi se standardizovale promene varijacija podataka

standardizovani parametri uvedeni u softverski paket SPSS za dalju analizu. U Tabeli 1, prikazan je način definisanja promenjivih razmatranog sistema.

**Tabela 1.** Definisanje promenljivih

Elementi	Promenljive
Sadržaj Cu u rudi (%)	X <sub>1</sub>
Potrošnja kreča (kg/t)	X <sub>2</sub>
Potrošnja penušača (g/t)	X <sub>3</sub>
Potrošnja kolektora na osnovnom flotiranju (KEXo + NaIPX, g/t)	X <sub>4</sub>
Potrošnja kolektora na dopunskom flotiranju (KEXp, g/t)	X <sub>5</sub>
Prosečna vrednost gustina pulpe u osnovnom flotiranju (kg/m <sup>3</sup> )	X <sub>6</sub>
Kvalitet koncentrata (% Cu)	Y <sub>1</sub>
Iskorišćenje Cu u koncentratu (%)	Y <sub>2</sub>

Vrednosti izmerenih ulaznih parametara tehnološkog procesa (X<sub>1</sub>-X<sub>6</sub>) i indikatori kvaliteta i iskorišćenja koncentrata bakra – izlazi tehnološkog procesa (Y<sub>1</sub>-Y<sub>2</sub>) prikazani su u obliku deskriptivne statistike koja je data Tabelom 2 [9].

**Tabela 2.** Deskriptivna statistika ulaznih i izlaznih podataka

	N	Range	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation	Variance
X <sub>1</sub>	294	.230	.150	.380	.262	.039	.001
X <sub>2</sub>	294	4.255	2.319	6.574	4.128	.871	.759
X <sub>3</sub>	294	13.317	1.000	14.317	6.438	2.694	7.258
X <sub>4</sub>	294	36.700	5.225	41.925	24.892	8.815	77.696
X <sub>5</sub>	294	6.550	1.350	7.900	5.016	1.372	1.882
X <sub>6</sub>	294	1047.500	201.667	1249.167	1109.630	215.043	46243.603
Y <sub>1</sub>	294	16.450	8.400	24.850	17.100	2.986	8.918
Y <sub>2</sub>	294	32.616	66.111	98.727	85.737	5.112	26.131
Valid N (listwise)	294						

Treba napomenuti da X<sub>1</sub> ima malu varijansu (0,001), međutim ovaj parametar predstavlja sadržaj bakra u izdrobljenoj rudi koja predstavlja osnovnu sirovину ovog tehnološkog procesa. Dakle, ovaj parametar se ne može izostaviti u daljoj analizi. Male promene sadržaja bakra u ulaznoj sirovini dovešće do značajnih promena izlaznih parametara odnosno kvaliteta i iskorišćenja koncentrata bakra [9].

Pre definisanja zavisnosti izlaznih parametara (Y<sub>1</sub> - Y<sub>2</sub>) u funkciji ulaznih parametara (X<sub>1</sub> - X<sub>6</sub>) potrebno je izvršiti korelacionu analizu promenljivih. Kao rezultat ove analize dobijaju se Pearson-ovi korelacioni (PC) koeficijenti sa odgovarajućom statističkom značajnošću koji su prikazani u Tabeli 3.

**Tabela 3.** Matrica korelaceione zavisnosti izlaznih parametara ( $Y_1$ - $Y_2$ ) u odnosu na ulazne parametre ( $X_1$ - $X_6$ )

	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>X<sub>4</sub></b>	<b>X<sub>5</sub></b>	<b>X<sub>6</sub></b>	<b>Y<sub>1</sub></b>	<b>Y<sub>2</sub></b>
X <sub>1</sub>	Pearson Correlation Sig. (2-tailed) N	1 .075 294	.277** .203 294	.228** .000 294	-.015 .799 294	.122* .036 294	.353** .000 294	.135* .021 294
X <sub>2</sub>	Pearson Correlation Sig. (2-tailed) N	.075 .203 294	1 .346** 294	-.333** .000 294	.273** .000 294	-.130* .026 294	.334** .000 294	.090 .123 294
X <sub>3</sub>	Pearson Correlation Sig. (2-tailed) N	.277** .000 294	-.346** .000 294	1 .683** 294	-.233** .000 294	.375** .000 294	.154** .008 294	-.106 .068 294
X <sub>4</sub>	Pearson Correlation Sig. (2-tailed) N	.228** .000 294	-.333** .000 294	.683** .000 294	1 .033 294	.437** .578 294	.069 .236 294	-.020 .739 294
X <sub>5</sub>	Pearson Correlation Sig. (2-tailed) N	-.015 .799 294	.273** .000 294	-.233** .000 294	.033 .578 294	1 .000 294	.346** .775 294	.017 .775 294
X <sub>6</sub>	Pearson Correlation Sig. (2-tailed) N	.122* .036 294	-.130* .026 294	.375** .000 294	.437** .000 294	.346** .000 294	1 .459 294	.043 .239 294
Y <sub>1</sub>	Pearson Correlation Sig. (2-tailed) N	.353** .000 294	.334** .000 294	.154** .008 294	.069 .236 294	.017 .775 294	.043 .459 294	1 .141 294
Y <sub>2</sub>	Pearson Correlation Sig. (2-tailed) N	.135* .021 294	.090 .123 294	-.106 .068 294	-.020 .739 294	.169** .004 294	.069 .239 294	.086 .141 294

\*\*. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

\*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Da bi bilo opravdano da se definije zavisnost izlaznih parametara u funkciji ulaznih parametara korišćenjem Višestruke Linearne Regresione Analize (MLRA) sa odgovarajućim nivom fitovanja (jakom povezanošću), potrebno je da PC koeficijenti budu blizu 0,5 sa odgovarajućom statističkom značajnošću ( $p \leq 0,5$ ) [10].

Analiza podataka prikazana u Tabeli 3. pokazuje da je ovo ograničenje postignuto u sledećim slučajevima:  $Y_1$ - $X_1$ : PC=0.353 ( $p=0.000$ ),  $Y_1$ - $X_2$ : PC=0.334 ( $p=0.000$ ). Takođe uočena je i međuzavisnost između prediktorskih promenljivih tehnološkog procesa:  $X_3$ - $X_4$ : PC=0.683 ( $p=0.000$ ),  $X_6$ - $X_4$ : PC=0.437 ( $p=0.000$ ),  $X_6$ - $X_3$ : PC=0.375 ( $p=0.000$ ). S obzirom da samo zavisna

promenljiva  $Y_1$  ima značajan stepen korelacije sa nezavisnim promenljivim  $X_1$  i  $X_2$  pristupilo se modelovanjem samo ove zavisne varijable linearnim metodama statistike. Pokušaj modelovanja zavisne varijable  $Y_2$  nije učinjen zbog niskog PC koeficijenta.

Ono što sledi je pokušaj modelovanja po principu linearne statistike. Metoda koja je korišćena je MLRA-enter metoda koja uvodi sve promenljive u linearni model istovremeno. Kao zavisna promenljiva, odnosno promenljiva čiju varijansu želimo da objasnimo uzet je kvalitet finalnog koncentrata bakra ( $Y_1$ ) [11]. Rezultat MLRA je prikazan u Tabeli 4.

**Tabela 4.** Rezultati MLRA analize

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1	.508 <sup>a</sup>	.258	.243	2.59882

a. Predictors: (Constant), X6, X1, X2, X5, X4, X3

Rezultat MLRA pokazuje da linearan model ima koeficijent korelacije  $R=0.508$ , što predstavlja srednju korelaciju. Ono što je još značajnije jeste da je vrednost faktora determinacije niska i iznosi  $R^2=0.258$ , što nam govori da je samo 25,8 % varijacije zavisne promenljive  $Y_1$  objašnjeno nezavisnim promenljivima. To znači da ovaj model može da sa 25,8 % tačnosti predvidi vrednost kvaliteta finalnog koncentrata bakra uz poznavanje vrednosti ostalih promenljivih u tehnološkom procesu. Međutim, to predstavlja veoma nisku vrednost fitovanja, te se podrazumeva da ovako dobijeni model nema prediktivnu valjanost. Iz navedenog razloga dalja metodologija modelovanja pokušana je primenom Veštačkih Neuronskih Mreža (ANN) [9].

ANN predstavljaju klasu stastičkog alata koje omogućavaju istraživanje kompleksnih sistema na način koji ranije nije bio moguć. Ove metode su imale eksplozivan rast u poslednjoj deceniji, a i dalje se razvijaju intenzivnim tempom. U mnogim slučajevima Veštačke Neuronske Mreže mogu biti posmatrane kao nelinearan pristup Višestrukim Stastičkim Metodama za koje nisu vezane pretpostavke normalnosti i linearnosti. Iako su neuronske mreže nastale izvan oblasti statistike i čak su bile posmatrane kao alternativa stastičkim metodama u nekim krugovima, pojedini znakovi ukazuju na to da će ova metodologija napraviti put za podršku načinu na koji neuronske mreže dopunjuju klasičnu statistiku .

Generalno posmatrano neuronske mreže sadrže jedan ulazni sloj, jedan ili više skrivenih slojeva i jedan izlazni sloj. Svaki sloj sadrži jedan ili više neurona. Neuroni su međusobno povezani pomoću težinskih faktora. Neuron u datom sloju prima informacije iz svih neurona koji se nalaze u prethodnom sloju. On sabira informacije koji odgovaraju vezama i prioritetima mreže a

---

potom prenosi ovu sumu svim neuronima sledećeg sloja koristeći matematičku funkciju [9].

ANN korišćena za razvoj modela prikazana je na slici 2. Kao što se da videti ova mreža se sastoji od tri sloja čvorova. Slojevi opisani kao ulazni, skriveni i izlazni mogu generalno sadržati  $i, j, k$  čvorova za obradu respektivno. Svaki čvor u ulaznom (skrivenom) sloju je povezan sa svim čvorovima u skrivenom (izlaznom) sloju koristeći ponderisane veze.

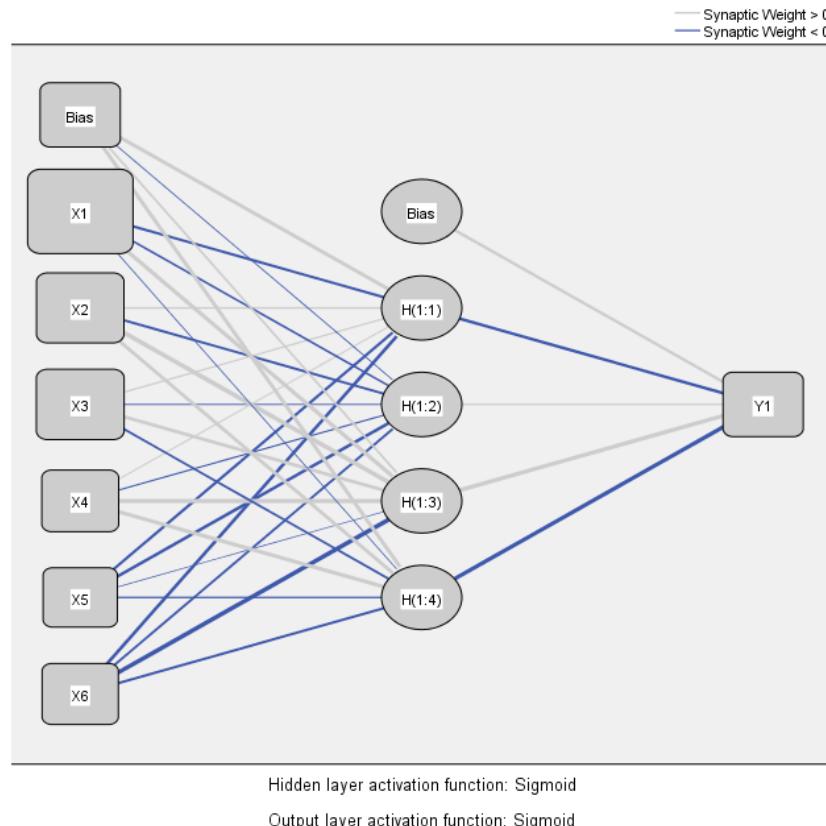
Pored  $i$  i  $j$  broja ulaznih i skrivenih čvorova, ANN arhitektura takođe poseduje *bias* čvor (sa fiksiranim izlazom +1) u svom ulaznom i izlaznom sloju, koji pruža dodatne podesive parametre (težine) za fitovanje modela. Broj čvorova  $i$  u ANN mrežnom ulaznom sloju jednak je broju ulaza u proces, dok je broj izlaznih čvorova  $k$  jednak broju procesnih izlaza. Međutim, broj skrivenih slojeva  $j$  je parametar podesive magnitudo kojeg određuju pitanja kao što su željene aproksimacije i sposobnosti mrežnog modela.

Prethodno navedeni algoritam modifikuje mrežne težine kako bi se minimizirala srednja kvadratna greška između željenih i stvarnih rezultata mreže. Prethodno propagiranje koristi nadgledano učenje u kome ulaz kao i željeni izlazi su kontrolisani i odabrani.

Upotreba Veštačkih Neuronskih Mreža obično obuhvata tri faze. Prva je treninga koja uzima oko 70 do 80 procenata nasumično odabranih podataka iz početnog seta podataka. Tokom ove faze, korekcija težinskih parametara veza se ostvaruje preko potrebnog broja iteracija, do dobijanja srednje kvadratna greška između izračunatih i merenih izlaza koja je minimalna. Tokom druge faze, preostalih 20 do 30 posto podataka se koristi za testiranje „istrenirane“ mreže. U ovoj fazi mreža koristi težinske parametre utvrđene tokom prve faze. Ovih 20 do 30 odsto podataka koji su bili isključeni tokom učenja mreže, sada se u nju uvode kao nove ulazne vrednosti  $X_i$  koje se potom transformišu u nove izlazne vrednosti  $Y_i$ . Treća faza je validacija mreže na potpuno novom setu podataka. Obično se ovaj set podataka sastoji od eksperimentalnih merenja istog procesa. Faza validacije predstavlja konačni nivo uspešnosti ili neuspešnosti predviđanja korišćenjem mreže razvijene u prethodne dve faze na budućem setu podataka.

ANN metodologija je primenjena za modeliranje flotacijske koncentracije bakra u industrijskim uslovima, koristeći raspoložive podatke čija deskriptivna statistika je prikazana u Tabeli 2. Skup od 294 ulaznih i izlaznih redova podataka bilo je podeljeno u dve grupe. Prva grupa se sastojala od 210 (71,4 %) nasumično odabranih linija podataka koji su služili za obuku mreže, dok se druga grupa sastojala od 84 (28,6 %) preostalih linija podataka iz početne baze podataka koji su bili korišćeni za testiranje mreže.

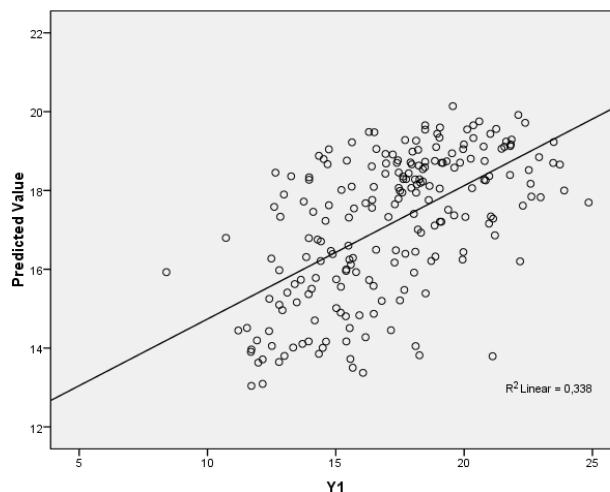
Za razvoj relacione ANN konfiguracije, koristili smo prethodno definisane ulazne parametre  $X_1 - X_6$  i izlazni parametar  $Y_1$  (kvalitet koncentrata), kao elemente mrežne arhitekture (slika 2).



**Sl. 2. ANN arhitektura za određivanje sadržaja bakra u finalnom koncentratu na osnovu ulaznih parametara tehnološkog postuka**

Za mrežu predstavljenu na slici 2, dobijen koeficijent determinacije je  $R^2=0,428$  u fazi treninga. Tokom faze testiranja ANN izračunati koeficijent determinacije ( $R^2$ ) se neznatno smanjio u odnosu na fazu treniranja i sada iznosi 0,338. Slika 3 daje komparativni prikaz izmerene i izračunate vrednosti korišćenjem ANN pristupa ispitanih procesa, u fazi testiranja.

Dobijeni rezultati ANN modelovanja ukazuju da industrijski podaci prikupljeni u ovoj studiji ne mogu biti od koristi za predviđanje kvaliteta bakra, ovom metodom.



**Sl. 3.** Poređenje izmerenih i izračunatih vrednosti korišćenjem ANN za predviđanje kvaliteta koncentrata bakra ( $Y_1$ )

Niska vrednost koeficijenta determinacije među posmatranim varijablama ne znači automatski da međuzavisnost njihovog ponašanja ne postoji on samo indicira da se ne može vršiti modelovanje korišćenjem linearne statistike i da dalje modelovanje treba zasnivati na dinamičkim ponašanjima varijabli. Pošto modelovanje putem nelinearnog pristupa korišćenjem ANN nije dalo zadovoljavajuće rezultate učinjen je pokušaj primene ANN kroz slučaja kada ulazne varijable nemaju širok spektar tokom celokupnog vremena posmatranja ili drugačije poznato kao Adaptivne Mreže zasnivane na Fazi Sistemom Zaključivanja (ANFIS) [12].

ANFIS sistem služi kao osnova za izradu skupa fazi *ako-onda* pravila sa odgovarajućim članovima funkcija kako bi se generisali odgovarajući ulazno-izlazni parovi. ANFIS struktura se dobija ugradnjom fazi interferentnih sistema u okviru adaptivnih mreža. Adaptivna mreža predstavlja mrežnu strukturu koja se sastoji od velikog broja čvorova povezanih usmerenim vezama. Izlazi prilagodljivih čvorova zavise od karaktera promenjivih parametara koji se odnose na veze među ovim čvorovima. Obrazac u kojem ove parametre treba iterativno varirati usmeren je ka cilju minimiziranja konačne greške, što je definisano pravilima učenja [12]. Prema Takagi i Sugenu, sistemi sa fazi zaključivanjem (FIS) su okvir zasnovan na teoriji fazi skupova i fazi *ako-onda* pravila [13]. Tri glavne komponente FIS strukture su: baza pravila, baza podataka i mehanizam rezonovanja. Odgovarajući broj *ako-onda* pravila za nivo opsega ulaznih varijabli se nalazi u bazi pravila. Primer pravila korišćen u ovom istraživanju koji je prstavljen u ovom radu može biti „kvalitet koncentrata bakra će biti viši

ukoliko je sadržaj Cu u rudi viši“ gde stavke kao što su nisko i visoko predstavljaju lingvističke promenljive. Baza podataka definiše funkciju pripadnosti primenjenu u fazi pravilima i mehanizmom rezonovanja sprovodi postupak zaključivanja.

Na taj način, na primer ako postoje dve ulazne varijable ( $X_1$  i  $X_2$ ), i pod pretpostavkom da njihov raspon može biti podeljen u dva nivoa, mogla bi se formirati baza pravila sa dva pravila za modelovanje vrednosti izlazne promenljive Y.

*Pravilo 1.* Ako  $X_1$  je u opsegu  $A_1$  i  $X_2$  u opsegu  $B_1$ , tada je:

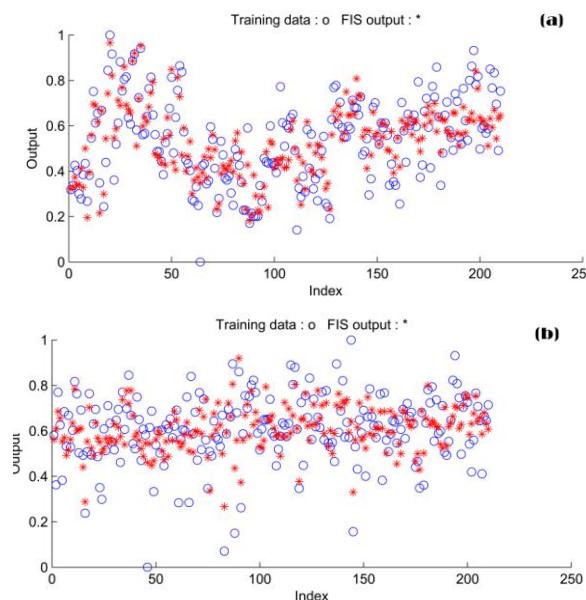
$$f_1 = p_1 x_1 + q_1 x_2 + r_1;$$

*Pravilo 2.* Ako  $X_1$  je u opsegu  $A_2$  i  $X_2$  u opsegu  $B_2$ , tada je:

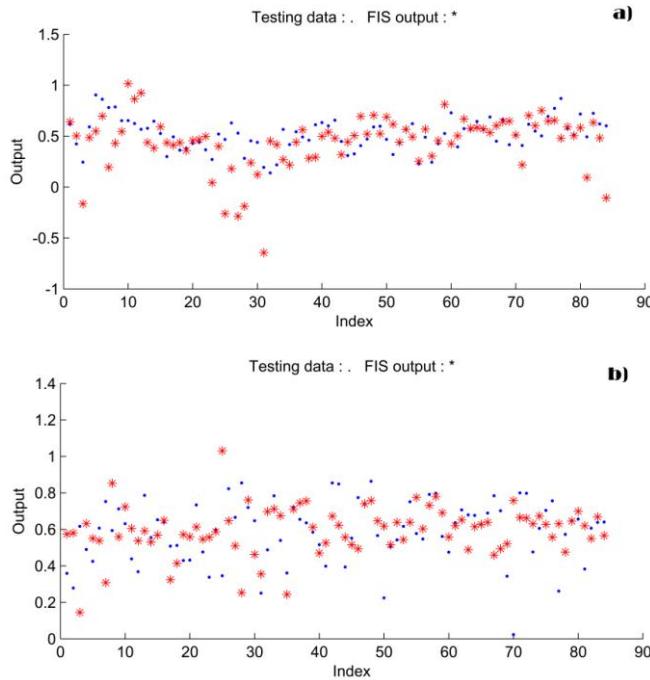
$$f_2 = p_2 x_1 + q_2 x_2 + r_2;$$

U slučaju kada  $f(x_1, x_2)$  je polinom prvog reda, model je nazvan Sugeno fazi model prvog reda.

Primenom navedene metodologije na razmatrani sistem analize procesa flotacione proizvodnje koncentrata bakra, sa parametrima definisanim Tabelom 1, dobijeni su sledeći rezultati predviđanja. Predviđanje izlaznih veličina modela ( $Y_1$  i  $Y_2$ ) za fazu treninga, dati su na slici 4, dok su podaci predviđanja ANFIS modela, za fazu testiranja dati na slici 5.



Sl. 4. Rezultati predviđanja primenom ANFIS modela, faza treninga mreže (a)  $Y_1$  i (b)  $Y_2$

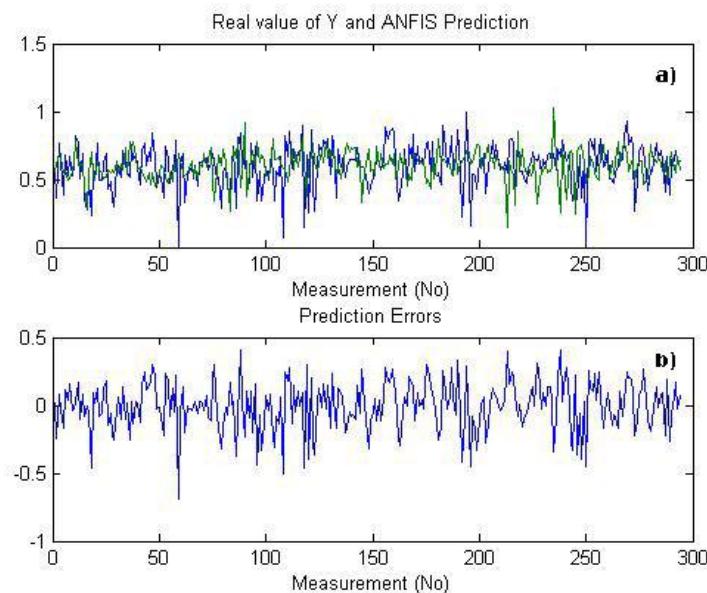


**Sl. 5.** Podaci predviđanja primenom ANFIS modela, faza testiranja mreže (a)  $Y_1$  i (b)  $Y_2$

Za modelovanje po ANFIS metodologiji, korišćeni su isti opsezi podataka za fazu treniranja i testiranja, kao i u slučaju ANN procedure.

Na prvi pogled, rezultati na slikama 4 i 5, predstavljaju relativno dobro fitovanje modela. Međutim, kada se uzmu u obzir greške predviđanja modela, date na slici 6 (b), koja u izvesnim oblastima vrednosti prelazi 50 %, ipak se može doći do zaključka da ni ANFIS metodologija ne daje dovoljno pouzdane rezultate modelovanja.

Iz razloga navedenih u prethodnom tekstu, u daljem radu je izvršen pokušaj da se formira model studturnih jednačina (SEM) kojim bi se moglo vršiti predviđanje vrednosti izlaznih veličina, u funkciji promene ulaznih promenjivih. *Structural Equation Modeling* (Modeli na osnovu strukturnih jednačina - SEM) je multivarijantna statistička tehnika analize koja se koristi za analizu strukturalnih odnosa između izmerenih i latentnih varijabli. Njena najveća prednost je u tome što jednom analizom procenjuje višestruke međuzavisnosti.



**Sl. 6.** Rezultati modelovanja primenom ANFIS modela, za slučaj izlazne veličine  $Y_2$  (a), uz prikaz greške modelovanja (b)

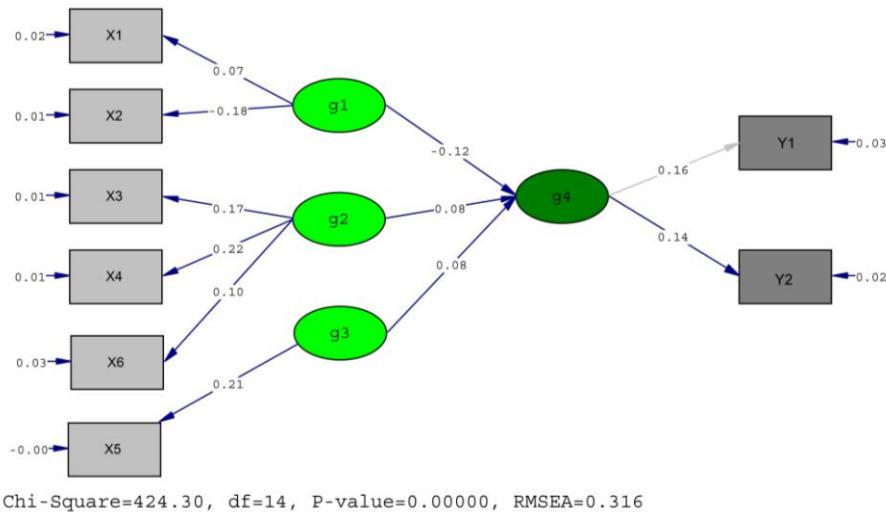
U ovoj analizi postoje dva tipa varijabli: endogene – varijable određene sistemom, odnosno varijable koje izviru iz modela; predstavljaju ekvivalent zavisnim varijablama i egzogene – varijable koje su izvan modela, odnosno, njihove vrednosti se prihvataju kao date; ekvivalent su nezavisnim varijablama; i dva tipa modela:

1. Modeli za merenje: predstavljaju teoriju koja određuje na koji način izmerene varijable prikazuju teoriju.
2. Strukturni modeli: predstavljaju teoriju koja pokazuje na koji način su povezane komponente modela.

SEM testira i ocenjuje veze korišćenjem kombinacije statističkih podataka i kvalitativnih uzročnih prepostavki. Može se koristiti istovremeno za potvrđivanje ili razvoj teorija, odnosno u konfirmativne ili istraživačke svrhe. Jedna od velikih snaga ovog modela je sposobnost da se izgrade latentne varijable, varijable koje ne mogu biti merene direktno, ali se procenjuju u modelu na osnovu drugih, izmerenih varijabli. Ove varijable su zapravo grupišući faktori pojedinih merenih varijabila. Da bi ovaj nivo izrade modela strukturnih jednačina bio olakšan, prethodno se vrši grupisanje polaznih merenih varijabili

primenom npr. faktorske analize. Tako grupisane merene varijabile daju veću tačnost konačnih modela strukturnih jednačina.

Primenom SEM modelovanja na slučaj razmatran u ovom radu definisan je strukturni model predstavljen na slici 7.



**Sl. 7. SEM struktura modela predviđanja izlaznih veličina  $Y_1$  i  $Y_2$**

Za predstavljeni model na slici 7, prethodno je urađena faktorska analiza ulaznih promenljivih, te su na taj način grupisane ulazne varijable u grupacije  $g_1$ ,  $g_2$  i  $g_3$ . Model predstavljen na slici 7, ima parametre tačnosti na granici prihvatljivosti, te se može koristiti za preliminarnu analizu i predviđanje izlaznih parametara procesa na osnovu kombinacije ulaza. Međutim, kako bi se za model tvrdilo da ima prediktivnu valjanost, morala bi se ponoviti analiza sa znatno većim brojem linija podataka, ulaznih veličina, dobijenih u dužem vremenskom opsegu merenja u industrijskim uslovima.

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je izvršen pokušaj razvoja optimizacionog modela tehnološkog procesa proizvodnje koncentrata bakra flotacionom koncentracijom. Kao polazni podaci korišćeni su rezultati dobijeni merenjem u tekućem proizvodnom procesu. Kao uticajne ulazne veličine procesa korišćeni su sledeći parametri: sadržaj bakra u ulazu; potrošnja kreča; potrošnja penušača; potrošnja kolektora na osnovnom flotiranju; potrošnja kolektora na dopunskom flotiranju i gustina pulpe u osnovnom flotiranju dok su kao izlazi procesa selektovani sadržaj i iskorišćenje

bakra u finalnom koncentratu. U procesu modelovanja, koršćene su metode linearne (ANN) i nelinerane (ANNi ANFIS) metode statističke analize, kao i modelovanje po principu strukturnih jednačina (SEM). Od navedenih metoda, jedino je SEM analiza dala rezultate koji se mogu smatrati granično prihvatljivim za predviđenje vrednosti izlaznih veličina procesa, u funkciji promene vrednosti seta ulaznih veličina. Međutim, kako bi se navedeni model mogao koristiti u prediktivne svrhe, bilo bi neophodno analizu ponoviti na znatno većem setu podataka dobijenih merenjem na navedenoj tehnološkoj liniji.

## ZAHVALNOST

*Ovaj rad je rezultat projekta TR34023 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije*

## LITERATURA

- [1] N. Slack, S. Chambers, R. Johnston, Operations Management, Prentice Hall, 2010, Harlow, Essex CM20 2JE, England
- [2] <http://rtb.rs/rtb-bor-doo/rudnik-bakra-bor/flotacija-veliki-krivelj/>
- [3] Bugarin M., Maksimović M., Ljubojev V.; Rezerve bakra i zlata u istražno-eksploatacionom polju RTB-a Bor, Rudarski radovi, Bor 2012, (3), pp. 1-16.
- [4] Magdalinović S., Jovanović I., Marjanović M. V., Marković Z., Uticaj finoće mlevenja na rezultate flotacijske koncentracije rude ležišta bakra Veliki Krivelj, Mining and Metallurgy Engineering Bor (3)2014, pp. 85-104.
- [5] I. Nikolić, I. Mihajlović, Ž. Živković, Modelovanje uticaja karakterističnih parametra na kretanje cene čelika, Zbornik radova, IX Skup privrednika i naučnika, Nova industrijalizacija, reinženjering i održivost, 5 - 6. novembar 2013, Beograd, s. 333
- [6] Bulatović S. M., Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores [M]. Elsevier Science & Technology, 2007.
- [7] Y. Vazifeh, E. Jorjani, A. Bagherian, Optimization of Reagent Dosages for Copper Flotation Using Statistical Technique, Transancions of Nonferrous Metals Societiety of China (20) 2010, pp. 2371-2378.
- [8] Tehnička dokumentacija RTB-Bor.

- 
- [9] Ž. Živković, I. Mihajlović, I. Djurić, N. Štrbac, Statistical Modeling of the Industrial Sodium Aluminate Solutions Decomposition Process, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, vol. 41B, 2010, pp. 1116-1122.
  - [10] Ž. Živković, I. Mihajlović, D. Nikolić: Serb. J. Manag., 2009, vol. 4 (2), pp. 137–49.
  - [11] J. Pallant, SPSS priručnik za preživljavanje, Postupni vodič kroz analizu podataka pomoću SPSS-a, Prevod 4. izdanja, Mikro knjiga, Beograd, 2011.
  - [12] M. Savić, I. Mihajlović, M. Arsić, Ž. Živković, Adaptive-network-based Fuzzy Inference System (ANFIS) Modelbased Prediction of the Surface Ozone Concentration, Journal of the Serbian Chemical Society, 2014, vol. 79 (10), pp. 1323-1334.
  - [13] T. Takagi, M. Sugeno, IEEE Trans. Syst. Man. Cybern., 1985, vol.15(1), pp. 116-132.

## **BAKAR 40 (2015) 2 COPPER**

---

UDK:622.342:66.014(045)=163.41

STRUČNI RAD

*Oblast: Rudarstvo*

### **FIZIČKO - HEMIJSKE KARAKTERISTIKE POLIMETALIČNIH KONCENTRATA TENKA I BLAGOJEV KAMEN (BK)**

### **PHYSICO - CHEMICAL CHARACTERISTICS OF POLYMETALLIC CONCENTRATES OF TENKA AND BLAGOJEV KAMEN (BK)**

Dana Stanković, Vesna Conić, Zdenka Stanojević Šimšić

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

#### **Izvod**

Tenka je rudno telo na zapadnoj strani površinskog kopa Severni revir, istražni prostor severno od Severnog revira i novootkrivena polimetalična i bakarno-piritna rudna tela. Ležište Tenka čine tri masivno sulfidna rudna tela različitih strukturno-teksturnih varijeteta mineralizacije i mineralnog sastava: masivno-sulfidno-polimetalički tip rudnih tela (Tenka 1 i Tenka 2) i masivno sulfidni bakarni tip (Tenka 3) [1].

Kod rudnih tela Tenka 1 i Tenka 2 granica među rudnim telima nije oštra. Smanjenjem sadržaja cinka ispod 1,0 % polimetalično rudno telo se tretira kao piritično pod uslovom da ostali metali zadovoljavaju tehnološke zahteve. Rudno telo Tenka 3 ima niske sadržaje cinka i olova, tako da samo sadržaji bakra i zlata određuju granicu ekonomičnosti.

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

Cilj rada je izvršiti upoređenje dva polimetalična koncentrata Tenka i Blagojev kamen na osnovu njihovih fizičko-hemijskih osobina.

Nakon izvršenih ispitivanja dobijeni su sledeći rezultati:

- za koncentrat Tenka: najveći udeo pojedinačne frakcije 82,48 % sitnije od 5 µm, Tenka je polimetalični koncentrat, u čiji sastav ulaze sledeći minerali  $ZnS$ ,  $PbSO_4$ ,  $PbS$ ,  $SiO_2$ . Hemijskom analizom koncentrata Tenka dobijen je sadržaj Au- 3,5 g/t, Ag – 178,9 g/t.
- za koncentrat Blagojev kamen: veličina čestice od -0.020+0 je 90,1 %, mineraloškom analizom su izdvojeni sledeći minerali: kvarc 44,1 %, pirit 33,6 %, sfalerit 12,2 %, galenit 8,4 %, halkopirit 4,6 %. Hemijskom analizom koncentrata dobijen je sadržaj Au - 475,60 g/t, Ag - 746,8 g/t.

Upoređivanjem sadržaja plemenitih metala u koncentratima Tenka i Blagojev kamen, vidi se da je sadržaj plemenitih metala u koncentratu Blagojev kamen višestruko veći u odnosu na iste u koncentratu Tenka.

**Ključne reči:** koncentrat, Blagojev kamen, Tenka

#### **Abstract**

Tenka is the ore body located on the west side of the open pit North Mining District. revir. The deposit Tenka consists of three massive sulphide ore bodies of various structural-textural varieties of mineralization and mineral composition: massive-sulphide-type of polymetallic ore bodies (Tenka 1 and

*Tenka 2) and massive sulphide copper type ore bodies (Tenka 3) [1]. The boundaries between the ore bodies Tenka 1 and Tenka 2 are not sharp. The polymetallic ore body is treated as pyritic providing reduction of the zinc content below 1.0 % and meeting the technological requirements of the other metals too. As the ore body Tenka 3 has a low content of zinc and lead, only the contents of copper and gold determine the economical production. Concentrate Blagojev Kamen was obtained by flotation the polymetallic ores and it is one of the main raw materials for the non-ferrous and precious metals production. The aim of this work is to make a comparison of two polymetallic concentrates Tenka and Blagojev Kamen on the basis of their physico-chemical characteristics.*

**Keywords:** Concentrate, Blagojev kamen, Tenka

## 1. UVOD

Polimetalično ležište Tenka čini sistem više karakterističnih oblika rudnih tela, od složenih žica i stubova sa jasno izraženim strmim padom do izometričnih i sočivastih oblika. Produktivna zona Tenke naslanja se na rudno telo Severnog revira. Ima oblik nepravilnog trapeza pružanja S-J, čija je duža stranica oko 650 m a krača od 150 do 250 m.

Radovi na polimetaličnoj rudi na radilištu "Tenka" prvi put su započeli maja 1993. god., rađeno je samo dva meseca, a obnovljeni su novembra 1999. god. i rađeno je sve do marta 2001. god. kada su radovi na polimetaličnoj rudi zbog niske cene cinka i olova obustavljeni [1].

U zapadnom pojusu rudne zone Tenke lokalizovana je polimetalična sulfidna mineralizacija. Razlikujemo dva nezavisna rudna tela: TENKA-1 severno i TENKA-2 južno rudno telo, koja se po svojim morfološkim, delom mineraloškim karakteristikama i sadržajima korisnih komponenti bitno razlikuju. Rudno telo Tenka 2, u odnosu na Tenku 1, odlikuje se nižim sadržajima cinka i olova i višim sadržajima sumpora, zlata i delom bakra. Polimetalična mineralizacija Tenke 2 je odložena u ranije stvorenim masivnim Cu-piritnim rudnim telima i granica polimetalične i Cu-piritne mineralizacije je nejasna i određena je na osnovu graničnog sadržaja za polimetaličnu mineralizaciju ( $Zn=1,0\%$ ).

Polimetalična ruda Tenke 1 eksplorativisana je u više navrata i to:

- 1993. god. 101.950 t
- 1999. god. 15.650 t
- 2000. god. 383.730 t
- 2001. god. 74.470 t

Ukupno: 575.800 t

Rezerve polimetalične rude sa zlatom i srebrom, rudnog polja Tenka 1 i Tenka 2, su prikazane u tabeli 1. Pošto je polimetalična ruda već prerađivana u Majdanpeku, postrojenje za preradu te vrste ili slične rude postoji [1].

**Tabela 1.** Rezerve rude sa zlatom i srebrom u ležištu Tenka 1+2

Suva ruda (t)	Sadržaj Au	Količina Au	Sadržaj Ag	Količina Ag
(t)	(g/t)	(kg)	(g/t)	(kg)
445.235	0,537	239	7,248	3.227

Majdanpečki geolozi, na osnovu mineralnog sastava i sadržaja korisnih elemenata, uslovno razlikuju tri tipa rude:

- pirit-sfalerit-halkopiritski tip ili polimetalični tip,
- pirit-halkopiritski ili masivna Cu-piritski tip,
- piritski ili masivno pirtske tip.

Pirit-sfalerit-halkopiritski tip je najrasprostranjeniji u zapadnom delu ležista Tenka. Karakteriše se visokim sadržajima cinka (preko 15,0 % Zn u pojedinim probama), bakra, olova, zlata i srebra kao i rasejanih i retkih elemenata (selen, telur, kadmijum, bizmut). Od metaličnih minerala, pored pirita, sfalerita i halkopirita, zastupljeni su još galenit, samorodno zlato, elektrum, markasit, pirhotin, braunit, tetraedrit, tenantit. Jedna od bitnih karakteristika rude Tenke u pogledu koncentracije elemenata je sadržaj zlata koji je skoro pet puta veći od sadržaja u Severnom reviru. Distribucija zlata je jako neravnomerna.

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 [4]. Nakon završetka rata ponovna proizvodnja iz aluviona se nastavlja 1948 godine i traje do 1952. godine. Osnovna i detaljna eksploatacionalo 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, Instituta za bakar Bor, i traju u kontinuitetu do 1999 godine [4,5]. U toku ovog perioda istraživanja, na bazi istražnog bušenja metodom vertikalnih profila dobijeno je 4.619.455 t 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 [4,5].

Prema raspoloživim rezultatima istraživanja i ispitivanja, rudnik Blagojev kamen je ekonomski interesantan za eksploataciju i valorizaciju zlata i srebra. To potvrđuju rezultati ispitivanja, odnosno tehnološke probe poluindustrijskog obima, pripreme koncentrata u Majdanpeku i metalurške prerade u Boru.

## 2. EXPERIMENTALNI DEO

Istraživanja obuhvataju sledeća ispitivanja:

- određivanje granulometrijskog sastava koncentrata [2],
- mineralošku analizu koncentrata [1],
- hemijsku analizu koncentrata.

Eksperimentalna istraživanja su usmerena na karakterizaciji zlatonosnih polimetaličnih koncentrata [2], sa lokaliteta Tenka i Blagojev kamen. Koncentrat je uzorkovan po propisanoj proceduri i izdvojeni uzorci su iskorišćeni za navedenu karakterizaciju.

Za određivanje fizičko-hemijskih karakteristika uzorka korišće su standardne metode.

### 2.1.1. Granulometrijski sastav koncentrata Tenka

Metoda za određivanje granulometrijskog sastava zavisi od krupnoće i vrste sirovine [2]. Shodno tome za određivanje granulometrijskog sastava uzorka koncentrata Tenka i Blagojev kamen primenjena je metoda prosejavanja (sitovna analiza). Granulometrijski sastav koncentrata Tenka urađen je u laboratoriji za PMS, Tehničkog fakulteta u Boru, na seriji sita otvora od 40 do 0  $\mu\text{m}$  pri čemu su rezultati dati u tabeli 2.

**Tabela 2.** Granulometrijski sastav koncentrata Tenka

d ( $\mu\text{m}$ )	m (%)	D (%)
- 40 + 30	7,41	100,00
- 30 + 20	3,70	92,59
- 20 + 10	1,85	88,89
- 10 + 5	5,56	87,04
- 5 + 0	81,48	81,48
$\Sigma$	100,00	

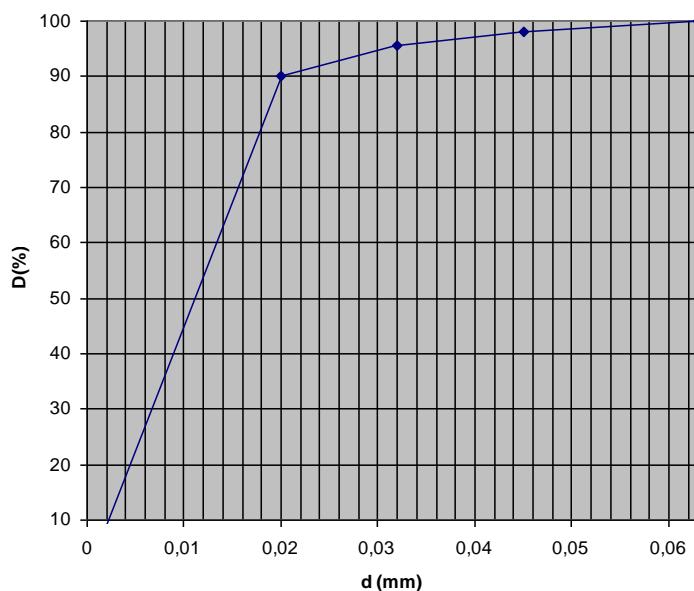
Rezultati sitovne analize koncentrata Tenka pokazuju da je cca 99,59 % krupnoće ispod 20  $\mu\text{m}$ , a da je najveći ideo pojedinačne frakcije 81,48 % sitniji od 5  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.2. Granulometrijski sastav koncentrata Blagojev kamen

Granulometrijski sastav koncentrata [2,3], Blagojev kamen urađen je u laboratoriji PMS u IRM Bor metodom prosejavanja (sitovna analiza) na seriji sita od 63 do 20  $\mu\text{m}$ . Za sitovnu analizu uzorka korišćen je sistem sita TYLER. Rezultati su prikazani u tabeli 3.

**Tabela 3.** Granulometrijska analiza uzorka Blagojev kamen B.K.

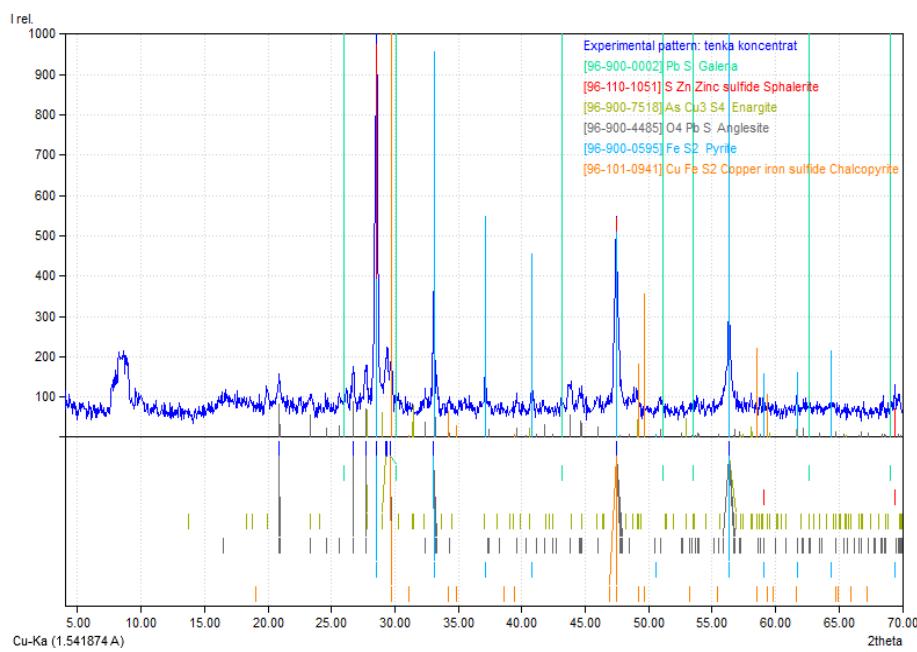
Otvor sira $d$ (mm)	$m$ (%)	$R$ (%)	$D$ (%)
-0,063 +0,045	2,00	2,0	100,00
-0,045 +0,032	2,40	4,40	98,00
-0,032 +0,020	5,50	9,90	95,60
-0,020 +0	90,10	100,00	90,10

**Sl. 1.** Granulometrijski sastav uzorka B.K.

Rezultati sitovne analize koncentrata Blagojev kamen pokazuju da je cca 98% krupnoće ispod 32  $\mu\text{m}$ , a najveći ideo pojedinačne frakcije je 90,10 % sitnije od 20  $\mu\text{m}$ .

### 2.1. Mineraloška analiza koncentrata Tenka

Nakon urađene granulometrijske analize koncentrata Tenka i Blagojev kamen urađena je i mineraloška analiza istih iz koje se vidi sadržaj minerala u koncentratu. Rezultati mineraloške analize koncentrata Tenka dati su na slici 1.

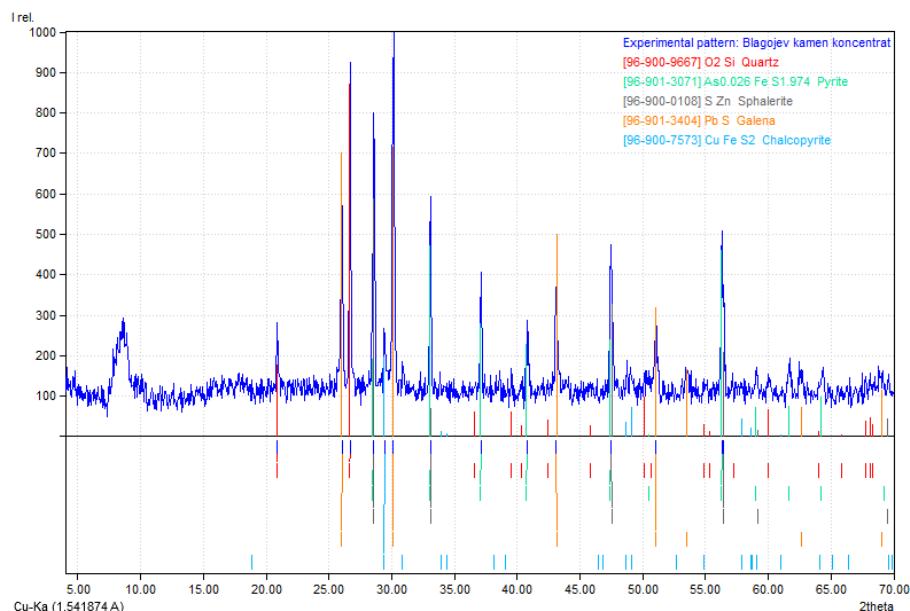


**Sl. 1. Mineraloška analiza koncentrata Tenka**

Iz rezultata mineraloške analize koncentrata Tenka [3], može se videti da je Tenka polimetalični koncentrat. Mineraloška analiza koncentrata Tenka pokazuje da je po sastavu: svalerit ( $ZnS$ ), anglezit ( $PbSO_4$ ), pirit ( $FeS_2$ ) halkopirit ( $CuFeS_2$ ) i kvarc ( $SiO_2$ ). Mineraloška analiza koncentrata rađena je na aparatu X-Ray Diffraction paterns ( $2\theta$  Cu-K $\alpha$  radiation).

## 2.2. Mineraloška analiza koncentrata(B.K.)

Mineraloška analiza [3], koncentrata Blagojev kamen data je na slici 2. na kojoj se vide pikovi prisutnih minerala u koncentratu pomoću kojih se određuje njihov procentni sadržaj.

**Sl. 2.** Mineraloški sastav koncentrata Blagojev kamen

Iz prikazane XRD analize dobija se sledeći sastav koncentrata Blagojev kamen koji je dat u tabeli br.4.

**Tabela 4.** Mineraloški sastav koncentrata Blagojev Kamen

Red. br.	Sadržaj %	Naziv minerala	Hemijska formula
1.	41,1	Kvarc	$\text{SiO}_2$
2	33,6	Pirit	$\text{FeS}$
3.	12,2	Sfalerit	$\text{ZnS}$
4.	8,4	Galenit	$\text{PbS}$
5.	4,6	Halkopirit	$\text{CuFeS}_2$

Iz dobijene mineraloške analize koncentrata Blagojev kamen [3], vidi se da su kvarc i pirit minerali sa najvećim sadržajem u koncentratu i to: kvarc sa 41,1 % kvarca i pirit sa 33,6 % prita.

### 2.3.1. Hemijska analiza koncentrata Tenka

Radi što ispravnijeg pristupa hidrometalurškom tretiranju koncentrata potrebno je uraditi i hemijsku analizu koncentrata [6]. Iz hemijske analize se vidi sastav koncentrata, a samim tim i količina plemenitih metala za koje su

koncentrati Tenka i Blagojev kamen interesantni. Naime sadržaj plemenitih metala u koncentratu, prvenstveno količina zlata i srebra određuju ekonomsku isplativost prerade koncentrata. U tabeli br. 5. data je hemijska analiza koncentrata Tenka.

**Tabela 5.** Hemijska analiza koncentrata Tenka

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

### 2.3.2. Hemijska analiza koncentrata Blagojev Kamen (B.K.)

Za potrebe hemijske analize koncentrat Blagojev kamen [3] je profesionalno uzorkovan i dat na hemijsku analizu. Rezultati hemijske analize uzorka koncentrata Blagojev kamen su prikazani u tabeli br. 6.

**Tabela 6.** Hemijska analiza koncentrata Blagojev kamen

Elemenat	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 <sub>2</sub>	17,72	G	BMK E.6.3
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	ICP-AES	*
% Fe	22,22	V	BMK E.a.1
% S	6,64	S	BMK E.d.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. Hemijske analize uzoraka koncentrata pokazale su da se radi o zlatonosnim polimetaličnim koncentratima kao jednom od sirovina za dobijanje obojenih i plemenitih metala.

## ZAKLJUČAK

Iz hemijske hemijske analize oba koncentrata može se videti sadržaj plemenitih metala koji je inače ključan za ova dva koncentrata. Vidi se da je koncentrat Blagojev kamen bogatiji na zlatu i srebru, dok je sadržaj zlata i srebra u koncentratu Tenka mnogo manji. Koncentrati Blagojev kamen i Tenka mogu biti sirovine za dobijanje zlata i srebra preradom kao zajedničke sirovine kako za pirometalurški tako i za hidrometalurški proces prerađe.

Koncentrat Blagojev kamen predstavlja sirovinu u kojoj su zlato i srebro po vrednosti vodeći metali, Au-475,6 g/t i Ag-746 g/t, dok je u koncentratu Tenka sadržaj Au – 3,5 g/t i Ag 178,9 g/t.

Mineraloške analize koncentrata Blagojev kamen i Tenka pokazuju, da su u koncentratu Blagojev kamen od minerala najprisutniji kvarc i pirit (41,1 % SiO<sub>2</sub>; 33,6 FeS), dok su u koncentratu Tenka, svalerit (ZnS), anglezit (PbSO<sub>4</sub>), pirit (FeS<sub>2</sub>) halkopirit (CuFeS<sub>2</sub>) i kvarc (SiO<sub>2</sub>). Najveći udio pojedinačne frakcije koncentrata Blagojev kamen je 90,10 %, a za koncentrata Tenka najveći udio pojedinačne frakcije je 81,48 % sitniji od 5 µm. Zlatonosni koncentrati Blagojev kamen i Tenka su polimetalični koncentrati.

## ZAHVALNOST

*Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku na projektima TR 34004 i 34029 u 2015. godini*

**LITERATURA**

- [1] N. Magdalinović, R. Jovanović, N. Simeonović, M. Petković, Z. Mitrović, Ž. Dačić, G. Popović, Potencijali privrednog razvoja opštine Majdanpek, Zaječar, 2011.
- [2] Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products, Metal Powder Industries Federation, 1999.
- [3] D. Stanković, V. Conić, Z. Šimšić Stanojević, Karakterizacija polimetaličnog koncentrata Blagojev kamen (B.K), Bakar 2014.
- [4] M. Bugarin, (1994); Elaborat o rezervama zlata i srebra ležišta Grabova reka i Sveta Barbara –B. Kamen Bor, Institut za bakar Bor.
- [5] M. Petković, M. Bugarin, K. Romić, R. Kontulović, (1993); Studija ocene potencijalnosti zapadnog oboda vend-kobrijske vulkanogeno sedimentne formacije B. Kamen u pogledu zlata; RGF-Beograd Institut za bakar Bor.
- [6] D. Stanković, V. Conić, S. Ivanov, Z. Vaduvesković, V. Krstić, J. Petrović, Fizičko - hemijske karakteristike piritnog i polimetaličnog koncentrata, Ginduša i Tenka, Bakar 37(2012) 2.

## **BAKAR 40 (2015) 2 COPPER**

---

UDK: 621.793.3(045)=163.41

NAUČNI RAD

*Oblast: Metalurgija*

### **UPOREDNA KARAKTERIZACIJA DEKORATVNIH PREVLAKA ZLATA DOBIJENIH IZ KOMPLEKSA ZLATA NA BAZI MERKAPOTRIAZOLA**

### **COMPARATIVE CHARACTERIZATION OF GOLD DECORATIVE COATINGS OBTAINED FROM THE GOLD COMPLEX BASED ON MERCAPTOTRIAZOLE**

Silvana B. Dimitrijević<sup>1</sup>, Mirjana M. Rajčić-Vujasinović<sup>2</sup>, Biserka Trumić<sup>1</sup>,  
Stevan Dimitrijević<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Srbija

<sup>2</sup>Tehnički fakultet Bor, VJ 12, 19210 Bor, Srbija, Univerzitet u Beogradu

<sup>3</sup>Inovacioni centar Tehnološko metalurškog fakulteta Beograd,  
Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Univerzitet u Beogradu

#### **Izvod**

*Cilj rada bio je komparativna karakterizacija elektrohemijskih prevlaka zlata dobijenih iz sveže sintetisanog elektrolita, elektrolita nakon godinu dana od sinteze i elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala kompleksa zlata na bazi merkaptotriazola. Spojni izgled, debljina, hrapavost, mikrotvrdoća po Knoopu i elektronska mikroskopija (SEM sa EDS-om) prevlaka pokazali su da su prevlake dobijene iz sva tri elektrolita svetle sa dobrim prijemanjem. Najmanja hrapavost je izmerena za prevlake dobijene iz svežeg elektrolita, a najveća za prevlake dobijene iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala. U pogledu tvrdoće ne postoje značajne razlike.*

**Ključne reči:** karakterizacija, spojni izgled, debljina prevlake, hrapavost, mikrotvrdoća po Knoopu

#### **Abstract**

*The aim of this work was A comparative characterization of electrochemically deposited gold decorative coatings obtained from the fresh synthesized electrolyte, then the electrolyte aged for a year and coatings obtained from the electrolyte by dissolving crystals of gold-mercaptoptriazole. The external appearance of coatings, thickness, surface roughness, the Knoop microhardness and electron microscopy (SEM with EDS) have showed that the coatings obtained from all three electrolytes are bright and with a good adhesion. The smallest roughness was measured for the coating obtained from fresh electrolyte and the greatest for the coating obtained from electrolyte obtained by dissolving crystals. In terms of hardness, there are no significant differences.*

**Keywords:** characterization, visual appearance, thickness of coatings, surface roughness, Knoop microhardness

## 1. UVOD

Elektrodepozicija zlata nije nov proces, ali se sve više koristi u automobilskoj industriji, biomedicini i elektronskoj industriji, kao što su proizvodnja računara, telekomunikacije i tako dalje. Kombinacija odlične električne provodljivosti i visoke otpornosti na koroziju dovela je do usvajanja zlata kao standardnog materijala za interkonektore. U elektronskoj industriji prevlake zlata se koriste zbog svojih izuzetnih karakteristika u smislu električnih, hemijskih i optičkih svojstava, kao što su visoka čistoća u kombinaciji sa otpornošću na habanje depozita. Zbog visoke cene zlata, važno je da se što tačnije identificuje tip kupatila iz kojih mogu da se dobiju najbolji depoziti zlata. Zbog toga, industrija mikroelektronike, optoelektronike i mikrosistema i dalje se bave istraživanjima elektrolita koji su ekonomski isplativi za korišćenje, a istovremeno ispunjavaju sve željene karakteristike mikro-uređaja [1-5].

Zlato se iz rastvora procesom elektrolize nanosi na metal i to kao:

- a) Dekorativna pozlata: vrlo tanak sloj zlata debljine  $0,05 \div 0,1 \text{ } \mu\text{m}$  (retko do  $0,2 \text{ } \mu\text{m}$ ) sa vrlo sjajnom i ravnom površinom. Nataloženo zlato je 24-karatno.
- b) Tvrda pozlata: deblji slojevi zlata u odnosu na dekorativnu pozlatu. U pitanju su slojevi debljine od  $0,5 \text{ } \mu\text{m}$  pa naviše [6-7].

Elektrohemijske prevlake zlata mogu biti klasifikovane kao meko zlato ("soft gold") i tvrdo zlato ("hard gold") [1].

Kupatila za pozlaćivanje mogu se svrstati u različite kategorije u zavisnosti od toga koje soli zlata se koriste, reakcionog mehanizma, pH vrednosti kupatila, kao i osobina dobijenih depozita [8]. Osnovna podela kupatila za pozlaćivanje je na cijanidna i necijandna.

U upotrebi su kisela, neutralna i alkalna elektrolitička cijanidna kupatila iz kojih se može deponovati tvrdo i meko zlato. S druge strane, necijanida kupatila mogu biti u upotrebi samo kao neutralana ili alkalna uz ograničenu primenu samo na prevlake mekog zlata. Tvrda pozlata može da se dobije samo iz cijanidnih kupatila [6].

U upotrebi su, pored cijanidnih kupatila i sledeća necijanidna kupatila: sulfitna i aminosulfitna kupatila, Au (I) tiosulfatna kupatila, tiosulfatno-sulfitna kupatila, kupatila na bazi tiouree, kupatila sa askorbinskom kiselinom, kupatila bez redukujućeg agensa, Au (III) halogenidna kupatila, Au (I) tiomalatna kupatila kao i ostala kupatila [9]. Pored ovih necijanidnih elektrolita, u literaturi se poslednjih godina mogu naći radovi o rezultatima istraživanja kompleksa zlata na bazi merkaptotriazola [10-15]. Rezultati ovih istraživanja su pokazali da prevlake dobijene iz novog necijanidnog kompleksa zlata u potpunosti zadovoljavaju zahteve dekorativnih prevlaka [16]. Istraživanja u ovom radu

imala su za cilj uporednu karakterizaciju dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz svežeg elektrolita, elektrolita nakon godinu dana od sinteze i elektrolita dobijenog iz kristala kompleksa zlata.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnom radu urađena je uporedna karakterizacija dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz:

- a) sveže pripremljenog elektrolita,
- b) elektrolita nakon godinu dana od sinteze.
- c) elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala auri merkaptotriazola.

Pre pozlaćivnaja mesingane pločice dimenzija 25x30 mm su prethodno pripremljene. Vreme pozlate za sva tri uzorka bilo je isto a cilj je bio da se dobiju prevlake debljine 0,1 µm. Dekorativna pozlata, za sva tri uzorka je rađena pri optimalnim uslovima rada prikazanim u tabeli 1 [11].

**Tabela 1.** Uslovi rada pri pozlaćivanju mesinganih pločica iz svežeg elektrolita, elektrolita nakon godinu dana od sinteze i elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala Au-MT

Koncentracija zlata (g/dm <sup>3</sup> )	2,5
pH	9
Temperatura (°C)	22
Katodna gustina struje (A/dm <sup>2</sup> )	1
Vreme (min)	2

Uporedna karakterizacija prevlaka zlata dobijenih iz neposredno sintetisnog kompleksa u tečnom stanju, iz elektrolita nakon godinu dana od sinteze i prevlaka dobijenih iz elektrolita formiranog rastvaranjem kristala zlato-merkaptotriazola je izvedeno na osnovu: kontrole spoljnog izgleda, merenja debljine, merenja hrapavosti, merenja mikrotvrdoće po Knoopu i skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetsko-disperzivnom spektrometrijom (SEM sa EDS-om).

Kontrola spoljnog izgleda prevlaka je urađena vizuelno.

Debljina prevlake je merena aparatom tipa Fluoderm XRF 200°, proizvođača UPA Technology Inc. iz SAD-a, model R-1555, serija 12144. Aparat radi na principu refleksije X-zraka sa atoma zlata. Greška merenja je funkcija izmerene debljine prevlake. Uređaj je snabdeven odgovarajućim softverom tako da se na displeju tabelarno prikazuju rezultati merenja debljine prevlake u svakoj tački kao i greška merenja.

Hrapavost prevlaka zlata određivana je pomoću uređaja TR200 Surface Roughness Tester sa dijamantskom iglom radijusa od  $2 \mu\text{m}$ . TR 200 meri sledeće parametre mikrohrapavosti:

- $R_a$ - aritmetička sredina apsolutnih vrednosti odstupanja profila (DIN 4768, ISO/DIS 4287),
- $R_z$ - srednja visina elemenata profila (DIN 4762, ISO 4762),
- $R_y$ - maksimalna visina profila,
- $R_q$ - kvadratni koren aritmetičke sredine kvadrata odstupanja (DIN 4768, ISO/DIS 4287-1),
- $R_t$ - ukupna visina profila,
- $R_p$ - maksimalna visina vrha profila,
- $R_{\max}$  - maksimalna dubina dna profila,
- $\bar{S}$ - srednja vrednost lokalnih pikova profila,
- $S_m$  - srednja širina elemenata profila,
- $S_k$  - asimetrija profila,

kao i neke hibridne parametre: primarni profil ( $P$ ), profil hrapavosti ( $R$ ), tpm krivu definisanu prema ISO standardima [ISO 4287: 1997., ISO 4288: 1996.]. Rezultati merenja su očitavani pomoću softvera TR200 Time Data View.

Za merenje mikrotvrdće korišćen je uređaj Kleinhärter prüfen fur Vickers, Knoop, und Ritzhärte proizvođača LEITZ 2. Za merenje mikrotvrdće prevlaka zlata korišćena je Knopova metoda (HK). Merenja su izvedena pri opterećenju od 25 N.

Morfologija prevlaka zlata kao i njihov hemijski sastav je određivan korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa SEM model: JOEL JSM-6610LV proizvođača JOEL USA.

## 2.1. Kontrola spoljnog izgleda prevlaka

Kontrola spoljnog izgleda prevlaka pokazala je da ne postoji razlika između prevlaka dobijenih iz svežeg elektrolita i elektrolita nakon godinu dana od sinteze. Prevlake su sjajne i uniformne dok se samo na prevlaci deponovanoj iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom po ivicama uzorka može primetiti tamnija prevlaka.

## 2.2. Merenje debljine prevlaka

U tabeli 2 prikazane su izmerene debljine prevlaka dobijenih iz svežeg elektrolita, elektrolita nakon godinu dana od sinteze i elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala.

**Tabela 2.** Debljine prevlaka dobijene iz tri ispitivana uzorka

	Svež elektrolit	Elektrolit nakon godinu dana od sinteze	Elektrolit dobijen rastvaranjem kristala Au-MT
Debljina prevlake ( $\mu\text{m}$ )	0,08±0,012	0,07±0,012	0,06±0,011

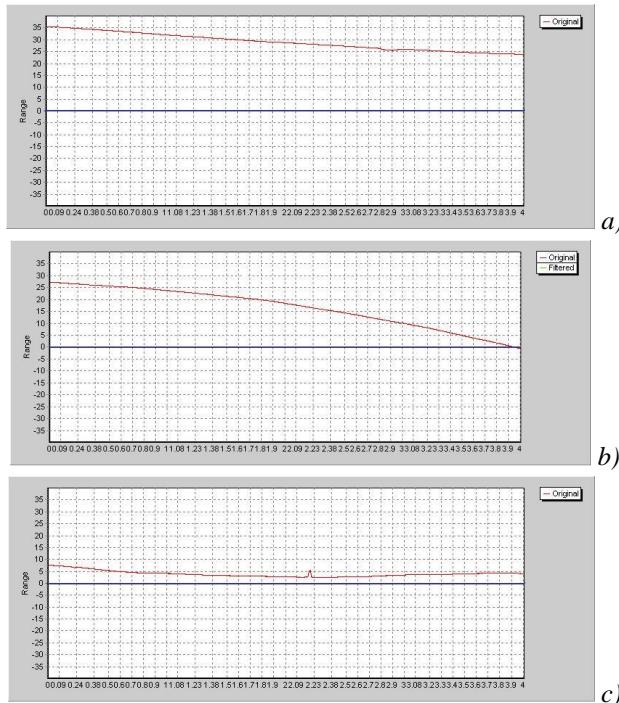
Iz tabele 2 u kojoj su prikazane izmerene vrednosti debljina prevlaka može se videti da je razlika u debljini prevlaka dobijenih iz sva tri elektolita u granicama greške pri čemu je iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala dobijena nešto tanja prevlaka. Prilikom pozlate primećeno je da je pri pozlaćivanju uzorka iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala depozicija zlata počela sa nekoliko sekundi zakašnjenja u odnosu na prva dva uzorka.

### 2.3. Merenje hrapavosti prevlaka

Hrapavost prevlaka je merena na rastojanju od 4 mm. Na slici 1 (a, b i c) prikazani su profili hrapavosti za sva tri uzora a u tabeli 3 su prikazani izmereni parametri hrapavosti.

**Tabela 3.** Izmereni parametri hrapavosti

	Svež elektrolit	Elektrolit nakon godinu dana od sinteze	Elektrolit dobijen rastvaranjem kristala Au-MT
$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	0,0535	0,0555	0,0655
$R_q$ ( $\mu\text{m}$ )	0,071	0,07	0,1055
$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	0,067	0,0515	0,1565
$R_y$ ( $\mu\text{m}$ )	0,273	0,23	0,581
$R_t$ ( $\mu\text{m}$ )	0,72	0,4395	1,78
$R_p$ ( $\mu\text{m}$ )	0,1335	0,0795	0,4115
$R_m$ ( $\mu\text{m}$ )	0,1395	0,15	0,1695
$S$ (mm)	0,2333	0,09885	0,68565
$S_m$ (mm)	0,7222	0,8333	0,75755
$S_k$	1,5715	-0,702	7,7705



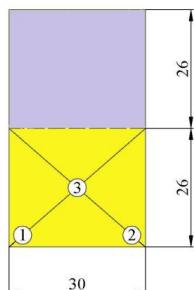
**Sl. 1.** Profili hrapavosti prevlaka dobijenih iz: a) sveže sintetisanog elektrolita, b) elektrolita nakon godinu dana od sinteze i c) elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala Au-MT

Sa slike 1 (a, b i c) na kojoj su prikazani profili hrapavosti prevlaka dobijenih iz sva tri elektrolita može se videti da je najravnomernija prevlaka dobijena iz sveže sintetisanog elektrolita. Izmerene vrednosti aritmetičkih sredina apsolutnih vrednosti odstupanja profila ( $R_a$ ) su: za prevlaku dobijenu iz svežeg elektrolita  $R_a=0,0535 \mu\text{m}$ , za prevlaku dobijenu iz elektrolita nakon godinu dana od sinteze  $R_a=0,0555 \mu\text{m}$  i za prevlaku dobijenu iz elektrolita pripremljenog rastvaranjem ristala Au-MT  $R_a=0,0655 \mu\text{m}$ .

#### 2.4 Merenje tvrdoće prevlaka

Svaki uzorak je podvrgnut merenju tvrdoće na tri različita mesta (leva i desna ivica uzorka i presek njegovih dijagonalal), a srednja vrednost za sva tri merenja se prikazuje za svaki uzorak (tabela 4).

Makrofotografija pozlaćene pločice sa mernim mestima je prikazana na slici 2.

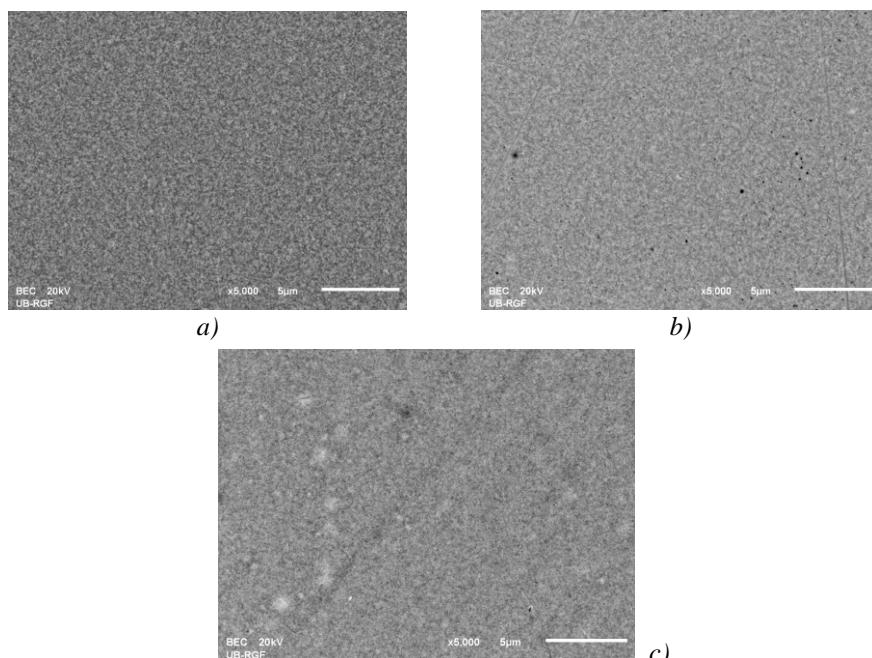
**Sl. 2.** Makrofotografija pozlaćene pločice sa označenim mernim mestima**Tabela 4.** Mikrotvrdoća dekorativnih prevlaka zlata iz tri ispitivana elektrolita

	Svež elektrolit	Elektrolit nakon godinu dana od sinteze	Elektrolit dobijen rastvaranjem kristala Au-MT
HK <sub>1</sub> (MPa)	675	645	614
HK <sub>2</sub> (MPa)	670	636	636
HK <sub>3</sub> (MPa)	650	639	616
HK <sub>sr</sub> (MPa)	665	640	622

Iz tabele 4 u kojoj su prikazane izmerene vrednosti za mikrotvrdoću dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz svežeg elektrolita, elektrolita nakon godinu dana od sinteze i iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala auri merkapto-triazola može se videti da je najveća srednja vrednost mikrotvrdoće izmerena za prevlaku dobijenu iz svežeg elektrolita (HK<sub>sr</sub> = 665 MPa). Mikrotvrdoća prevlake dobijene iz elektrolita nakon godinu dana od sinteze je nešto manja (HK<sub>sr</sub> = 640 MPa). Najmanja vrednost mikrotvrdće je izmerena za prevlaku dobijenu iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala auri merkapto-triazola (HK<sub>sr</sub> = 622 MPa). Izmerene vrednosti mikrotvrdoća su u korelaciji sa vrednostima debljina prevlaka i zadovoljavaju zahteve dekorativnih prevlaka [16].

## 2.5. SEM sa EDS-om

Sa slike 3 na kojoj su prikazane SEM slike površina prevlaka dobijenih iz tri vrste elektrolita može se videti da su sve površine dekorativnih prevlaka sjajne, ravnomerne sa izraženom zrnastom strukturom. Prevaka dobijena iz sveže sintetisanog elektrolita je najravnomernija, bez defekata (slika 3-a). Na prevlaci dobijenoj iz elektrolita nakon godinu dana od sinteze mogu se videti tamne fleke u obliku tačkica. Ovo može biti posledica deponovanja zlata (u vidu uključaka) koje se redukovalo iz elektrolita stajanjem (slika 3-b). Prevaka dobijena iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala kompleksa Au-MT je neravnomerna sa flekama koje su svetlijе u odnosu na zlato (slika 3-c).



**Sl. 3.** SEM slike površina prevlaka dobijenih iz a) svežeg elektrolita b) elektrolita nakon godinu dana od sinteze c) elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala Au-MT

Hemski sastav prevlaka zlata dobijen EDS analizom, prikazan u tabeli 5, pokazuje da se pored zlata pojavljuje i nikl što je posledica "probijanja" elektrona kroz tanku prevlaku do nikla kao međuprevlaku. Pored nikla može se videti i prisustvo bakra i cinka (iz mesinga). Sadržaj zlata u prevlaci je najveći kod prevlaka dobijenih iz svežeg elektrolita (64,64%) a najmanji kod prevlaka dobijenih iz elektrolita pripremljenog rastvaranjem kristala (50,45%). Sadržaj zlata u prevlaci dobijenoj iz elektrolita nakon godinu dana od sinteze je 61,15%. Ovi rezultati su u saglasnosti sa debljinama prevlaka dobijenih iz tri vrste elektrolita.

**Tabela 5.** Hemski sastav (EDS analiza) prevlaka zlata dobijenih iz sva tri elektrolita

Element	Svež elektrolit % (maseni)	Elektrolit nakon godinu dana od sinteze % (maseni)	Elektrolit dobijen rastvaranjem kristala Au-MT % (maseni)
Ni	29,96	33,43	46,13
Cu	2,18	3,35	2,31
Zn	3,22	2,07	1,11
Au	64,64	61,15	50,45
$\Sigma$	100,00	100,00	100,00

### 3. ZAKLJUČAK

Uporedna karakterizacija elektrohemski staloženih dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz sveže sintetisanog elektrolita, elektrolita nakon godinu dana od sinteze i elektrolita pripremljenog rastvaranjem kristala Au-MT pokazala je da prevlake dobijene iz sva tri elektrolita u potpunosti zadovoljavaju zahteve dekorativnih prevlaka.

### ZAHVALNOST

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

### LITERATURA

- [1] M. Liew, S. Roy and K. Scoot, Development of a Non-toxic Electrolyte for Soft Gold Electrodeposition: An Overview of Work at University of Newcastle upon Tyne, Green Chemistry, 2003., 5, 376-381.
- [2] Y. Okinaka, and M. Hoshino, Some Recent Topic in Gold Plating for Electronic Applications, Gold Bulletin, 1998., 31(1), 3.
- [3] I. R. Christine and B. P. Cameron, Gold Electrodeposition within the Electronics Industry, Gold Bulletin, 1994., 27(1), 12.
- [4] W. S. Rapson and T. Groenewald, Gold Usage, Academic Press, London-New York-San Francisko, 1978., 196-270.
- [5] P. Wilkinson, Understanding Gold Plating, Gold Bulletin, 1986., 19(3),75-85.
- [6] Đorđević S., Metalne prevlake, Tehnička knjiga, Beograd, 1990.
- [7] Đorđević. S., Maksimović M., Pavlović M., Popov K., Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd, 1998.
- [8] M. Kato, Y. Okinaka, Some Recent Developments in Non-Cyanide Gold Plating for Electronics Applications, Gold Bulletin, 37 (1-2), 2004., 37-44.
- [9] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, R. Jancic-Hajneman, D. Trifunović, J. Bajat, V. Trujić, S. Alagić, Non-cyanide Electrolytes for Gold Plating – A Review of Recent Developments, International Scientific and Profesional Meeting Eco-Ist'12, Proceedings, 30.05.-02.06.2012. Zaječar, Srbija, pp.194-199.

- 
- [10] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, S. Alagić, V. Grekulović, V. Trujić, Formulation and Characterization of Electrolyte for Decorative Gold Plating Based on Mercaptotriazole, *Electrochimica acta*, 104 (2013), 330-336.
  - [11] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, R Jančić-Hajneman., J. Bajat, V. Trujić, D. Trifunović, Temperature Effect on the Decorative Gold Coatings Obtained from Electrolyte Based on Mercaptotriazole – Comparation with Cyanide, *International Journal of Materials Research*, (2013), 272-281.
  - [12] S. B. Dimitrijević, M. M. Rajčić-Vujasinović, R. M. Jančić-Hajneman, J. B. Bajat, V. K. Trujić, D. D. Trifunović, Current Density and Temperature on Microhardness of Decorative Gold Coatings Obtained from the Auri-merkaptotriazole – Comparasion with Cyanide, First Metallurgical and Materials Engineering Congress of South East Europe (MME SEE 2013), Proseedings and book of abstracts, May 23-25. 2013., Belgrade, Serbia, pp. 334-340.
  - [13] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, S. Alagić, V. Grekulović, V. Trujić, Chemical and Electrochemical Characterization of Gold Complex Based on Mercaptotriazole in Acid Media 17<sup>th</sup> International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2013, Istanbul, Turkey, 10-11 September 2013, pp. 165-168.
  - [14] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, S. Alagić, V. Grekulović, V. Trujić, Chemical and Electrochemical Characterization of Gold Complex Based on Mercaptotriazole in Alcine Media, XXI International Scientific and Profesional Meeting Ecological Truth, Proceedings, 04.-07.06.2013., Bor Lake, Bor, Serbia, pp.148-155.
  - [15] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, R. Jančić-Hajneman, J. Bajat, V. Trujić, D. Trifunović, Current Density Effect on the Surface Roughness of Decorative Gold Coatings, XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Book of Abstrakt, Sept. 05 – 09., Ohrid, EL-19.
  - [16] F. H. Reid, W. Goldie: Gold Plating Technology, American Electroplaters & Surface Finishers Society, 1974.

## **BAKAR 40 (2015) 2 COPPER**

---

UDK: 669.234/.215(045)=163.41

NAUČNI RAD

*Oblast: Metalurgija*

### **ISPITIVANJE STRUKTURNIH I MEHANIČKIH KARAKTERISTIKA NEKIH LEGURA SISTEMA Pd-Au**

### **INVESTIGATION THE STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS OF Pd-Au SYSTEM**

Aleksandra Ivanović<sup>1</sup>, Biserka Trumić<sup>1</sup>, Saša Marjanović<sup>2</sup>,  
Draško Stanković<sup>1</sup>, Silvana Dimitrijević<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору, Бор

#### **Izvod**

*Problem gubitaka platinskih metala iz katalizatorskih mrežica pri proizvodnji azotne kiseline je jedan od najvećih problema sa kojima se ove fabrike susreću. Jedan od načina za njegovo rešavanje je ugradnja katalizatora-hvatača. Za izradu katalizatora-hvatača može se koristiti čist paladijum, kao i legure sistema Pd-Au i Pd-Ni.*

*U ovom radu prikazana su ispitivanja uticaja sadržaja zlata, temperature žarenja, kao i stepena deformacije na strukturne i mehaničke karakteristike odabranih legura sistema Pd-Au. Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja zaključeno je da legura PdAu5 ima zadovoljavajuće vrednosti tvrdoće i zatezne čvrstoće, a pre svega izduženja, što je ključni faktor u primeni paladijumskih katalizatora u „hvatanju“ platinskih metala u procesu katalize na visokim temperaturama.*

**Ključне речи:** Pd-Au систем, меhaničке карактеристике, катализатори-хватачи

#### **Abstract**

*The problem of losing the platinum metals from catalytic nets in the production of nitric acid is one of the largest problems that these factories are faced with. One of the ways for its solution is installation the catalysts-catchers. Pure palladium, as well as the alloys of Pd-Au and Pd-Ni system, can be used for production the catalysts-catchers. This paper presents the investigation of gold content, annealing temperature, and deformation degree effect on the structural and mechanical properties of selected alloys of Pd-Au system. Based on these results, it was concluded that the alloy PdAu5 has satisfactory values for hardness and tensile strength, and above all the elongation, which is a key factor in the application of palladium catalysts in "catching" the platinum metals in the process of catalysis at high temperatures.*

**Keywords:** Pd-Au system, mechanical characteristics, catalysts-catchers

## 1. UVOD

Gubici platinskih metala u toku eksploatacije katalizatora, u procesu oksiadacije amonijaka, u funkciji su fizičko-mehaničkih osobina legure od kojih su izradene katalizatorske mreže, tehnoloških uslova procesa konverzije, kao i rasporeda katalizatorskih mreža u paketu. Ukoloko je veći radni pritisak, u procesu oksidacije gasovitog amonijaka, veći je gubitak platinskih metala sa površine katalizatora. Povećanje temperature kao i linearne brzine gasa takođe za rezultat ima povećanje gubitaka platine. Naime, gubici platine se razlikuju u jednom paketu katalizatorskih mreža. Najveći su na prvim mrežama, u pravcu strujanja gasa i iznose 2,5 do 25 puta više u odnosu na gubitke na mrežama pri dnu pakovanja. U praksi se pokazalo da ukoliko je manja linearna brzina gasa, gubici platine su daleko veći na prvim mrežama u pravcu strujanja gasa. Primera radi, pri linearnoj brzini ulaznog gasa od 3,4 m/s, u toku procesa konverzije amonijaka, gubici na prvim katalizatorskim mrežama iznose 36-38%, dok na poslednjim svega 1-2 %. Povećanjem linearne brzine gubici postaju ravnomerniji u čitavom paketu katalizatorskih mreža [1,2]. Istraživanja su pokazala da gubici platinskih metala nastaju obrazovanjem oksida platine, na površini katalizatora, koji mnogo lakše isparavaju u odnosu na čiste metale. Ukupni gubici tokom jedne šarže upotrebe primjenjenog paketa katalizatora mogu iznositi 20-40 % ukupno uložene mase plemenitih metala. U cilju smanjenja ulaganja a samim tim i gubitaka platinskih metala, u svetu se dosta radilo na optimizaciji tehnoloških uslova konverzije, razradi novih katalizatorskih legura sa smanjenim sadržajem platine i dodatkom visoko topivih metala, manje podložnih oksidaciji, na zameni u katalizatorskim mrežama delova niti od platinskih metala, nitima od vatrootpornih metala, prelazu na dvostadijumsku oksidaciju amonijaka, pri čemu se kod drugog stadijuma koriste katalizatori na bazi oksida neplemenitih metala... [1,3,4]

Jedan od načina za rešavanje povećanja stepena konverzije amonijaka, uz istovremeno smanjenje gubitaka platinskih metala je korišćenje tzv. sekundarnih katalizatora ( sloj platine na keramičkoj osnovi). Zbog visoke cene plemenitih metala razmatrani su u svetu načini njihovog nanošenja na teško topive i termostabilne nosače. Iako postoje podaci o efektu korišćenja katalizatora sa prevlakom od plemenitih metala, pouzdanih rezultata nema, što se verovatno, može objasniti razaranjem prevlake, propraćenim velikim gubicima plemenitih metala (naročito na velikim pritiscima). Smanjenje gubitaka platinskih metala može se donekle rešiti postavljanjem različitih filtera neposredno iza reaktora za oksidaciju amonijaka u cilju hvatanja čestica platine iz nitroznih gasova. Efikasnost rada filtera u opštem slučaju zavisi od sastava korišćenog materijala za izradu filtera, njegovih fizičko-hemijskih i mehaničkih osobina, dimenzija

vlakana, gustine pakovanja, debljine sloja za hvatanje i dimenzija čestica platinskih metala, brzine gasa i mnogih drugih faktora.

U svetu, u postrojenjima za proizvodnju azotne kiseline, skoro 40-80% izgubljene platine, biva uhvaćeno na katalizatorskim mrežama-hvatačima koji su uglavnom od legura sastava PdAu20, PdAu10, PdNi5 ili pak na filter masama od silicijumske vune i kalcijum oksida. Najbolje rezultate u pogledu stepena uhvaćene platine pokazuju mreže, katalizatori-hvatači, izrađeni od čistog paladijuma. Usled nedostatka mehaničkih karakteristika žica od čistog paladijuma u procesu hvatanja platine iz nitroznih gasova, za izradu katalizatora-hvatača se mogu koristiti i legure sistema Pd-Ni [5] odnosno Pd-Au.

Cilj ovog rada je ispitivanja uticaja sadržaja zlata, temperature žarenja i stepena deformacije na mehaničke i strukturne karakteristike legura iz sistema Pd-Au koje bi se koristile za izradu katalizatora-hvatača.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

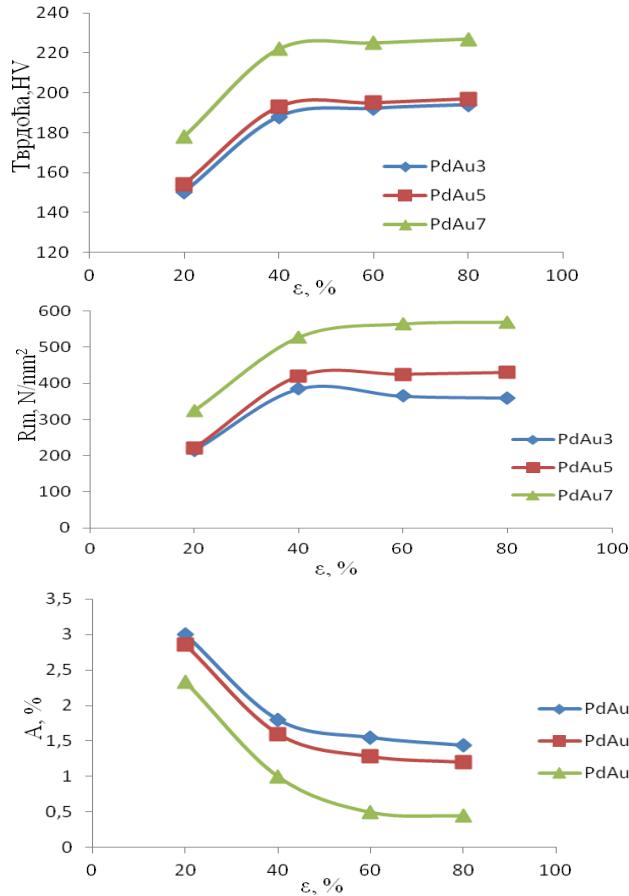
Sva ispitivanja vršena su na sledećim uzorcima: PdAu3, PdAu5 i PdAu7. Za izradu uzoraka korišćen je prah paladijuma proizveden u Elektrolizi RTB-a u Boru u obliku crnog praha čistoće 99,95% i zlato u obliku praha čistoće 99,95%.

Merenje tvrdoće vršeno je na uzorcima u obliku ploče debljine 2,5 mm dok je merenje zatezne čvrstoće i izduženja vršeno na uzorcima u obliku žice Ø0,5 mm.

Tvrdoća je merena na univerzalnom aparatu za merenje tvrdoće proizvođača Karl Frank, tip 38532, dok je merenje zatezne čvrstoće i izduženja izvršeno na univerzalnoj mašini za ispitivanja zatezanjem, tip „Mohr + Federhaf + Losenhansen“ – Manheim. Za ova ispitivanja korišćeni su uzorci dužine 150 mm. Mikrostrukturne promene praćene su korišćenjem metalografskog mikroskopa EPYTIP 2, sa uvećanjem od 400 puta.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazana je zavisnost tvrdoće, zatezne čvrstoće i izduženja (respektivno) PdAu3 %, PdAu5 % i PdAu7 % uzorka od stepena deformacije izvlačenjem. Uticaj stepena deformacije na metalografsku strukturu uzorka prikazan je na slici 2.

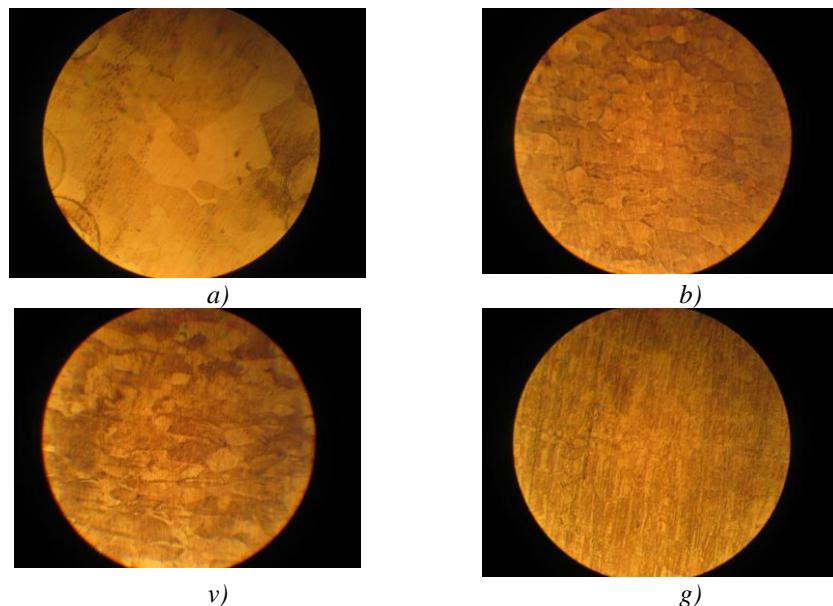


Sl. 1. Uticaj stepena deformacije na mehaničke osobine legura sistema Pd-Au:  
a) HV; b) Rm; v) A

Sa prikazanih rezultata ispitivanja uticaja stepena deformacije na mehaničke osobine zapaža se da kod svih uzoraka sa porastom stepena hladne plastične deformacije, dolazi do porasta vrednosti onih mehaničkih osobina legura koje izražavaju otpornost deformaciji (HV i Rm) kao i smanjenje vrednosti onih osobina koje su mera plastičnosti (A), odnosno dolazi do ojačavanja. Pri plastičnoj deformaciji, dislokacije međusobno reaguju i obrazuju nepokretne dislokacije, koje predstavljaju prepreku za kretanje drugih dislokacija, samim tim, sa napredovanjem deformacije, broj prepreka se povećava, pa je potrebno primeniti sve veći napon da bi se deformacija nastavila. Ojačavanje čvrstih rastvora, samim tim i legura sistema Pd-Au, jeste posledica reakcije postojećih i dislokacija stvorenih tokom plastične deformacije, kao i reakcije dislokacija sa

atomima legirajućeg elementa [6], u našem slučaju zlata. Kao posledica deformacionog ojačavanja tvrdoča i zatezna čvrstoča svih uzoraka sa porastom stepena deformacije rastu, a najveće vrednosti tvrdoče i zatezne čvrstoče svih ispitivanih uzoraka, su postignute posle deformisanja stepenom deformacije od 80 %. Pri istim stepenima deformacije, vrednosti tvrdoče i zatezne čvrstoče rastu sa porastom sadržaja zlata u leguri sa paladijumom dok istovremeno vrednosti relativnog izduženja opadaju.

Uzorak sa 5% zlata u leguri sa paladijumom pokazuje najbolji odnos između sadržaja zlata u leguri i mehaničkih osobina nakon deformisanja stepenom deformacije od 80%.

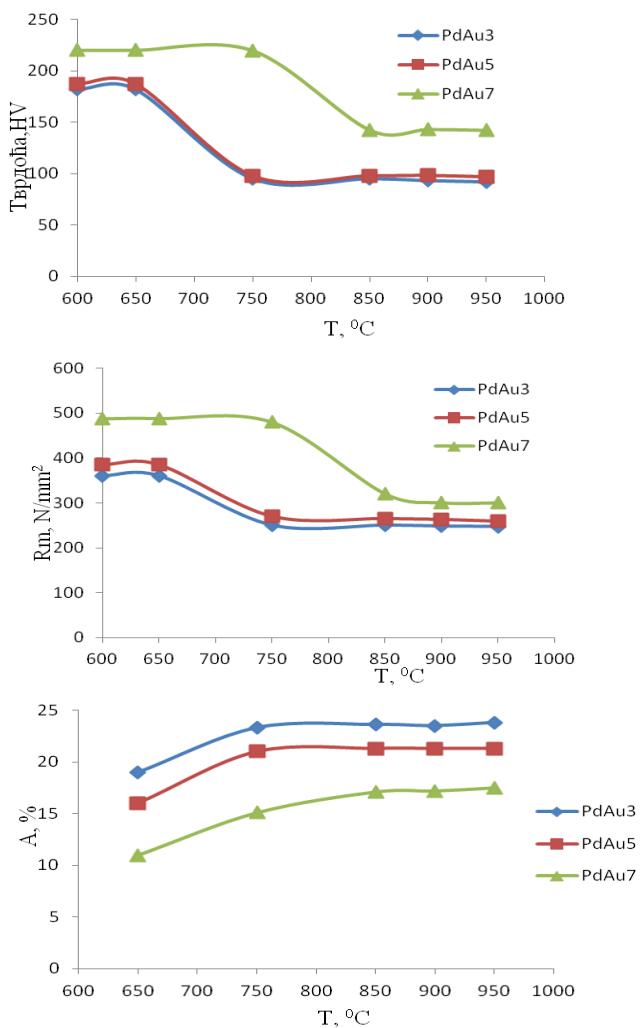


**Sl. 2. Mikrostruktura uzorka PdAu5 legure nakon plastične deformacije:**  
a)  $\varepsilon=20\%$ ; b)  $\varepsilon=40\%$ , v)  $\varepsilon=60\%$ , g)  $\varepsilon=80\%$

Na slici 3 prikazana je zavisnost tvrdoče, zatezne čvrstoče i izduženja (respektivno) PdAu3%, PdAu5% i PdAu7% uzoraka od temperature žarenja pri konstantnom stepenu deformacije ( $\varepsilon=80\%$ ) i konstantnom vremenu žarenja (15 minuta) u cilju određivanja temperature završnog žarenja žice kojom se postiže meko stanje potrebno za izradu katalizatorske mreže.

Sa prikazanih rezultata ispitivanja promene mehaničkih osobina (tvrdoče, zatezne čvrstoče i relativnog izduženja) hladno deformisanih i različito zagrevanih uzoraka legura sistema Pd-Au deformisanih stepenom deformacije ( $\varepsilon=80\%$ ) i konstantnom vremenu žarenja (15 minuta) uočava se da vrednosti

tvrdoće i zatezne čvrstoće naglo opadaju pri temperaturi od  $650^{\circ}\text{C}$  kod uzoraka PdAu3 i PdAu5. Povećanje sadržaja zlata u leguri dovodi do pomeranja temperature početka rekristalizacije ka većim vrednostima ( $850^{\circ}\text{C}$ )



**Sl. 3.** Uticaj temperature žarenja na mehaničke osobine legura sistema Pd-Au za  $\varepsilon=80\%$ : a) HV; b) Rm; v) A

Dalje povećanje temperature žarenja dovodi do kontinuiranog, blagog pada u vrednostima tvrdoće i zatezne čvrstoće kod svih ispitivanih uzoraka nezavisno od sadržaja zlata u leguri, što je posledica ukrupnjavanja strukture, odnosno pojave sekundarne rekristalizacije. Uzorci sa manjim sadržajem zlata u leguri na pokazuju znatno više vrednosti relativnog izduženja na nižim temperaturama

žarenja, u odnosu na leguru *PdAu7*. Kod legura *PdAu3* i *PdAu5* maksimalna vrednost relativnog izduženja zapaža se pri temperaturi žarenja od 750°C. Prikazanim rezultatima ispitivanja uzoraka (slika 2) došlo se do zaključka da se žarenjem na 750°C u trajanju od 15 minuta postižu maksimalne vrednosti relativnog izduženja, uz zadovoljavajuće vrednosti zatezne čvrstoće i tvrdoće kod svih uzoraka.

#### 4. ZAKLJUČAK

Sa prikazanih rezultata ispitivanja legura iz sistema *Pd - Au* uočava se da svi uzorci, nezavisno od sastojaja zlata u leguri, poseduju poboljšane vrednosti tvrdoće, zatezne čvrstoće i izduženja. Sagledavajući ekonomski i tehnološke parametre, od svih ispitivanih legura po svojim osobinama izdvajala se legura *PdAu5* koja poseduje najbolji odnos između ekonomskih i tehnoloških parametara procesa. Naime, ova legura poseduje zadovoljavajuće vrednosti tvrdoće i zatezne čvrstoće a pre svega, izduženja što je ključni faktor u primeni paladijumskih katalizatora u „hvatanju“ platinskih metala u procesu katalize na visokim temperaturama.

#### ZAHVALNOST

*Rezultati istraživanja prikazani u ovom radu su rezultat projekta tehnološkog razvoja TR 34029 „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visokotemperaturnim procesima katalize“, finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.*

#### LITERATURA

- [1] A. Ivanović, B. Trumić, S. Marjanović, B. Marjanović, N. Vuković, Proceedings of 44<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, October 1-2, Bor, Serbia, 2012., p.477-480.
- [2] B. Trumić, D. Stanković, Katalitička oksidacija amonijaka, IRM Bor, Bor, 2009.
- [3] A. Ivanović, B. Trumić, S. Vušović, S. Marjanović, D. Stanković, Proceedings of 46<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, October 1-4, Bor, Serbia, 2014., p.232-235.
- [4] A. Ivanović, B. Trumić, N. Vuković, S. Marjanović, B. Marjanović, Journals of Optoelectronics and Advanced Materials, 16(7-8) (2014) 925 – 932.

- 
- [5] A. Ivanović, B. Trumić, V. Krstić, S. Ivanov, S. Marjanović, S. Dimitrijević, V. Marjanović, Poboljšanje mehaničkih svojstava legure sastava PdNi5 optimizacijom termomehaničkog režima prerade, Tehničko rešenje TR 34029, Institut za rудarstvo i metalurgiju Bor, 2014.
  - [6] H. Šuman, Metalografija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1989. (prevod sa nemačkog jezika 9. izdanja 1975.).

## **BAKAR 40 (2015) 2 COPPER**

---

UDK: 662.98:519.2(045)=163.41

STRUČNI RAD

*Oblast: Mašinstvo*

### **MATEMATIČKO MODELIRANJE TOPLOVODNOG GREJAČA MATHEMATICAL MODELING OF HOT WATER HEATER**

Stanko Stankov

Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, A. Medvedeva 14, Niš, Srbija,  
e-mail: stanko.stankov@elfak.ni.ac.rs

#### **Izvod**

*U radu se razmatra dinamika toplovodnih spiralnih grejača, koji su sastavni delovi termotehničkih uređaja (bojleri, toplovodni kotlovi, spiralni toplotni razmenjivači i dr.). Ovi elementi su u suštini s raspodeljenim parametrima, a njihova dinamika (nestacionarno stanje) se opisuje pomoću parcijalnih diferencijalnih jednačina. Određivanje dinamike je u osnovi modeliranja, analize i projektovanja pomenutih sistema. Osim određivanja dinamike prikazan je i jedan jednostavan način za nalaženje nepoznate dužine spiralnog grejača.*

*Ključne reči:* toplovodni spiralni grejač, dinamika, temperatura, dužina grejača

#### **Abstract**

*The paper considers the dynamics of the hot-water heater coil, which are integral parts of thermotechnical equipments (boilers, hot water boilers, spiral heat exchangers etc.). Basically, these elements have distributed parameters and their dynamics (non-steady state) is described by partial differential equations. Determination of dynamics is basic part of modeling, analysis and design of these systems. Besides determining the dynamics, this paper also shows an easy way to find unknown length of the spiral heater.*

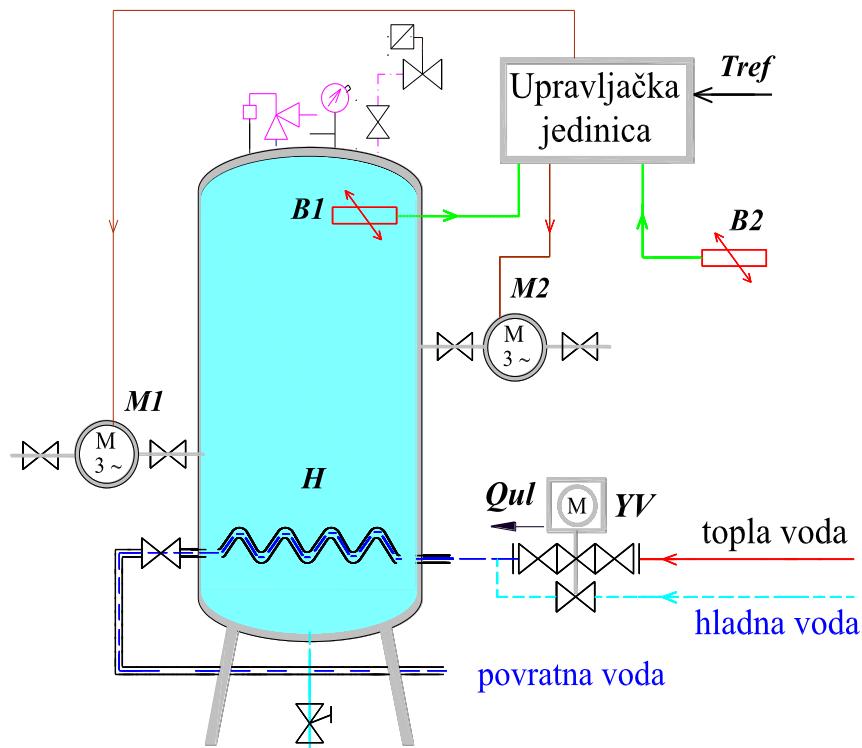
*Keywords:* hot-water heater, dynamics, temperature, length of the heater

### **1. UVOD**

Voda koja se zagрева у неком котлу струји кроз спирални топловодни грејач. Овом вodom се загрева fluid у резервоару (то може бити нпр. санитарна вода, лако лоž уље – нафта, теšко лоž уље – мазут, нека течна маса у прехрамбеној индустрији, неки раствор у хемијској индустрији и др.), што говори о разпространености оваквог начина загревања.

Na slici 1 je prikazan rezervoar u kome se nalazi fluid. Potrebno je održavati zadatu temperaturu fluida. Održavanje temperature fluida vrši se pomoću spiralnog grejača ( $H$ ) kroz koga struji topla voda, koja se priprema u kotlarnici. Temperatura fluida se meri senzorom temperature ( $B1$ ), a podatak o vrednosti spoljne temperature dobija se sa drugog senzora ( $B2$ ). Na osnovu zadate temperature  $T_{ref}$  i podataka o izmerenim vrednostima temperatura, upravljačka jedinica reguliše rad trokrakog elektromotornog ventila  $YV$ , koji mešanjem tople i hladne vode omogućava odgovarajuće zagrevanje fluida.

Pumpa  $M1$  odvodi zagrejanu fluid u proces, a pumpom  $M2$  se puni fluidom rezervoar do određenog nivoa. Temperatura vode u toplovodnom grejaču menja se kako u vremenu (koordinata  $t$ ) tako i duž same cevi grejača (koordinata  $x$ ), tako da se njegova dinamika opisuje parcijalnom diferencijalnom jednačinom [1, 2, 3].



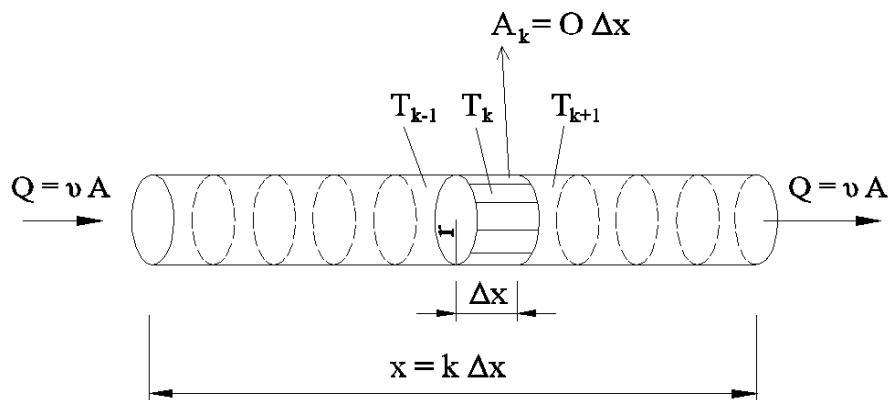
Sl. 1. Šema rezervoara koji se zagreva pomoću toplovodnog grejača

Na slici 2 prikazana je cev kao projekcija ovog toplovodnog grejača kroz koga strui voda. Ova projekcija je cilindar čiji su parametri:

- poluprečnik poprečnog preseka  $r$ ,
- obim osnove  $O = 2\pi r$  i
- površina poprečnog preseka cevi  $A = \pi r^2$ .

U cilju određivanja dinamike cilindar je podeljen na  $k$  elementarnih cilindara (teorijski  $k \rightarrow \infty$ ) visine  $\Delta x$ , gde je površina  $k$ -tog cilindra:

$$A_k = 2\pi\Delta x + 2\pi r^2 = 2\pi r(\Delta x + r) = O(\Delta x + r).$$



**Sl. 2.** Zavisnost temperature vode u toplovodnom grejaču od vremena  $t$  i koordinate  $x$

Oznake na slici 2:

- $x$  - dužina cevi, pri čemu je  $x = k\Delta x$ ,
- $A_l$  - površina cevi,
- $T_k$  - temperatura vode  $k$ -tog cilindra,
- $T_{k-1}$  - temperatura vode  $k-1$ -og cilindra,
- $T_{k+1}$  - temperatura vode  $k+1$ -og cilindra,
- $v$  - brzina strujanja tople vode kroz grejač,
- $Q$  - protok.

Na osnovu slike 2 može se pisati jednačina toplotnog bilansa:

$$\rho c A \Delta x \frac{dT_k}{dt} = Q \rho c T_{k-1} - Q \rho c T_k - h O \Delta x (T_k - T_f) \quad (1)$$

gde je:

- $\rho$  - specifična gustina vode,
- $h$  - koeficijent prelaza toplote cevi,
- $T_f$  - temperatura fluida u rezervoaru.

Sređivanjem se dobija:

$$\rho c A \frac{dT_k}{dt} = -Q \rho c \frac{T_k - T_{k-1}}{\Delta x} - h O (T_k - T_f). \quad (2)$$

Prelaskom na parcijalni izvod imamo:

$$\rho c A \frac{\partial T_k}{\partial t} = -Q \rho c \frac{\partial T_k}{\partial x} - h O [T_k - T_f]. \quad (3)$$

Budući da je  $Q = Av$ , jednačina (3) postaje

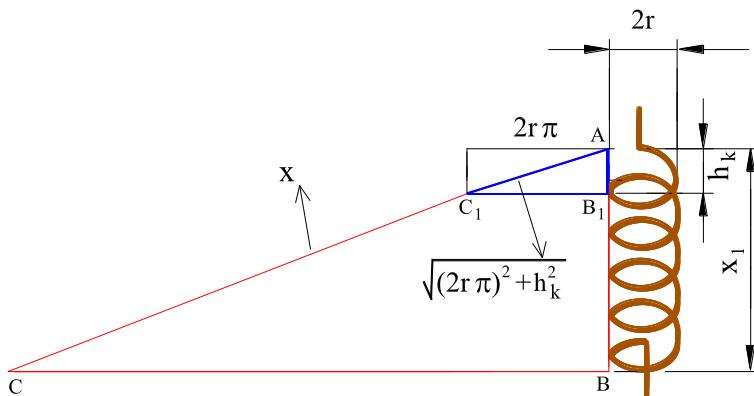
$$\rho c A \frac{\partial T_k}{\partial t} = -\rho c A v \frac{\partial T_k}{\partial x} - h O [T_k - T_f] \quad (4)$$

i konačno se dobija PDJ, koja opisuje toplotni bilans toplovodnog grejača:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + v \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = -\frac{h O}{\rho c A} [T(x,t) - T_f]. \quad (5)$$

U nastavku je dat postupak za određivanje dužine već ugrađenog toplovodnog grejača, ukoliko ista nije poznata (slika 3). Dužina cevi  $x$  (slika 2 na kojoj je prikazan toplovodni grejač pre formiranja spirale) može se odrediti na osnovu dostupnih merenja veličina:

- $x_1$  – dužina spirale grejača,
- $h_k$  – širina jednog zavojka i
- $r$  – poluprečnik zavojka, saglasno.



**Sl. 3.** Određivanje dužine toplovodnog grejača

Uočimo, posmatrajući sliku 3, sledeće jednakosti:

$AC_1 = 2\pi r$ , tj. hipotenuza  $AC_1$  trougla  $\triangle AB_1C_1$  jednaka je obimu jednog zavojka u toplovodnom grejaču,

$AB_1 = h_k$ , tj. kateta  $AB_1$  istog trougla jednaka je širini navojka toplovodnog grejača.

Sa slike 3. se može još uočiti sličnost trouglova  $\triangle ABC$  i  $\triangle AB_1C_1$ . Na osnovu sličnosti trouglova važi:

$$\frac{h_k}{\sqrt{(2\pi r)^2 + h_k^2}} = \frac{x_1}{x} \quad (6)$$

gde je  $x_1$  dužina toplovodnog grejača (spirale), a  $x = k\Delta x$  dužina razvijene spirale grejača, tako da se dobija:

$$x = \frac{x_1 \sqrt{(2\pi r)^2 + h_k^2}}{h_k} \quad (7)$$

Dakle, dužina spiralnog grejača jednaka je hipotenuzi  $\triangle ABC_1$ .

#### 4. ZAKLJUČAK

Toplovodni spiralni grejači su sastavni elementi kako klasičnih sistema za pripremu tople vode tako i solarnih. Poznavanje dinamike ovih grejača je od značaja za modeliranje i projektovanje pomenutih sistema. Predložen je jednostavan praktičan geometrijski postupak za određivanje dužine toplovodnog

---

grejača. Ovaj način se može primeniti i za određivanje dužine raznih drugih spiralnih elemenata.

## LITERATURA

- [1] B. Danković, Predavanja iz predmeta Upravljanje procesima, Elektronski fakultet, Niš, 2006.
- [2] B. Danković, Predavanja iz predmeta Identifikacija procesa, Elektronski fakultet, Niš, 2007.
- [3] D. Debeljković, A. Sićović, V. Mulić, G. Simeunović "Dinamika procesa sa raspodeljenim parametrima – Dinamika kotlovnih isparivača", Mašinski fakultet, Beograd, 2006.

## **BAKAR 40 (2015) 2 COPPER**

---

UDK: 681.51:621.313.13:621.93(045)=163.41

### **PREGLEDNI RAD**

*Oblast: Elektrotehnika*

# **AUTOMATSKO UPRAVLJANJE LETEĆOM TESTEROM UVOĐENJEM JEDNOSMERNOG MOTORA I MIKRORAČUNARA**

## **AUTOMATIC CONTROL FOR THE CUTOFF SYSTEM OF D.C. MOTOR AND MICROCOMPUTER**

Miroslav S. Milićević<sup>1</sup>, Tatjana M. Stojanović<sup>1</sup>, Vladimir Stanković<sup>1</sup>,  
Valentina M. Nejković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bul. Nemanjića 33/39, 18000 Niš, e-mail: lavmiro@eunet.rs,

<sup>2</sup>Elektronski fakultet u Nišu

### **Izvod**

*U radu se projektuje sistem za automatsko upravljanje letećom testerom kod odsecanja čeličnih cevi u pokretu. Za glavni pogon se uvodi jednosmerni motor, reduktor, zupčanik i zupčasta letva koja je kruto povezana sa testerom. Regulacija brzine se izvodi trofaznim tiristorskim regulatorom koji napaja jednosmerni motor. Za automatizaciju procesa projektuje se mikroračunar. Zadatak novoprojektovanog sistema je povećanje tačnosti odsecanja i podizanje nivoa automatizacije.*

**Ključne reči:** računar, brzina, odsecanje, jednosmerni motor, regulator, zupčanik, reduktor

### **Abstract**

*This paper presents the designed system for automatic control the cutoff device for moving pipe. For the main drive, there is introduced the d.c. motor, reductor, gear and gear lathe rigidly connected with cutoff device. The speed is regulated by the three phase thyristor regulator that supplies d.c. motor. A microcomputer is designed for the process automation. The task of the newly designed system is the increased accuracy of cutting and increasing the automation level.*

**Keywords:** computer, speed, cutting, d.c. motor, regulator, gear, reductor

### **1. UVOD**

Izrada čeličnih cevi se obavlja na tehnološkim linijama za proizvodnju cevi. Postupak izrade započinje tako što se čelična traka oblikuje valjcima za formiranje. Iza formiranja profili se uzdužno zavaruju generatorom. Zavarivanje je induktivno, a generator osciluje na radiofrekvencijama. Posle zavarivanja profili se kreću preko prelaznog sloja gde se var normalizuje. Na sekciji za kalibraciju se vrši dodatno oblikovanje profila valjcima za kalibriranje. Proizvodnja profila je kontinualna a

---

pogon je izведен preko jednosmernih motora gde se regulacija brzine obavlja tiristorskim regulatorima brzine.

Proizvodnja profila se završava odsecajom u pokretu, na unapred odabranu dužinu, koja se realizuje testerom za odsecanje. Postojeci sistem za odsecanje u pokretu se sastoji od elektronskog upravljanja, hidrauličkih komponenti i potrebne mehaničke opreme. Odsecanje se obavlja tako što se rezni alat kruto povezan sa hidrauličnim cilindrom, čijom se translacijom upravlja promenom protoka fluida što ima za posledicu različite brzine. Sam trenutak odsecanja nastaje kada se generiše signal ventilu za aktiviranje hidrauličkog cilindra za odsecanje.

Rad sistema za odsecanje u pokretu se odlikuje posedovanjem radnog ciklusa. Radni ciklus se sastoji od ubrzavanja, sinhronizacije sa brzinom proizvoda, odsecanja i vraćanja reznog alata u početni mirni položaj, odakle startuje nov radni ciklus nailaskom potrebne komande. Pri samom odsecanju potrebno je da se sinhronišu brzine testere i profila, kada se ima rez pod pravim uglom. Tačnost dužina odsečenih profila zavisi od vremena preuranjenja polaska. Ovo vreme je takvo, da se generiše komanda za polazak pre anuliranja brojača, da bi se u trenutku sinhronizacije brzina, rezni alat našao upravo iznad teorijske tačke za odsecanje.

Odsecanje profila u pokretu je razrađivano u [1-5]. Cilj je bio povećati kvalitet odsecanja gde dolaze ugao odsecanja i izabrana dužina za odsecanje. Razvojem ovakvih sistema težilo se povećanju produktivnosti proizvodnje profila. Na postojećem sistemu za odsecanje primećeni su sledeći nedostaci: netačnost kola za preuranjeni polazak, nelinearnost frekventno naponskog konvertora i rad sistema u otvorenoj povratnoj sprezi.

Za upravljanje translacijom reznog alata su instalirani servo ventil i servo pumpa promenljivog protoka. Često puta, zbog problema nečistoće fluida, dolazilo je do zastoja i smanjenja produktivnosti. Problem temperaturno različitih režima se nepovoljno odražavao na rad sistema. Zbog navedenih nedostataka, koji su potvrđeni u praksi na sistemu, dolazilo je do većih zastoja u proizvodnji a dužine i ugao odsecanja, često puta, nisu bili u okviru dozvoljenih tolerancija.

Iz napred navedenih razloga prišlo se projektovanju novog sistema automatskog upravljanja, koristeći iskustva iz [1-35], koji će imati za cilj da poboljša rad i poveća produktivnost tehnoloških linija. Umesto postojeće elektronike projektuje se mikroračunar. Servo ventil, servo pumpa i hidraulički cilindar, za translaciju, se zamjenjuje jednosmernim motorom sa odvojenom pobudom. Regulacija brzine jednosmernog motora se izvodi trofaznim punoupravlјivim tiristorskim regulatorom. Zbog promene smera uvodi se dvostruki, antiparalelno spojen, tiristorski regulator. Osovina motora se spaja reduktorom čiji izlaz ide na zupčanik koji pokreće zupčastu letvu, a za koju je kruto povezan sistem za odsecanje. Merenjem brzine motora omogućava se uvođenje povratne sprega, što sve ima za zadatak da se adaptivno upravlja

brzinom motora u odnosu na brzinu proizvoda. Cilj novoprojektovanog sistema je da poveća tačnost i produktivnost rada celog sistema za odsecanje u pokretu.

## 2. OPIS NOVOPROJEKTOVANOG SISTEMA

Zbog poboljšanja odsecanja u pokretu, na tehnološkim linijama za proizvodnju čeličnih profila, uvodi se nov sistem automatskog upravljanja dat na slici 1. Za pogon rezognog alata uvodi se zupčasta letva, zupčanik, reduktor i jednosmerni motor.

Zupčasta letva je kruto vezana za rezni alat, tako da zajedno transliraju u smeru napred ili nazad. Jednosmerni motor se napaja iz antiparalelenog puno-upravlјivog trofaznog tiristorskog regulatora brzine. Pobuda motora je konstantna, čime se poseduje konstantni moment.

Položaj rezognog alata se indicira graničnim beskontaktnim prekidačima  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  i  $D_4$ . Brzina rezognog alata je u direktnoj сразмерности sa brzinom motora, i ona se meri tahogeneratorom. Brzina proizvoda, koji se odseca, meri se optičkim generatorom impulsa. Dužina proizvoda se meri brojanjem impulsa optičkog generatora impulsa.

Za automatsko upravljanje odsecanjem uvodi se mikroračunar. Mikroračunar se spreže sa procesom preko I/O jedinica, D/A i A/D konvertora. Biranje željene dužine proizvoda za odsecanje se obavlja biračima koji su locirani na pultu. Trenutna dužina se pokazuje na displeju za pokazivanje dužine. Postupak je automatizovan tako da se algoritam izvršava automatski.

Mikroračunar očitava postavljenu dužinu za odsecanje, meri dužinu i brzinu proizvoda i programski izdaje komande izvršnim organima. Sinhronizacija brzine rezognog alata i proizvoda se postiže merenjem brzine motora i upoređivanjem sa brzinom proizvoda generiše se potrebno upravljanje tiristorskog regulatora brzine.

Radni ciklus započinje ubrzavanjem do referentne vrednosti, zatim se obavlja odsecanje, zaustavljanje i vraćanje rezognog alata na početnu poziciju. Povratna brzina se može izabrati na potenciometru, kao i minimalna čime se ostvaruje potreban pritisak za držanje na odbojниke.

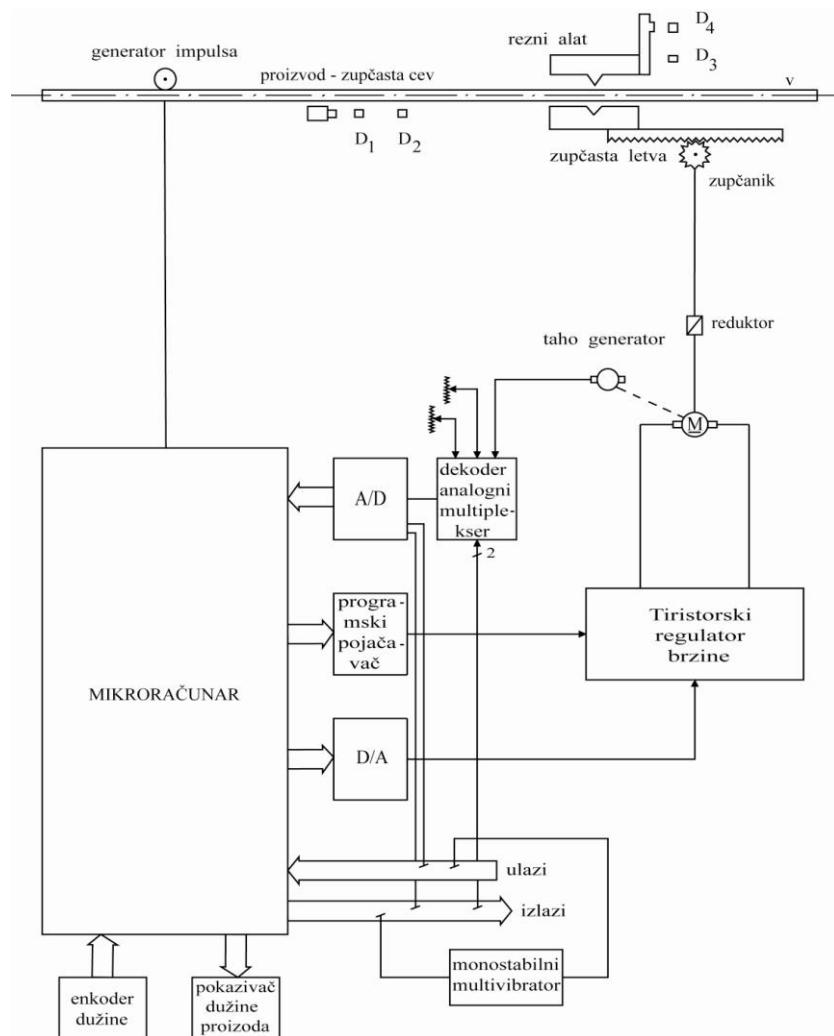
Za pogon ćemo izabrati jednosmerni motor tip SEVER - OIM 250 m-ls čije su karakteristike:

- nominalni napon  $U_n = 400 \text{ V}$ ,
  - nominalna snaga  $P_n = 80 \text{ kW}$ ,
  - nominalna struja  $T_n = 217 \text{ A}$ ,
  - napon pobude  $U_p = 200 \text{ V}$ ,
  - struja pobude  $I_p = 2,8 \text{ A}$ ,
  - nominalna brzina  $n_n = 1560 \text{ o/m}$ ,
- (1.1)

- otpornost rotora  $R_a = 0,11 \Omega$ ,
- induktivnost rotora  $L_a = 2,7 \text{ mH}$ ,
- moment inercije  $J_m = 1,15 \text{ kgm}^2$ .

Za redukciju brzine izabraćemo reduktor tip SEVER - Z82, čije su karakteristike:

- prenosni odnos  $i = 12,39$ ,
  - moment  $M = 4200 \text{ Nm}$
  - moment inercije  $J_r = 0,16 \text{ kgm}^2$ .
- (1.2)



**Sl. 1.** Blok šema novoprojektovanog sistema

Ako se izabere maksimalna brzina reznog alata, tada prem maksimalnom broju obrtaja, ima se za poluprečnik zupčanika:

$$r = 13,27 \text{ cm.} \quad (1.3)$$

Neka je masa reznog alata 2500 kg, tada se dobija za moment inercije tereta:

$$J_t = 43,7 \text{ kgm}^2 \quad (1.4)$$

Svođenjem momenta inercije tereta dobija se:

$$J_o = 0,2846 \text{ kgm}^2. \quad (1.5)$$

Posle sračunavanja za otporni moment tereta dobija se:

$$M = 70,88 \text{ Nm.} \quad (1.6)$$

Smenom poznatih dobija se vrednost momenta motora:

$$M_m = 489,74 \text{ Nm.} \quad (1.7)$$

Što se momenta tiče izabrani motor odgovara, a u procesu radiće sa momentom ubrzanja:

$$M_u = 418,86 \text{ Nm.} \quad (1.8)$$

Ukupni moment inercije jednak je zbiru svedenog momenta inercije tereta na osovinu motora, momenta inercije motora i reduktora, čija je ukupna vrednost:

$$J = 1,56 \text{ kgm}^2. \quad (1.9)$$

Da bi odredili prenosnu funkciju jednosmernog motora, potrebno je izračunati konstante motora. Električna konstanta je:

$$T_a = \frac{L_a}{R_a} = \frac{2,7 \cdot 10^{-3} \text{ H}}{0,11 \Omega} = 24,54 \text{ ms.} \quad (1.10)$$

Na osnovu poznatih relacija dobijaju se konstante:

$$k_e = 2,3 \frac{\text{V rad}}{\text{s}} i \quad (1.11)$$

$$k_m = 2,26 \frac{\text{Nm}}{\text{A}}. \quad (1.12)$$

Za mehaničku vremensku konstantu ima se:

$$T_m = \frac{JR_a}{k_e k_m} = \frac{1.56 \cdot 0.11}{2.3 \cdot 2.26} = 33,05 \text{ ms.} \quad (1.13)$$

Kod jednosmernog motora, pri ubrzavanju sa teretom, ograničavajući faktor je struja rotora. Poznata je relacija za struju:

$$I_r = U_r \frac{sT_m}{R_a(s^2 T_a T_m + sT_m + 1)} + \frac{M_t}{k_m} \frac{1}{s^2 T_a T_m + sT_m + 1}, \quad (1.14)$$

gde su:  $I_r$  struja rotora,  $U_r$  napon rotora a  $M_t$  moment opterećenja.

Ako se napon  $U_r$  menja po zakonu, kao na slici 2, tada struja ima oblik:

$$i_r = [200.3(u(t)-u(t-0.6))+31.4] \cdot [1 - 1.227e^{-20.37t} \sin(28.6t+0.95)], \quad (1.15)$$

čiji grafik je prikazan na slici 2.

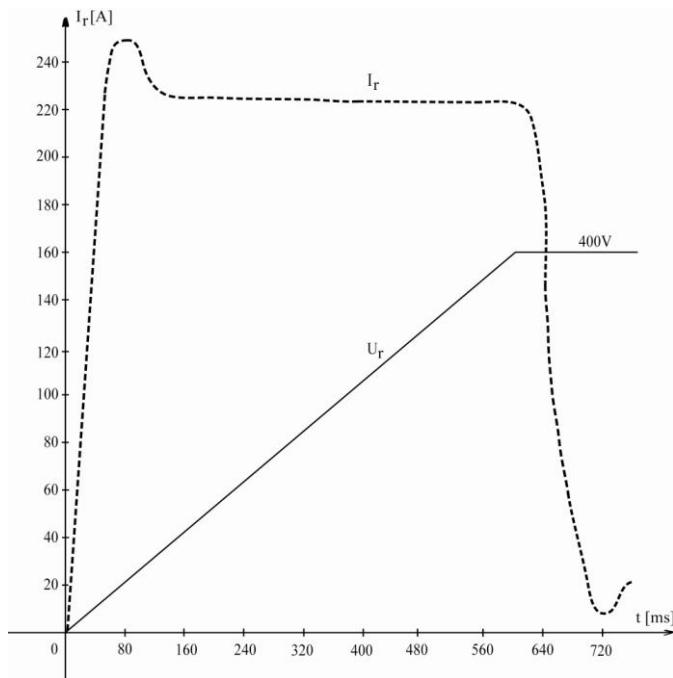
Sa slike 2. zaključujemo da struja rotora dostiže vrednosti veće od maksimalne, što ukazuje da se mora raditi sa strujnim ograničenjem. Rad sa strujnim ograničenjem dovodi do toga da je brzina motora linearna u vremenu što se pokazuje relacijom:

$$n = \frac{30M_u}{\pi J} \cdot t. \quad (1.16)$$

Iz relacije se može izračunati vreme zaleta motora do nominalne brzine, i ono za naš slučaj iznosi:

$$t_Z = 665 \text{ ms.} \quad (1.17)$$

Budući da je vreme zaleta manje od odziva, kada se koristi hidraulički servo sistem, to zaključujemo da izabrani jednosmerni motor odgovara za pogon rezognog alata. Za strujno ograničenje se biraju vrednosti proporcionalne brzini proizvoda, tako da se za isto vreme sinhronišu brzine rezognog alata i proizvoda. Na ovaj način se dobijaju vrednosti preuranjenja kao linearne zavisnosti brzine, što nije slučaj sa prvobitnim rešenje.



Sl. 2. Grafik struje rotora

### 3. PROJEKTOVANJE MIKRORĀČUNARA

Da bi se automatizovao sistem odsecanja profila u pokretu potrebno je projektovati mikroračunar. Novoprojektovani sistem sa mikroračunaram je prikazan na slici 1. Koristeći ulazne podatke mikroračunar programski generiše komandne signale vodeći proces odsecanja automatski.

Rad sistema je opisan algoritmom sa slike 3. Na početku se obavlja inicijalizacija sistema. Zatim se očitava zadata dužina proizvoda za odsecanje. Za jedan vremenski interval, određen trajanjem kvazistabilnog perioda multi-vibratora, broje se impulsi optičkog generatora impulsa čiji rezultat predstavlja brzinu proizvoda. Dužina se meri brojanjem impulsa za šta se koristi sistem prekida.

Koristeći se podatkom o brzini, izračunava se strujno ograničenje i vreme preuranjenja. Onda se ispituje da li je došlo do koincidencija sa preurnjenjem, i ako jeste izlazi se iz petlje izbacivanjem izlaza za strujni limit. Nakon ovog koraka uvećava se izlazno upravljanje za prvi kvant. Algoritam se nastavlja slanjem izlaza za analogni multiplekser i za iniciranje konverzije A/D

---

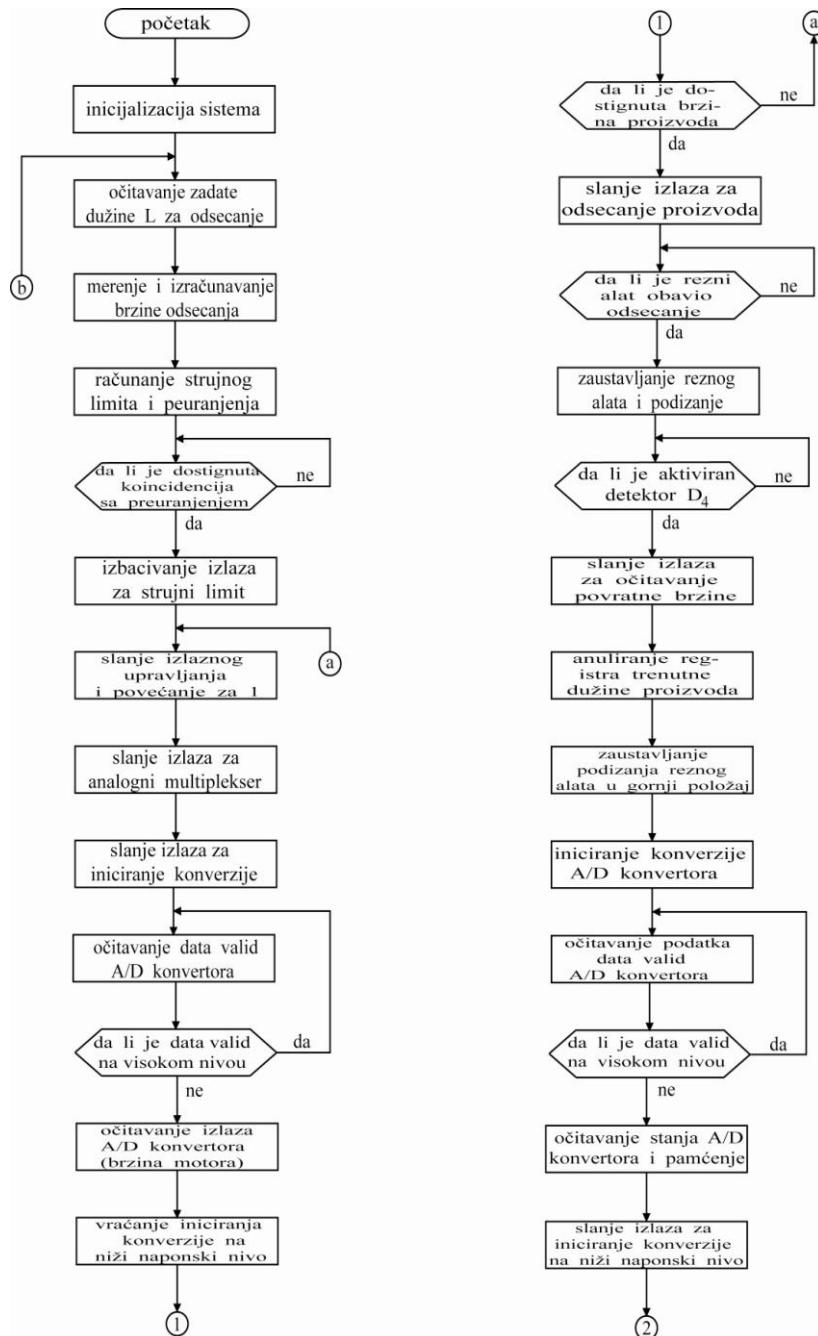
konvertora. Ispitivanjem stanja A/D konvertora, ako je data valid na visokom nivou, ostaje se u petlji, inače se očitava izlaz. Izlaz A/D konvertora predstavlja brzinu motora. Onda se ispituje da li je dostignuta brzina proizvoda, i ako nije ostaje se u petlji, inače algoritam se nastavlja. Sledeći programski korak je slanje izlaza za odsecanje proizvoda, i kada je završeno odsecanje alat se podiže u gornji položaj. Podizanje u gornji položaj prestaje onda kada je aktiviran detektor  $D_4$ .

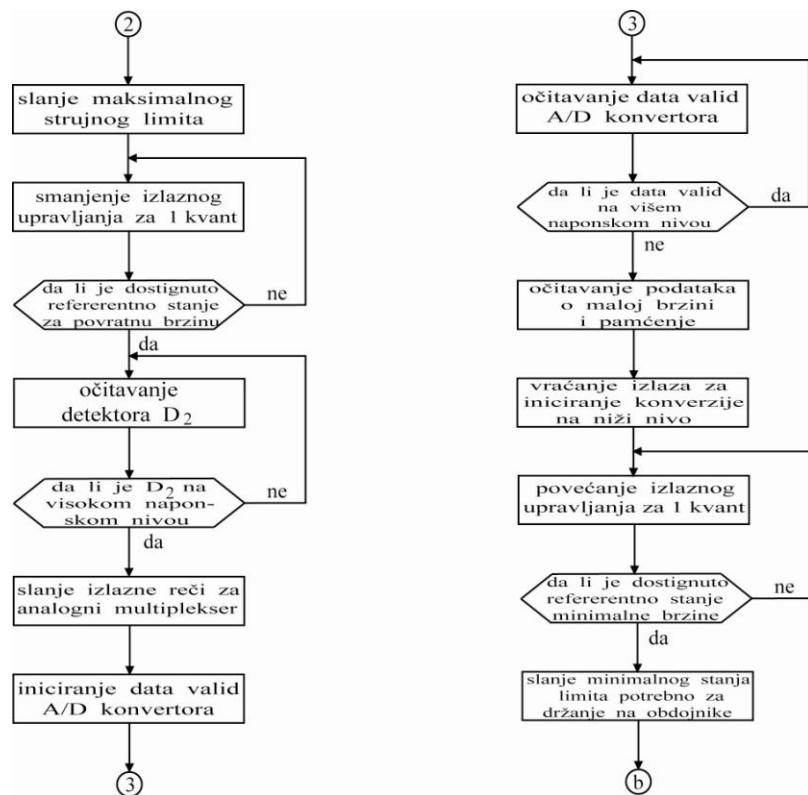
Po izvršenom odsecanju anulira se registar trenutne dužine proizvoda i šalje se izlaz za očitavanje povratne brzine. Povratna brzina se dobija iniciranjem konverzije A/D konvertora, i po zadovoljenju uslova za očitavanje, očitavanjem izlaza konvertora. Posle ovog očitavanja šalje se maksimalan izlaz za strujno ograničenje.

Izlazno upravljanje se smanjuje za jedan kvant sve dotle dok se ne dostigne referentna vrednost za povratnu brzinu. Zatim se ispituje da li je aktiviran detektor  $D_2$  za usporenje pri povratku rezognog alata nazad. Kada je isti aktiviran, izlazi se iz petlje slanjem izlazne reči za analogni multiplekser. Kada je inicirana konverzija, po ispunjenju uslova, očitava se podatak o maloj brzini. Pošto je očitan podatak o maloj brzini, povećava se izlazno upravljanje za jedan kvant sve do dostizanja referentne vrednosti. Onda se šalje minimalan strujni limit potreban za držanje na odbojниke, a algoritam se vraća na početak ponovnim očitavanjem dužine proizvoda za odsecanje.

Izlazi I/O#1 jedinice (A, B) se vode na displej gde se pokazuje trenutna dužina proizvoda a (C) je ulaz od A/D konvertora. Koristi se jedan A/D konvertor, gde se konvertuju podaci o brzini motora, povratnoj i minimalnoj brzini, što je omogućeno primenom dekodera i analognog multipleksera. Dekoder se koristi zbog korišćenja dva ulaza, a potrebno je imati bar tri ulaza za uključenje analognog multipleksera preko koga idu analogni podaci za konvertovanje u A/D konvertoru.

Izlazi iz enkodera dužine su priključeni na ulaz (A, B) izlazno jedinice I/O#2. Izlaz (C) pomenute jedinice se vodi na programirajući pojačavač, čiji izlaz predstavlja strujno ograničenje za tiristorski regulator brzine. Pri većim brzinama proizvoda izlazi programirajućeg pojačavača su veći, tako da se motor, a s njim i rezni alat, ubrzavaju većim ubrzanjem. Idući ka manjim brzinama, smanjuje se ovo ubrzanje, tako da se sinhronizacija brzine postiže za isto vreme. Pređeni put rezognog alata, a s njim i preuranjenje polaska, su linearne zavisnosti u funkciji promene brzine proizvoda koji se odseca. Kod prvobitnog instaliranog sistema ove zavisnosti su bile nelinearne, što je otežavalo njihovo tačno izračunavanje, a kasnije i praktično izvođenje.





Sl. 3. Algoritam rada sistema mikroračunara

D/A konvertor se napaja iz (A) od ulazno izlazne jedinice I/O#3, čiji izlaz predstavlja upravljanje za tiristorski regulator brzine. Ostali ulazi u mikroračunar kao što su podaci sa graničnih prekidača, A/D konvertora i monostabilnog multivibratora su predstavljeni ulazom (B) pomenute jedinice. Izlaz (C) ove jedinice, predstavlja izlaznu reč gde su izlazi predstavljeni izlazom za iniciranje konverzije A/D konvertora, monostabilnog multivibratora i za generisanje posebnih komandi pri odsecanju proizvoda.

Sistem prekida se organizuje počev od adrese 0000H, i on ima rezervisani memoriju sve do adrese 003FH. Potprogram MNOZ, za množenje dva jednobajtna broja sa rezultatom od dva byte-a, smešten je počev od adrese 0040H. Za pretvaranje brojeva iz BCD koda u binarni sastavljen je potprogram PRETV, i on je smešten počev od adrese 0080H. Glavni program je smešten sa početkom adrese 0000H. EPROM memorija zauzima adrese od 0000H - 07FFH. RAM memorija ima adrese od 0800H - 08FFH, tako da je stek smešten počev od najveće adrese.

Ulazno izlazne jedinice imaju sledeće adrese:

PORT1 - 0000H  
PORT2 - 0001H  
PORT3 - 0002H  
PORT4 - 1000H  
PORT5 - 1001H  
PORT6 - 1002H  
PORT7 - 1800H  
PORT8 - 1801H i  
PORT9 - 1802H.

Na osnovu instrukcionih dijagrama tokova urađeni su potprogrami i glavni program.

Na osnovu dinamičke analize dolazi se do zaključka, da izabrana konfiguracija sistema sa mikroračunarem odgovara svojoj nameni.

#### 4. ZAKLJUČAK

U radu se projektuje sistem za automatsko upravljanje odsecanjem profila u pokretu. Predlaže se uvođenje jednosmernog motora i mikroračunara koji će ovaj proces voditi automatski.

Na početku rada se opisuje tehnološki postupak za izradu čeličnih profila. Posebna pažnja se obraća odsecanju profila u pokretu. Analiziraju se nedostaci prvobitno instaliranog sistema kroz davanje opisa radnog ciklusa. Korišćenjem iskustva dolazi se do zaključka da treba projektovati nov sistem čiji bi zadatak bio da se poveća tačnost i pouzdanost rada sistema za odsecanje.

Za pogon leteće testere, a prema potrebama procesa, usvaja se jednosmerni motor sa odvojenom pobudom, reduktor, zupčanik i zupčasta letva. Na osnovu konkretnih podataka analizira se strujni režim rada motora pri zaletanju. Dolazi se do zaključka, da pri ubrzavanju tereta, motor mora raditi u režimu sa strujnim ograničenjem. Zbog režima sa strujnim ograničenjem, brzina motora je linearna funkcija po vremenu. Odavde proizilazi da je preuranjenje polaska linearna funkcija koja se na jednostavan način određuje a što nije slučaj sa ranijim rešenjima.

Radi automatizacije odsecanja na letećoj testeri, projektuje se mikroračunar koji se povezuje sa procesom preko A/D, D/A konvertora i ulazno izlaznih jedinica. Za regulaciju brzine, pored mikroračunara, uvodi se i tiristorski regulator brzine. Brzina motora se očitava i uvodi u računar, a na osnovu usvojene brzine proizvoda, generiše se upravljanje sa tendencijom da leteća testera se sinhroniše sa brzinom profila koji se odseca.

---

Za usvojenu konfiguraciju hardware-a mikroračunara, realizovan je software programima napisanim u simboličkom jeziku.

Zadatak novopredloženog sistema je da se leteća testera adaptivno upravlja u odnosu na brzinu proizvoda. Sistem ima te odlike da će se znatno povećati tačnost odsecanja proizvoda i produktivnost pri proizvodnji. Pored ovih performansi, može se reći da se podiže nivo automatizacije na tehnološkim linijama za proizvodnju čeličnih profila.

## LITERATURA

- [1] Davis R. Maurice G., Electronically controlled pumps, National Conference on Fluid Power, v.XVIII, Chicago, 1964
- [2] Nattel D. F., Cut to Length Devices, Measurement and Control, May 1964, London
- [3] Racine Vickers - Armstrongs, Electronically Controlled Axial Piston Pump, RVA Bulletin S 204
- [4] Vickers, Electro-Hydraulic Drives for Flying Cut-off Applications, vol. L792/42, Swindon
- [5] The Oilgear Company, Typical Die Accelerator System with Digital Control
- [6] Wester J. G., Software Design for Microprocessors, Texas Instruments, London
- [7] Lilen H., Du Microprocesseur au Microordinateur, Editions Radio, 1977
- [8] Lilen H., Programation des Microprocesseurs, Editions Radio, Paris, 1979
- [9] Intel 8080 Microcomputer Systems, User's Manual, 1975
- [10] Milićević M., Automatska regulacija snage generatora za induktivno zavarivanje pomoću mikroračunara, Automatika br.5-6, Zagreb, 1981
- [11] Milićević M., Adaptivno upravljanje odsecanjem metalnih profila u pokretu primenom mikroračunara, III Jugoslovensko savetovanje "Automatizacija u crnoj metalurgiji", Sarajevo, 1981
- [12] Milićević M., Automatizacija uredjaja za odsecanje profila u pokretu primenom mikroračunara, Automatika br.5-6, Zagreb, 1982
- [13] Wester J. G., Software Design For Microprocessors, Texas Instruments, 1989, London
- [14] Lilen H., 36 programmes pour vote micro-ordinateur, Editions, Paris, 1979
- [15] Souček B., Mikroprocesori i mikroračunala, Tehnička knjiga, Zagreb, 1978.

- [16] Besekerskij V. A., Teorija system avtomatičeskogo regulirovaniya, Nauka, Moskva, 1975
- [17] Seminarirs 1977, Le nouveau concept de famille microprocesseur, France, 1977
- [18] Lilen H., Guide mondial des microprocesseur, Editions Radio, Paris
- [19] The Memory and Microprocessor Data Book, Texas Instruments, London.
- [20] Analog ICs, Data Book, Siemens, München, 1981.
- [21] Design Examples of Semiconductor Circuits, Siemens, 1981.
- [22] Microcomputer SAB 8080 Programmierung, Siemens.
- [23] Wood P. (1981). Switching Power Converters, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [24] Rachid H.M. (1993). Power Electronics, Prentice-Hill, Englewood clifs, New Jersey.
- [25] Brodic T. (1990). Energetska elektronika, Svjetlost, Sarajevo, (in Serbian).
- [26] Senko, I. and Todorov, T. (1975). Devices od Power Electronics, Gabrovo, Bulgaria, (in Bulgarian).
- [27] Huijie, Yu., Byeong-Man, S., Jih-Sheng, L. (2002). Design of a Novel ZVT Soft- Switching Chopper, IEEE Trans. -Power Electronics, vol.17, p. 101-108.
- [28] Seong-Jeng, J. and Gyn-Hyeong, CH. (2001). A Zero-Voltage and Zero-Current Switching Full Bridge DC-DC Converter With Transformer Isolation, IEEE Trans. - Power Electronics, vol.16, p. 573-580.
- [29] Mu-Ping, Ch., Jan-Ku, Ch., Katsuaki, M., Masatoski, N., Koosuke, H. (2001). Surge Analysis of Induction Heating Power Supply With PLL', IEEE - Trans. - Power Electronics, vol.16, p. 702-709.
- [30] Milićević M., Milićević V. (2001). Optimizacija energetskih parametara i kvaliteta VF induktivnog zavarivanja čeličnih cevi, XI Međunarodni simpozijum - Energetska elektronika Ee-2001, Novi Sad, Serbia, (in Serbian).
- [31] Milićević M., Milićević V. (2003). Nova analitička izračunavanja kod projektovanja polumosnih i punomosnih invertora, XII Međunarodni simpozijum Energetska elektronika Ee-2003, Novi Sad, Serbia, (in Serbian).
- [32] Jeon S.J. and Cho G.H. (1999). Zero-voltage and Zero-current Switching Full Bridge DC\DC Converter for arc Welding Machines, Electron.Lett., vol.33, no.13, p.1043-1044.

- 
- [33] Barbosa L.R., Vieira J.B., Freitas Jr.L.C., Farias V.J. (2000). An Improved Boost PWM Soft-single-switched Converter with Low Voltage and Current Stresses, IEEE Appl. Power Electron. Cont., p.723-728.
  - [34] Chen M.P., Chen J.K., Murata K., Nakahara M., Harada K. (1999). The Surge Analysis of Induction Heating Power Supply with PLL, IEEE PEPS '99, p.303-308.
  - [35] Summers T., Beta R.E. (2002). Dead-time Issues in Predictive Current Control, Rec. IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, Pittsburgh, p.2086-2093.

## 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 objavljinju. Rad priložen za objavljinje treba da bude pripunjlen prema dole navedenom uputstvu da bi bio uključen u proceduru recenziranja. Neodgovarajuće pripunjeni rukopisi biće vraćeni autoru na doradu.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Navodenje 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](mailto:nti@irmbor.co.rs) ; [biserka.trumic@irmbor.co.rs](mailto: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](mailto:nti@irmbor.co.rs); [biserka.trumic@irmbor.co.rs](mailto:biserka.trumic@irmbor.co.rs)  
                                  Telephone: +381 30/454-260; +381 30/454-272

We are thankful for all authors on cooperation.

**SADRŽAJ**  
**CONTENS**

---

B. Pešovski, S. Milić, M. Radovanović, D. Simonović	
<b>AKTIVIRANE DIMENZIONO STABILNE ANODE U PROCESIMA ELEKTROLIZE</b>	
ACTIVATED DIMENSIONALLY STABLE ANODES IN THE ELECTROLYSIS PROCESS .....	1
D. Simonović, S. Petrović, V. Conić	
<b>KALIJUM FERAT (<math>K_2FeO_4</math>) – ZELENI OKSIDANS DOBIVANJE I OSOBINE</b>	
POTASSIUM FERRATE ( $K_2FeO_4$ ) – GREEN OXIDIZER MANUFACTURING AND PROPERTIES .....	11
D. Simonović, S. Dragulović, B. Pešovski	
<b>NAPREDAK U ISTRAŽIVANJU PRIMENE FERATA (VI)</b>	
RESEARCH PROGRES IN THE USE OF FERRATE (VI) .....	21
I. Nikolić, I. Jovanović, I. Mihajlović, I. Miljanović	
<b>ANALIZA PROIZVODNJE KONCENTRATA BAKRA SISTEMSKIM PRISTUPOM</b>	
ANALYSIS OF COPPER CONCENTRATE PRODUCTION BY SYSTEMIC APPROACH .....	33
D. Stanković, V. Conić, Z. Stanojević Šimšić	
<b>FIZIČKO - HEMIJSKE KARAKTERISTIKE POLIMETALIČNIH KONCENTRATA TENKA I BLAGOJEV KAMEN (BK)</b>	
PHYSICO - CHEMICAL CHARACTERISTICS OF POLYMETALLIC CONCENTRATES OF TENKA AND BLAGOJEV KAMEN (BK) .....	51
S. B. Dimitrijević, M. M. Rajčić-Vujasinović, B. Trumić, S. Dimitrijević	
<b>UPOREDNA KARAKTERIZACIJA DEKORATVNIH PREVLAKA ZLATA DOBIVENIH IZ KOMPLEKSA ZLATA NA BAZI MERKAPOTRIAZOLA</b>	
COMPARATIVE CHARACTERIZATION OF GOLD DECORATIVE COATINGS OBTAINED FROM THE GOLD COMPLEX BASED ON MERCAPTOTRIAZOLE .....	61
A. Ivanović, B. Trumić, S. Marjanović, D. Stanković, S. Dimitrijević	
<b>ISPITIVANJE STRUKTURNIH I MEHANIČKIH KARAKTERISTIKA NEKIH LEGURA SISTEMA Pd-Au</b>	
INVESTIGATION THE STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS OF Pd-Au SYSTEM .....	71

S. Stankov

**MATEMATIČKO MODELIRANJE TOPLOVODNOG GREJAČA**

MATHEMATICAL MODELING OF HOT WATER HEATER ..... 79

M. S. Milićević, T. M. Stojanović, V. Stanković, V. M. Nejković

**AUTOMATSKO UPRAVLJANJE LETEĆOM TESTEROM**

**UVODENJEM JEDNOSMERNOG MOTORA I MIKRORADAČUNARA**

AUTOMATIC CONTROL FOR THE CUTOFF SYSTEM OF D.C. MOTOR

AND MICROCOMPUTER ..... 85

---