

ТЕХНИЧКО РЕШЕЊЕ

**ДЕКОРАТИВНА ПОЗЛАТА ИЗ НЕЦИЈАНИДНОГ
ЕЛЕКТРОЛИТА НА БАЗИ ОРГАНСКОГ КОМПЛЕКСА ЗЛАТА
СА МЕРКАПТОРИАЗОЛОМ**

Бор, 2010.



НАЗИВ ЗАПИСА	ВРСТА : 0.	Ознака:
Захтев за валидацијом и верификацијом техничког решења	МАТ.ДОК.:	0.03/19420 0/10.04

Датум: 2010-05-05

У складу са Правилником о поступку и начину вредновања, и квантитативном исказивању научно-истраживачких резултата истраживача (Сл. Гласник РС 38/2008, ПРИЛОГ 2), обраћамо се Научном већу Института за рударство и металургију са молбом да покрене поступак за валидацију и верификацију техничког решења под називом :

Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом

Аутора:

Проф.Др. Властимир Трујић, дипл.инж.мет.
Силvana Димитријевић, дипл.инж.мет.
Сузана Драгуловић, дипл.инж.тех.
Др. Дејан Трифуновић, дипл.инж.мет.
Проф.Др. Мијана Рајчић-Вујасиновић, дипл.инж.мет.
Мирко Вукмировић, дипл.хем.

Техничко и развојно решење (М 83) је резултат експерименталног рада у оквиру пројекта МНТР 19036 "Развој нове нецијанидне технологије у тврдој и декоративној позлати".

За рецензенте предлажемо:

1. Др Звонко Станковић, редовни професор, Технички факултет Бор
2. Др Снежана Милић, доцент, Технички факултет Бор

Подносилац захтева

Силvana Димитријевић, дипл.инж.мет.

ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО И МЕТАЛУРГИЈУ БОР
Зелени булевар 35, п.ф.152
19210 Бор, Србија



MINING AND METALLURGY INSTITUTE BOR
35 Zeleni bulevar, POB 152
19210 Bor, Serbia

Тел: +381 (0) 30-432-299 *Фах: +381 (0) 30-435-175 * E-mail:institut@irmbor.co.rs

ПИБ : 100627146 * МБ : 07130279 *Жиро рачун: 150 – 453 - 40

ТЕХНИЧКО И РАЗВОЈНО РЕШЕЊЕ (М83)

ДЕКОРАТИВНА ПОЗЛАТА ИЗ НЕЦИЈАНИДНОГ ЕЛЕКТРОЛИТА НА
БАЗИ ОРГАНСКОГ КОМПЛЕКСА ЗЛАТА СА МЕРКАПТОРИАЗОЛОМ
БР. Т1/2010.

Подносилац захтева:
Властимир Трујић
Проф. Др. Властимир Трујић, дипл.инж.мет.

Бор, 2010.



ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО

И МЕТАЛУРГИЈУ БОР

НАУЧНО ВЕЋЕ

Број: XVI/8.19.

Од 10.06.2010.године

На основу Правилника о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача, прилог 2 (Сл.гласник РС бр.38/2008), Научно веће је на XVI-ој седници одржаној дана 10.06.2010. године донело:

ОДЛУКУ
*о покретању поступка за валидацијом и верификацијом
техничког решења и именовању рецензената*

I

На захтев Силване Димитријевић, вишег стручног сарадника Института за рударство и металургију у Бору, Научно веће је покренуло поступак за валидацијом и верификацијом техничког решења под називом „*Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом*“ и донело Одлуку о именовању следећих рецензената за давање мишљења о наведеном техничком решењу:

1. проф.др Звонимир Станковић, редовни професор Техничког факултета Бор
2. др Снежана Милић, доцент Техничког факултета Бор.

ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА

**Др Миленко Љубојев, дипл.инж.руд.
Научни саветник**





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

Датум: 2010-05-28

Група М80: „Техничка и развојна решења“**Категорија: „Нови технолошки поступак“****Резултат М83****1. Установа / Аутори решења:****Институт за рударство и металургију у Бору, Проф.Др. Властимир Трујић,****Технолошко металуршко факултет Београд****Проф.Др. Властимир Трујић, Силвана Димитријевић, Сузана Драголовић , Др. Дејан Трифуновић, Проф.Др. Мирјана Рајчић-Вујасиновић, Мирко Вукмировић****e-mail: silvana.dimitrijevic@irmbor.co.rs****2. Назив и евидентиони број пројекта са бројем активности, у коме је остварен резултат из категорије М83:****Пројекат МНТР 19036: „Развој нове нецијанидне технологије у тврдој и декоративној позлати “****3. Назив техничког решења –нови технолошки поступак:****"Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом "****4. Област на коју се техничко решење односи:**

Техничко решење припада области електрохемије, екологије и заштити животне средине.

5. Проблем који се техничким решењем решава:

Превлаке злата се помињу као прве галванске превлаке. Први извештаји о позлаћивању потичу из 1800. године, а први патент о издвајању злата објављен 1840. године имао је за предмет издвајање слоја злата на металима из раствора алкалних цијано-аурата уз помоћ електричне струје. Превлаке злата се највише примењују у јувелирству и електротехници. Од тада па до данас се у пракси за позлаћивање најчешће користе цијанидни и фероцијанидни раствори злата. Познато је да су ова једињења веома токсична а само формирање и одржавање истих је скupo и ризично за техничко особље. Трошкови третирања отпадних вода достижу 30 % од укупних улагања, што има за последицу повећање цене финальног производа.

Рад са овим једињењем је потпуно безопасан по техничко особље а његова највећа предност у односу на цијаниде је еколошка [1].



6. Станење решености тог проблема у свету:

Данас се у пракси за позлаћивање користе цијанидни и фероцијанидни раствори злата. Фабрика соли метала и галванских препарата која ради у оквиру Електролизе у Бору производи препарате за декоративну и тврду позлату и врши њихово испитивање. Ова једињења су веома токсична, а само формирање и одржавање цијанидних купатила је скupo и ризично по техничко особље. Управо из тог разлога се, нарочито у новије време тежи употреби електролита који не садрже цијаниде. Састав ових електролита углавном се базира на комплексу злата са неким органским једињењем. Њихова употреба, међутим још није нашла задовољавајућу индустријску примену због мале константе стабилности, што се манифестије распадањем комплекса и излучивањем елементарног злата из електролита. У овом раду испитиван је органски комплекс злата чија је основа меркаптотриазол и који се, за разлику од претходних комплекса, показао доволно стабилним у дужем временском интервалу. Због тога је било неопходно да се ураде детаљна истраживања у циљу изналажења оптималних услова за добијање квалитетне декоративне позлате из овог електролита и да се она упореди са квалитетом позлате која се добија из класичног електролита.

Злато се може исталожити: физичком депозицијом из паре и електрохемијским методама. Хемијски начин депозиције злата захтева редукциони агенс за редукцију златног комплекса. Златни цијанид је најчешће коришћен златни комплекс у електрохемијским купатилима за позлату. Основни недостаци употребе цијанидних комплекса су:

- Присуство цијанида у растворима, отпадним водама и атмосфери поставља питање екологије и заштите на раду (пре свега сигурности).
- Негативни редокс потенцијал отежава формулатију хемијског купатила.
- Ниска густина струје измене цијанидних комплекса лимитира брзину депозиције.

Често се користе купатила са високим pH да би се избегло нежељено издвајање HCN. Стога алкална златно цијанидна купатила садрже вишак цијанида у циљу одржавања константне концентрације цијанида. Овај вишак цијанида помера редокс потенцијал у још негативнију област, што захтева редукциони агенс са веома веома негативним редокс потенцијалом. Ове мање златног цијанида су мотивисале да се траже алтернативни златни комплекси.

Састав електролита за наношење декоративних превлака злата који не садрже цијаниде углавном базира на комплексу злата са неким органским једињењем. Употреба истих, међутим још увек није нашла задовољавајућу индустријску примену због мале константе стабилности, што се манифестије распадањем комплекса и издвајањем елементарног злата из електролита. У овом раду дат је литературни преглед следећих нецијанидних купатила:

- Сулфитна и аминосулфитна купатила
- Au(III) халогенидни комплекси
- Au(I) тиомалатни комплекси
- Au(I) тиосулфатни комплекси
- Au(I) тиосулфитни комплекси ,

као и резултати лабораторијских истраживања органског комплекса злата на бази меркаптотриазола [2].



Електротепозиција злата из нецијанидних купатила

Електротепозиција злата из сулфитних и амино сулфитних купатила

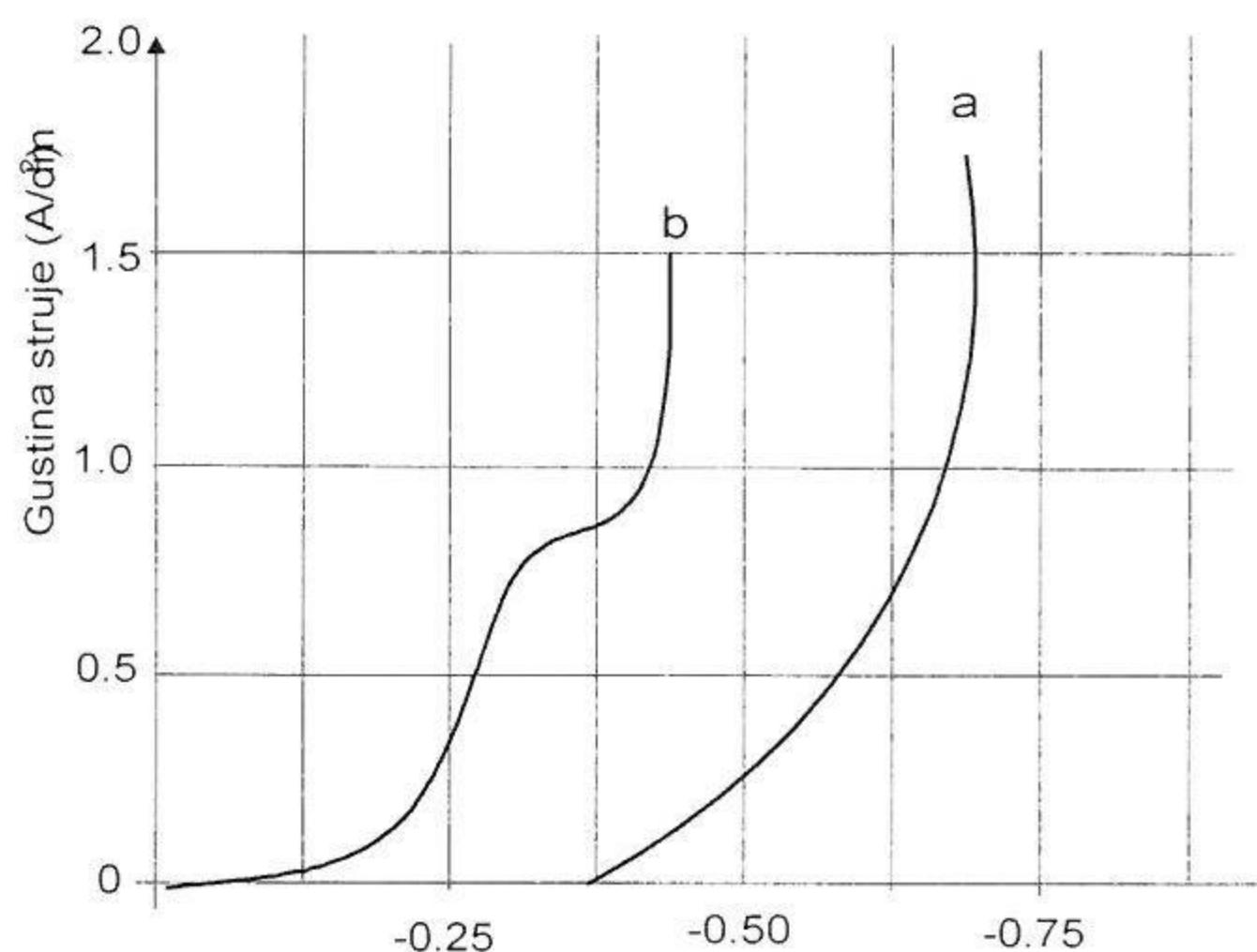
Мада је таложење злата из сулфитних купатила патентирано је још 1842. год. од стране Woolrich-a, све до 1962. год. се није примењивао.

Комплекси Au^+ и Au^{2+} у сулфитној средини су типа $\text{Au}(\text{SO}_3)_4^{5-}$. Мада је годинама покушавано, још увек не постоје једнозначни подаци о припреми комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ у чврстом стању. Oddo и Mingoia, су изоловали чист $\text{Na}_5[\text{Au}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. $\text{Au}(\text{III})$ комплекс овог типа је тамно жуте боје са црвенозеленом флуоросценцијом. Постојање "чистог" сулфитног купатила комплекса $\text{Au}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ чини овај комплекс нормално применљивим. Примена ових купатила се састоји у увођењу амонијака у раствор злата (III)-хлорида, при чему настаје алкално сулфитни раствор злата а Au^{3+} се редукује до Au^+ . Socha је показао да комплекс $\text{Au}(\text{I})$ -амино сулфатна има своје предности у односу на комплекс $\text{Au}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. Смањењем pH вредности која одговара неутралној средини $\text{Au}(\text{I})$ сулфитни комплекс постаје нестабилан, док је $\text{Au}(\text{I})$ амино-сулфитни комплекс стабилан све до pH= 4,5.

У табели 1. је дат састав сулфитних електролита злата а на слици 1. поларизационе криве за $\text{Au}(\text{I})$ сулфитни електролит [2].

Табела 1. Састав сулфитних купатила злата [2].

Компоненте							
Au (као $\text{Au}(\text{SO}_3)^{2-}$ [g/dm ³])	3-4	10	6	-	-	-	10
Au (као EN- $\text{Au}(\text{SO}_3)^{2-}$) [g/dm ³]	-	-	-	2	8	-	-
EDTA (као Na или K соли) [g/dm ³]	16	30	-	20	20	-	-
Алкални сулфити (Na или K) [g/dm ³]	-	-	90	90	50	25	-
K_2HPO_4 [g/dm ³]	-	-	15	-	-	-	-
As (као As_2O_3) [g/dm ³]	-	0,004	-	-	-	-	0,03
Хексаметилен тетраамин [g/dm ³]	40	-	-	-	-	-	-
Етилен-диамин сулфат [g/dm ³]	-	-	-	-	40	-	-
K-цитрат [g/dm ³]	-	-	-	-	-	-	70
Оксална киселина [g/dm ³]	-	-	-	-	-	-	0,3
pH	-	10	9,5	9-10	7-7,5	8-11	-
t (°C)	-	54	49	30-40	60	-	-
D (A/dm ²)	-	0,8	0,6	2-3	0,5	-	-
Co (као EDTA комплекс) [g/dm ³]	-	-	0,2	-	-	-	-



Слика 1. Поларизационе криве за Au(I) сулфитни електролит [1]

- a) $C=0,05 \text{ mol}/\text{dm}^3$ сулфита Au
b) $C=0,05 \text{ mol}/\text{dm}^3$ сулфита Au + алифатични полиамиди

Електродепозиција злата из Au халогенидних комплекса

Депозицију Au из халогенидних растворова су истраживали Page и Masom. Мада се у почетку употребљавао у позлати, хлорид злата се данас употребљава за рафинацију злата [2].

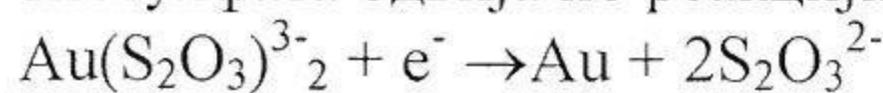
Електродепозиција злата из Au (I) тиомалатних комплекса

Тиомалатни комплекс Au који се користи у купатилима за позлату је: NaAu (I) тиомалат ($\text{NaOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{SAu})\cdot\text{COONa}$). Карактеристика овог комплекса је висока стабилност и има значајну примену при добијању Au-Sn легура [2].

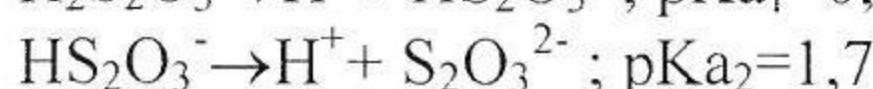
Електродепозиција злата из Au(I) тиосулфатних комплекса

Депозиција злата из ових комплекса је почела 1842. године, међутим била је врло брзо потиснута применом тиосулфатних комплекса.

Au тиосулфат је стабилан у широком опсегу pH. Потврђено је да се редукција злата тиосулфата одвија по реакцији:



Акумулација тиосулфата у хемијском купатилу помера редокс потенцијал тиосулфата у негативнију област, као што предвиђа Нернстова једначина. Електрохемијска редукција злата тиосулфата је под утицајем дисоцијације тиосулфат у киселим растворима.



Редукција злата тиосулфата је проучаван као алтернативни златни комплекс код купатила за позлату. Електрохемијска редукција злата тиосулфата се дешава на позитивнијем потенцијалима него електрохемијска редукција златног цијанида на pH=6,4. Потенцијал за редукцију златног цијанида се мења са pH вредношћу због промене у концентрацији слободног цијанида испод pH=8 [2].

**7. За кога је решење рађено:**

**Институт за Рударство и металургију – MNTR 19036,
Специјална производња – Профитни центар Електрометалургија**

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

2009/2010. година

Институт за Рударство и металургију Бор

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

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

10. Објашњење суштине техничког решења и детаљан опис са карактеристикама (фотографије, илустрације, технички цртежи):**Електродепозиција злата из органског комплекса злата са меркаптотриазолом**

У оквиру пројекта МНТР 19036 „Развој нове нецијанидне технологије у тврдој и декоративној позлати“ разрађена је комплетна технологија тврде и декоративне позлате из оригиналног комплекса злата на бази меркаптотриазола. Лабораторијска истраживања освајања нове технологије у тврдој и декоративној позлати одвијала су се по следећим фазама:

- Припрема нецијанидног купатила (синтеза 5МТ, рафинација злата у циљу добијања злата високе чистоће, припрема раствора хлорида злата и припрема комплекса злата на бази меркаптотриазола)
- Карактеризација раствора у циљу одређивања оптималних параметара декоративне и тврде позлате [1].

Припрема нецијанидног купатила

Органска једињења петопрстенасте структуре у свом саставу, осим угљеника и водоника могу везивати и атоме других елемената, нпр. азота. Карактеристика меркапто једињења је та што у свом саставу имају активну меркапто-групу. Меркаптотриазол (скраћено 5МТ) је типичан представник ове групе органских једињења, који се може синтетизовати на више начина. Поступак по Beyeri и Krogeru (40) је наједноставнији [2].

Према томе, реакцијом тиосемикарбазида и формамида добија се молекул 5-МТ прстенасте структуре (2,3). При одговарајућим реакционим условима, водени раствор овог једињења везује тровалентне јоне злата образујући комплекс злата. Највероватније се за централни Au атом везују лиганди главним валенцама (заменом H атома из меркапто групе) или се успостављају и координативне везе споредним валенцама.

Комплексно једињење Au вероватно има различите лиганде око централног атома и додатком одређених органских једињења, накнадно створене везе унутар молекула чине цео комплекс стабилним [1].

У овом раду испитана је могућност коришћења оригиналног органског комплекса злата на бази меркаптотриазола у купатилима за декоративну позлату. У том циљу урађена је упоредна анализа електрохемијских декоративних превлака злата добијених из класичног цијанидног електролита и органског комплекса [1].

1. Експериментална техника

1.1. Коришћене методе

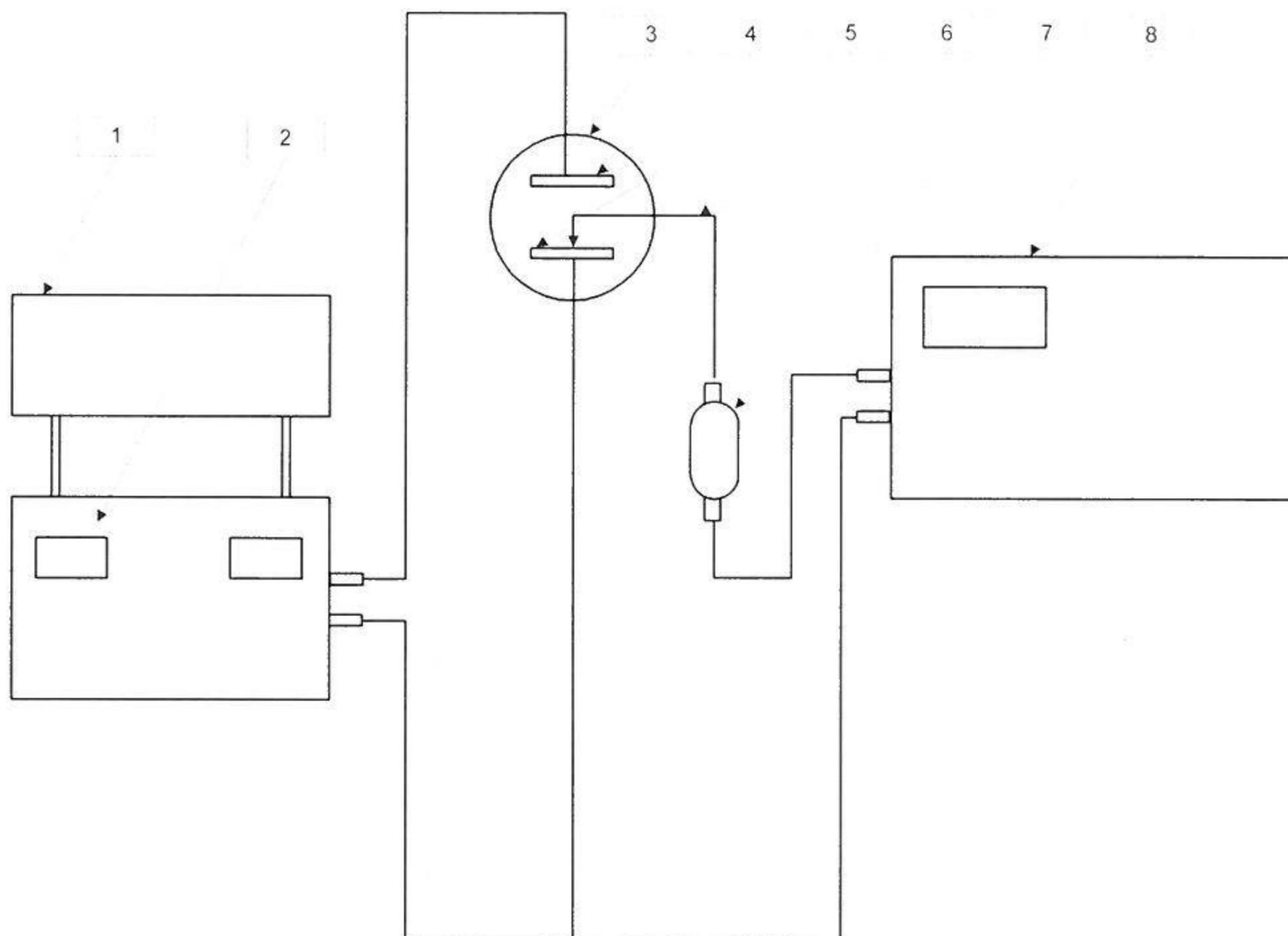
У експерименталном раду коришћене су следеће методе:

- a) снимање поларизационих кривих
- b) експерименти у Хул ћелији
- c) електрохемијска декоративна позлата у електрохемијској ћелији [1].

1.2. Коришћене апаратуре

1.2.1. Апаратура за снимање поларизационих кривих

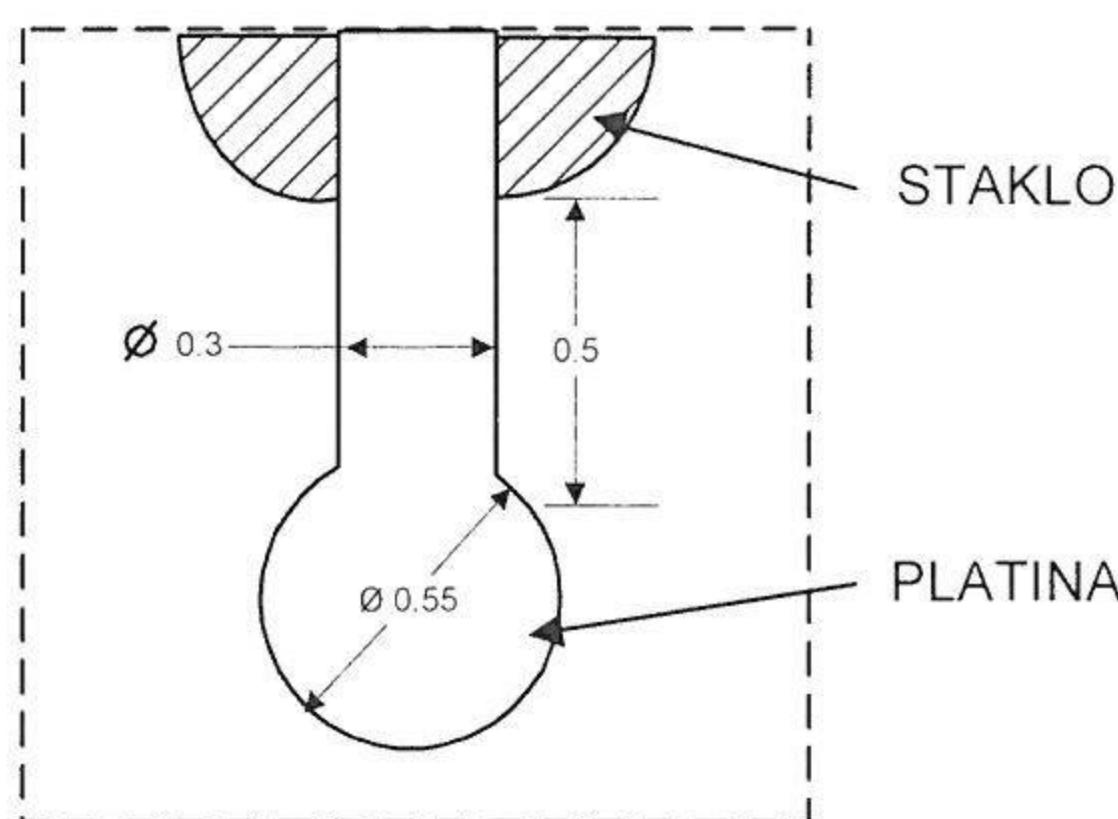
Границна густина струје одређивана је галваностатском методом, мерењем густина струје при промени потенцијала катоде на апаратури приказаној на слици 2 [1].



Слика 2. Апаратура за снимање поларизационих кривих

1-генератор импулса; 2-галваностат-потенциостат; 3-електрохемијска ћелија; 4-помоћна електрода; 5-радна електрода; 6-Лугинова капилара; 7-референтна електрода; 8-дигитални мултиметар [2]

На слици 3 приказана је радна електрода а у табели 2 су дате површине радне и помоћне електроде, као и однос тих површина. Помоћна електрода је била од равне платине, а као референтна коришћена је засићена каломелова електрода [1].



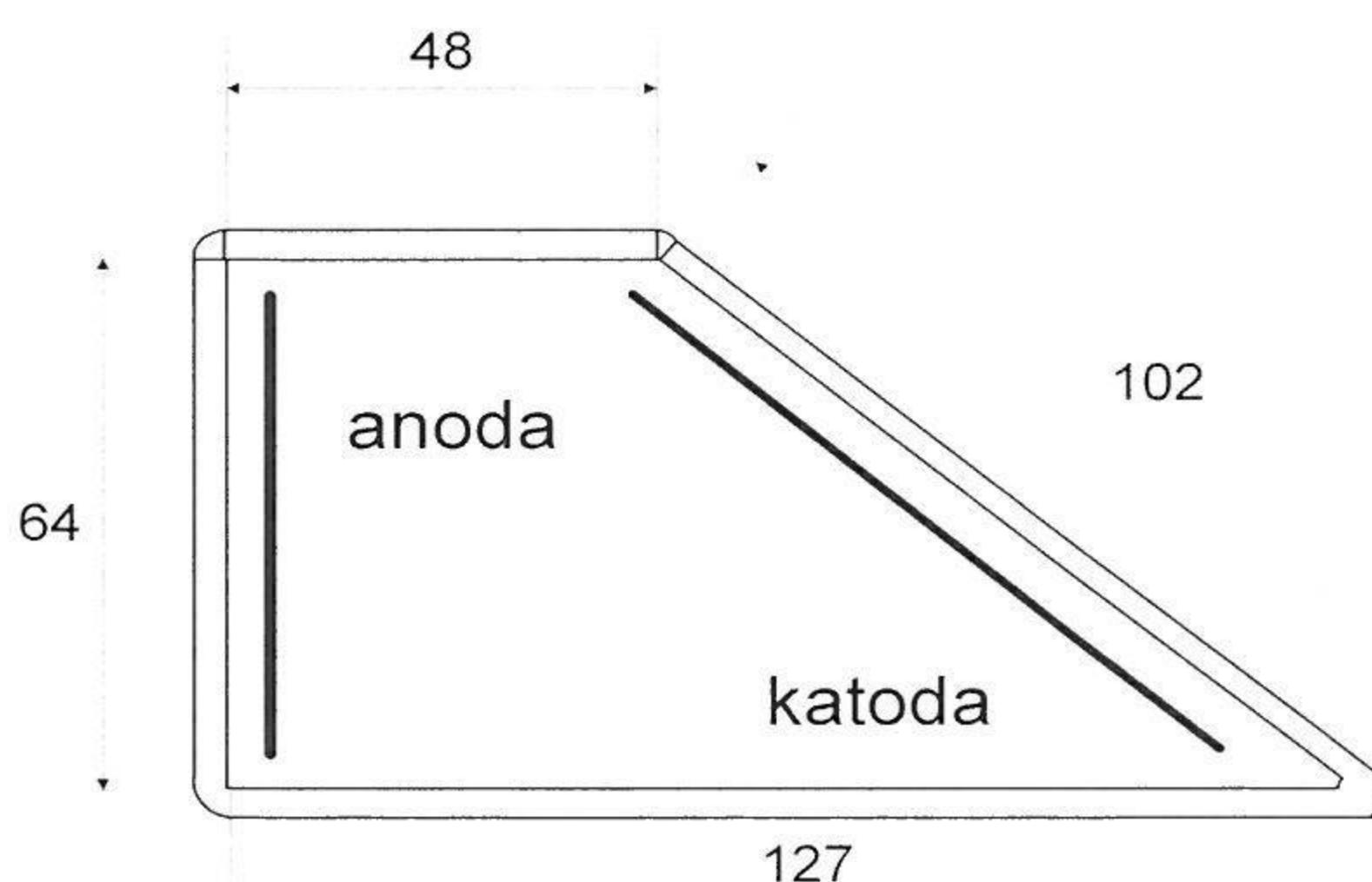
Slika 3. Radna elektroda [1]

Табела 2. Површина радне и помоћне електроде и однос њихових површина [1]

Електрода	Површина (cm^2)
Радна (сферична)	0,0135
Помоћна (равна)	2
Однос површина	148

1.2.3. Хул ћелија

Хулова ћелија за електролизу је посуда специфичног облика и стандардизованих димензија, као што је то приказано на слици 4 [1].



Слика 4. Хул ћелија [1]

Дужина катоде је 10cm а висина нешто већа од висине посуде. Димензије аноде одређене су бочном страном Хулове ћелије. Запремина раствора за испитивање је 250ml. Време електролизе се креће до 10min а температура мора бити константна.

Због положаја катоде према аноди густина струје на катоди варира обрнуто логаритму одстојања од најближег краја катоде где је густина струје највећа (2). Густина струје се рачуна на основу формуле:

$$D_k = I \cdot (5,10 - 5,24 \log I)$$

где су:

D_k - густина струје на растојању I од места највеће густине струје [A/dm^2]

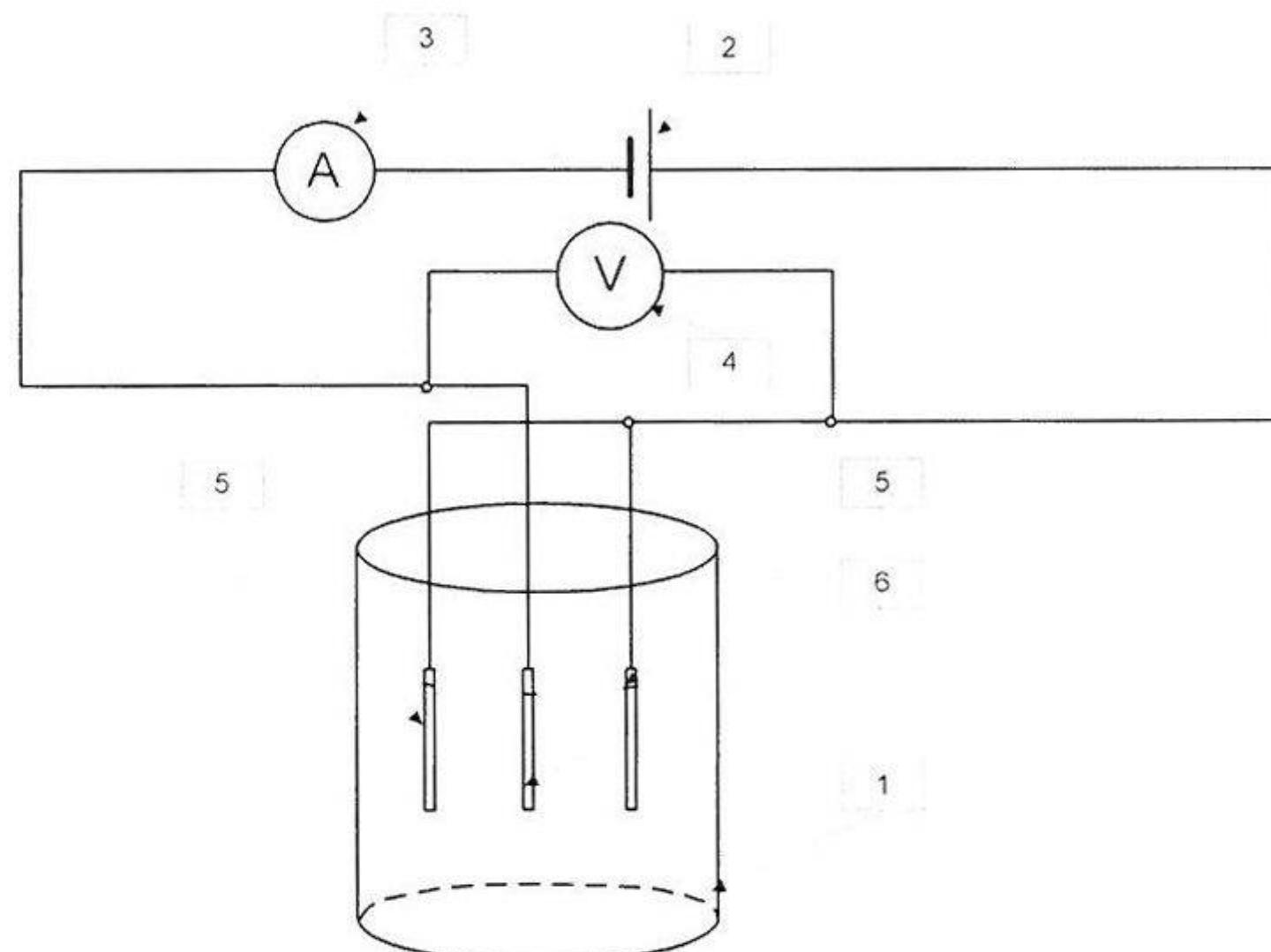
I - јачина струје [A]

I - растојање од места највећих густина струје [cm]

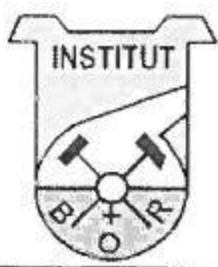
Оглед у Хул ћелији даје податке о густини струје при којој се добијају сјајне превлаке за дати електролит. На катоди из Хулове ћелије појављују се различите области изгледа превлаке, на местима највеће густине струје обично је превлака сунђерастог облика, затим постоји област мат превлаке, па сјајне, па опет мат, док најудаљенији део катоде може остати непокривен превлаком. Управо због овога се Хул ћелија може искористити за проналажење оптималних параметара електролизе, пре свега густине струје и концентрације јона злата [1].

1.2.4. Ћелија за декоративну позлату

Електрохемијска декоративна позлата урађена је у електрохемијској ћелији шематски приказаној на слици 5. Као електрохемијска ћелија коришћена је лабораторијска чаша запремине 400ml, са две аноде од платинираног титана површине $3 \times 2,2 \times 1,3 \text{ cm}^2$ свака док је улогу катоде имала свеже никлована месингана плочица димензија $50 \times 32 \times 1,2 \text{ mm}$ [1].



Slika 5. Електрохемијска ћелија коришћена у процесу декоративне позлате [1].
1-Лабораторијска чаша $V=400\text{ml}$; 2-Извор једносмерне струје са регулатором напона; 3-Амперметар;
4-Волтметар; 5-Pt анода; 6-Катода (свеже никлована месингана плочица)



Границна густина струје одређивана је са поларизационих кривих тј. мерењем густине струје при промени потенцијала катоде. Оглед у Хул ћелији даје податке о густини струје при којој се добијају сјајне превлаке за дати електролит. Управо због овога се Хул ћелија може искористити за проналажење оптималних параметара електролизе, пре свега густине струје и оптималне концентрације јона злата. Електрохемијска декоративна позлата урађена је у електрохемијској ћелији где је као електрохемијска посуда коришћена је лабораторијска чаша запремине 400 ml, са две аноде од платинираног титана површине $3 \times 2,2 \times 1,3 \text{cm}^2$ свака док је улогу катоде имала свеже никлована месингана плочица димензија $50 \times 32 \times 1,2 \text{mm}$. Процес декоративне позлате упоредно је изведен и из раствора на бази комплекса злата са меркаптотриазолом и класичног цијанидног купатила AUROCIN DPB[1].

Декоративно позлаћене плочице из Хул ћелије се контролишу у погледу спољног изгледа и дебљине превлаке. Контрола спољног изгледа превлаке врши се визуелно, док се дебљина превлаке мери апаратом типа UPA XRF 200A путем рефлаксије X-зрака са атома злата [1].

2. Материјали коришћени у раду

Након завршене фазе припреме узорака-никловања узорци се декоративно позлађују из две врсте електролита:

- раствор KAu(CN)_2 (са додацима)
- органског комплекса злата са меркаптотриазолом (са и без додатка).

AUROCIN DPB је поступак за наношење декоративних високосјајних превлака злата. Електролита за декоративну позлату чине следећи препарати:

- KAu(CN)_2
- KCN (p.a.)
- AUROCIN DPB (адитив 1)
- AUROCIN DPB (адитив 2)

Све компоненте електролита производи "Фабрика соли метала" из Бора [1].

3. Експериментални поступак

Узорци пре уношења у каду за електролизу морају да имају глатку површину, која није масна и прекривана слојем невидљивих оксида. Из тог разлога се плочице пре позлађивања припремају. Припрема узорака се састоји из:

- a) механичке припреме
- b) хемијског одмашћивања метала
- c) хемијског полирања
- d) никловања [1]

4. Карактеризација превлаке

Декоративно позлаћене плочице из Хул ћелије и електрохемијске ћелије се контролишу у погледу:

- a) спољног изгледа превлаке



b) дебљине превлаке

a) Контрола спољног изгледа превлаке

Ово испитивање се врши посматрањем оком, односно визуелно, а изглед декоративно позлаћених плочица са означеним мерним местима која представљају места различитих густине струја приказан је на макрофотографијама.

b) Контрола дебљине превлаке

Дебљина превлаке је мерена апаратом типа UPA XRF 200A путем рефлексије X-зрака са атома злата. Апарат ради са грешком која је функција измерене дебљине превлаке. [1].

5. Резултати и дискусија

5.1. Одређивање граничних густина струја

Граничне густине струја одређивање су галваностатском методом апаратуром приказаном на слици 2.

Граничне густине струја добијене испитивањем раствора цијанида крећу се у границама од $0,07\text{A}/\text{dm}^2$ за $C_{\text{Au}}=3\text{g}/\text{dm}^3$ до $0,01\text{A}/\text{dm}^2$ за $C_{\text{Au}}=1\text{g}/\text{dm}^3$ и слажу се са очекиваним вредностима које се могу наћи у литератури за цијанидне електролите.

На основу снимљених поларизационих кривих за комплекс злата са меркапто-триазолом са различитим концентрацијама злата без присуства додатка може се закључити да са порастом концентрације злата у електролиту расте гранична густина струје као и код цијанидног електролита док су вредности граничних густина струја за органски електролит веће у односу на цијанидни електролит. С обзиром на то да се органски комплекс још увек не користи у купатилима за декоративну позлату, још увек се истражује, не постоје теоретски подаци о вредностима граничних густина струје за ову врсту електролита. Међутим, постоје подаци о вредностима граничних густина струја за разна нецијанидна купатила (слика 1.) која показују да су граничне густине струја за ове електролите (у које се може сврстати и наш електролит) веће у односу на граничне густине струја класичних цијанидних електролита. Граничне густина струје за органски комплекс се крећу у границама од $0,27\text{A}/\text{dm}^2$ за $C_{\text{Au}}=3\text{g}/\text{dm}^3$ до $0,05\text{A}/\text{dm}^2$ за $C_{\text{Au}}=0,5\text{g}/\text{dm}^3$, и знатно су више у односу на раствор цијанида.

У циљу испитивања утицаја додатака снимљене су поларизационе криве за раствор са концентрацијом злата од $2,5\text{ g}/\text{dm}^3$ при следећим концентрацијама додатка ТС ЕНС:

- $0,03\text{ g}/\text{dm}^3$
- $0,1\text{ g}/\text{dm}^3$
- $0,18\text{ g}/\text{dm}^3$
- $0,25\text{ g}/\text{dm}^3$

Поларизационе криве за раствор са концентрацијом злата од $2,5\text{ g}/\text{dm}^3$ без додатака и раствор исте концентрације злата са различитим концентрацијама додатка ТС ЕНС показују да присуство додатка већ у најмањој испитиваној концентрацији ($0,03\text{g}/\text{dm}^3$) знатно снижава граничну густину струје, док даље повећање концентрације додатка ТС ЕНС практично не утиче на вредност граничне густине струје [3].



5.2. Експерименти у Хул ћелији

У циљу одређивања оптималних концентрација злата односно густине струја врше се испитивања у Хул ћелији. Плочице димензија 1×1 dm се најпре механички припремају, затим одмашћују (поступак НЕМОБЕЛ НОМВ), потом хемијски полирају (у препарату НЕРОС). Тако припремљене плочице се никлују (поступак NISAL EXTRA) а свеже никловане плочице се декоративно позлаћују из две врсте раствора.

На основу испитивања у Хул ћелији позлате из раствора $\text{KAu}(\text{CN})_2$ са додацима, утврђено је да је оптимална концентрација злата од $1,5 \text{ g/dm}^3$ и интервал густина струја од $0,1 \div 1 \text{ A/dm}^2$.

На основу испитивања у Хул ћелији позлате из органског комплекса злата на бази меркаптотриазола, при различитим концентрацијама злата, са и без присуства додатка AUROCIN DPB aditiv 2 за оптималну концентрацију злата изабрана концентрација од $2,5 \text{ g/dm}^3$ и interval gustina struja od $0,4$ do 1 A/dm^2 . Додатак AUROCIN DPB aditiv 2 се након извесног времена издвојио у облику пихтијастог талога што значи да овај додатак не одговара органском комплексу злата.

Даља испитивања овог електролита треба усмерити ка проналаску одговарајућег додатка, површински активне супстанце због уоченог ефекта слабог квашића при испитивањима у Хул ћелији[3].

5.3. Електрохемијска декоративна позлата

У циљу утврђивања:

- оптималних густина струје
- оптималне температуре
- оптималног pH
- одговарајућег додатка и његове оптималне концентрације

урађена је декоративна позлата месинганих плочица димензија $50 \times 32 \times 1,2$ mm. Плочице су најпре механички припремљене. Након механичке припреме плочице су хемијски одмашћиване а затим хемијски полирани. Плочице су затим никловане у електрохемијској ћелији.

Тако припремљене плочице се декоративно позлаћују из две врсте електролита [1].

5.3.1 .AUROCIN DPB – купатило

На основу ове серије експеримената може се закључити да за концентрацију злата у електролиту од $1,5 \text{ g/dm}^3$ оптимална густина струје износи око 1 A/dm^2 .

5.3.2. Органско купатило

Наведена испитивања указују да се из органског електролита са $2,5 \text{ g/dm}^3$ злата најбоља декоративна позлата добија при густини струје од око 1 A/dm^2 .

Са порастом температуре расте искоришћење струје и расте дебљина превлаке, док се напон на ћелији смањује. То значи да пораст температуре има позитиван утицај, али је тај утицај врло мали па се и код ове врсте електролита не препоручује загревање електролита.

На основу испитивања утицаја pH, може се закључити да pH електролита, у опсегу стабилности од 9 до 12, нема битнијег утицаја на изглед, квалитет и дебљину превлаке.



Присуство додатка ТС ЕНС не мења битно изглед и дебљину превлаке, док напон на ћелији остаје константан. Додатак битније утиче на вредност граничне густине струје [4].

11. ЗАКЉУЧАК

Испитивања су показала следеће предности органског електролита:

- дебљина превлаке много мање зависи од густине струје што указује на много бољу моћ расподеле струје органског комплекса злата
- по спољњем изгледу превлаке добијене из органског комплекса се не разликују у односу на превлаке добијене из класичног цијанидног комплекса
- органски комплекс даје добре резултате у целом опсегу своје стабилности ($\text{pH}=9-12$)
- температура нема великог утицаја у опсегу $t = 20-60^{\circ}\text{C}$
- присуство додатка ТС ЕНС не утиче на изглед и дебљину превлаке, док само присуство овог додатка у електролиту знатно снижава граничну густину струје
- најзначајнија предност примене органског комплекса злата у односу на цијаниде је еколошка, а рад са овим једињењем је потпуно безопасан по техничко особље
- злато се из органског електролита може издвојити једноставним таложењем водоник-пероксидом. [3]

На основу упоредне анализе примене класичног цијанидног електролита и органског комплекса злата на бази меркаптотриазола у купатилима за декоративну позлату може се закључити да се органски комплекс злата може успешно користити у процесима декоративне позлате.

10. Литература

- [1] S. Jovanović, Diplomski rad, Tehnički fakultet, Bor, 1997.
- [2] W.S.- Rapson and T. Groenwald, Gold usage, Academic Press, London-New York-San Francisko, 1978.
- [3] S.Dimitrijević, V. Trujić, M. Rajčić-Vujasinović, D.Trifunović, Lj. Stamenković, Temperature effect on decorative gold plating using the gold complex based on mercaptotriazole, 40th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, October 2008, Sokobanja
- [4] S.Dimitrijević, V. Trujić, M. Rajčić-Vujasinović, Preparation of non-cyanide electrolyte for gold plating, 13th International Research TMT 2009., Hammamet, Tunisia

Предлог Техничког решења припремила:

Силвана Димитријевић, дипл.инж.мет.



Научном већу ИРМ-а Бор

Предмет: Рецензија техничког решења бр. Т1/2010.

"Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом "

Аутора:

Проф.Др. Властимир Трујић, дипл.инж.мет.
Силвана Димитријевић, дипл.инж.мет.
Сузана Драгуловић, дипл.инж.тех.
Др. Дејан Трифуновић, дипл.инж.мет.
Проф.Др. Мирјана Рајчић-Вујасиновић, дипл.инж.мет.
Мирко Вукмировић, дипл.хем.

Мишљење рецензената:

Одлуком Научног Већа ИРМ-а бр. XVI/8.19 од 10.06.2010. год одређена сам за рецезента Техничког решења бр. Т1/2010. под називом :

"Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом ."

Ово Техничко решење представља резултат пројекта МНТР 19036:
"Развој нове нецијанидне технологије у тврдој и декоративној позлати".
(период 2008.-2010.) чији је руководилац Проф. Др. Властимир Трујић – Виши научни сарадник (ИРМ).

У складу са изнетим **износим** своје мишљење на основу приложене техничке документације. Техничко решење представљено на 12 страна, обухвата две табеле и шест слика. Садржај техничког решења приказано је кроз следећа поглавља:

1. Установа/Аутори решења
2. Назив и евиденциони број пројекта
3. Назив техничког решења
4. Област на коју се техничко решење односи
5. Проблем који се техничким решењем решава
6. Станje решености тог проблема у свету
7. За кога је рађено решење
8. Година када је решење рађено
9. Како су резултати верификовани
10. Објашњење суштине техничког решења и детаљан опис са карактеристикама (фотографије, илустрације, технички цртежи)
11. Закључак



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

Приказано техничко решење је урађено у складу са захтевима дефинисаним Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научно-истраживачких резултата – Сл. Гласник РС 38/2008. Наведена поглавља садрже довољно информација и дају јасну слику о употребљивости наведеног купатила за декоративну позлату.

Закључак

Техничко решење под називом : "Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом ", припремљено је у складу са важећим Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научно-истраживачких резултата Сл. Гласник РС 38/2008.

У техничком решењу су приказане све неопходне информације о области на које се техничко решење односи и проблем који се њиме решава, као и детаљан опис формирања новог купатила и упоредна анализа декоративних превлака из новог органског комплекса и класичног цијанидног комплекса.

Упоређивањем декоративних превлака из класичног цијанидног купатила и органског електролита може се закључити да се органски комплекс злата може успешно користити у купатилима за декоративну позлату.

С обзиром на пре свега еколошке предности овог органског једињења може се закључити да квалитет декоративне превлаке добијене из овог купатила у потпуности задовољавају захтеве декоративне позлате.

Досадашњи покушаји да се у купатилима за позлату уместо класичног цијанидног електролита користе електролити који се углавном базирају на комплексима злата са неким органским једињењем показали су се безуспешним, пре свега због мале константе стабилности што се манифестише распадањем комплекса и излучивањем елементарног злата из електролита. С обзиром да се овај органски комплекс показао довољно стабилан у дужем временском периоду његов значај и употребљивост тиме се увећава како за развојна тако и за технолошка решења.

На основу изложених аргумента препоручујем да се Техничко решење прихвати и сврста у категорију М83, ново лабораторијско постројење, ново експериментално постројење, нови технолошки поступак, поменутог правилника.

Датум: 11.06.2010. год.

Редаџент

Проф Др Звонко Станковић, редовни професор, Технички факултет Бор



Научном већу ИРМ-а Бор

Предмет: Рецензија техничког решења бр. Т1/2010.

"Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом"

Аутора:

Проф.Др. Властимир Трујић, дипл.инж.мет.
Силvana Димитријевић, дипл.инж.мет.
Сузана Драгуловић, дипл.инж.тех.
Др. Дејан Трифуновић, дипл.инж.мет.
Проф.Др. Мијана Рајчић-Вујасиновић, дипл.инж.мет.
Мирко Вукмировић, дипл.хем.

Мишљење рецензената:

Одлуком Научног Већа ИРМ-а бр. XVI/8.19 од 10.06.2010. год одређена сам за рецезента Техничког решења бр. Т1/2010. под називом :

"Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом."

Ово Техничко решење представља резултат пројекта МНТР 19036:
"Развој нове нецијанидне технологије у тврдој и декоративној позлати".
(период 2008.-2010.) чији је руководилац Проф. Др. Властимир Трујић – Виши научни сарадник (ИРМ).

У складу са изнетим **износим** своје мишљење на основу приложене техничке документације. Техничко решење представљено на 12 страна, обухвата две табеле и шест слика. Садржај техничког решења приказано је кроз следећа поглавља:

1. Установа/Аутори решења
2. Назив и евиденциони број пројекта
3. Назив техничког решења
4. Област на коју се техничко решење односи
5. Проблем који се техничким решењем решава
6. Стање решености тог проблема у свету
7. За кога је рађено решење
8. Година када је решење рађено
9. Како су резултати верификовани
10. Објашњење суштине техничког решења и детаљан опис са карактеристикама (фотографије, илустрације, технички цртежи)
11. Закључак



Приказано техничко решење је урађено у складу са захтевима дефинисаним Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научно-истраживачких резултата – Сл. Гласник РС 38/2008. Наведена поглавља садрже довољно информација и дају јасну слику о употребљивости наведеног купатила за декоративну позлату.

Закључак

Техничко решење под називом : "Тврда позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом ", припремљено је у складу са важећим Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научно-истраживачких резултата Сл. Гласник, РС 38/2008.

У техничком решењу су приказане све неопходне информације о области на које се техничко решење односи и проблем који се њиме решава , као и детаљан опис формирања новог купатила и упоредна анализа тврдих превлака из новог органског комплекса и класичног цијанидног коплекса.

Приказани технолошки резултати доказују употребљивост овог органског коплекса злата на бази меркаптотриазола у купатилима за тврду позлату чиме се значај и употребљивост овог купатила увећава, како за развојна тако и за технолошка истраживања.

На основу изложених аргумента препоручујем да се Техничко решење прихвати и сврста у категорију М83, ново лабораторијско постројење, ново експериментално постројење, нови технолошки поступак, поменутог правилника.

Датум: 11.06.2010. год.

Рецензент

Проф Др Снежана Милић, доцент, Технички факултет Бор



НАЗИВ ЗАПИСА	ВРСТА : 0. МАТ.ДОК.:	Ознака:
Верификација техничког решења		

ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО
И МЕТАЛУРГИЈУ БОР

Број: 866
25.06. 2010 год.

Датум:
2010-06-25

Предмет: Верификација техничког решења под називом:
БОР, Зелени булевар 35 „Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом“

ИРМ у Бору је у оквиру експерименталног рада на пројекту МНТР 19036 "Развој нове нецијанидне технологије у тврдој и декоративној позлати" израдио техничко решење:

„Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом“

Аутора:

Проф.Др. Властимир Трујић, дипл.инж.мет.
Силvana Димитријевић, дипл.инж.мет.
Сузана Драголовић, дипл.инж.мет.
Др. Дејан Трифуновић, дипл.инж.мет.
Проф.Др. Мирјана Рајчић-Вујасиновић, дипл.инж.мет.
Мирко Вукмировић, дипл.хем.

Превлаке злата се помињу као прве галванске превлаке. Први извештај о позлаћивању потиче из 1800. године а први патент о издавању злата објављен 1840. године имао је за предмет издавање слоја злата на металима из раствора алкалних цијано-аурата уз помоћ електричне струје .

У пракси за позлаћивање најчешће користе цијанидни и фероцијанидни раствори злата. Ова једињења су веома токсична, а само формирање и одржавање цијанидних купатила је скupo и ризично за техничко особље. Трошкови третирања отпадних раствора достижу 30% од укупног улагања а сама технологија се котира као технологија високог ризика. Управо из тог разлога се, нарочито у новије време тежи употреби електролита који не садржи цијаниде. Састав ових електролита углавном базира на комплексу злата са неким органским једињењем. Употреба истих, међутим, још увек није нашла задовољавајућу индустријску примену због мале константе стабилности, што се манифестије распадањем комплекса и излучивањем елементарног злата из електролита.

Циљ пројекта

Циљ овог рада је испитивање могућности коришћења органског комплекса злата са меркаптотриазолом у купатилима за декоративну позлату. У овим испитивањима урадјена је упоредна анализа класичног цијанидног електролита (AUROCIN DPB-купатило за декоративну позлату) и органског комплекса злата. У циљу детаљног упоређивања услова за електролизу, односно одређивања граничне густине струје за органски комплекс злата са меркаптотриазолом (са и без додатака) и раствора $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (са додацима) испитана је зависност: густина струје-потенцијал катоде. Ради добијања прелиминарних података о



параметрима електролизе извршене су испитивања у Хул ћелији а затим са циљем утврђивања оптималних параметара електролизе урадјена је декоративна позлатаа месинганих плочица димензија 50x32x1,2mm при оптималним условима из две врсте раствора. С обзиром да цијанидно купатило AUROCIN DPB ради са две врсте додатака: (за повећање проводљивости-AUROCIN DPB aditiv 1 и за сјај и поравнање-AUROCIN DPB aditiv 2) испитана је могућност коришћења додатака у органском комплексу злата.

Закључак

На основу упоредне анализе електрохемијских декоративних превлака злата добијених из класичног цијанидног електролита и органског комплекса злата на бази меркаптотриазола може се закључити:

1. Ако се упореде граничне густине струја за раствор цијанида и органски комплекс може се видети да је гранична густина струје за органски електролит већа у односу на раствор цијанида што је у складу са литературним подацима.
2. Оптимална концентрација злата, изабрана на основу испитивања у Хул ћелији, у органском комплексу злата је већа у односу на раствор цијанида али органски комплекс не садржи додатке, док раствор $\text{KAu}(\text{CN})_2$ садржи две врсте додатка (AUROCIN DPB aditiv 1-за повећање проводљивости и AUROCIN DPB aditiv 2-за сјај и поравнање).
3. Код обе врсте електролита за оптималну густину струје изабрана је густина струје од 1 A/dm^2 .
4. Органски комплекс злата има бољу моћ расподеле од раствора цијанида што се може видети са макрофотографије задње стране катоде из Хул ћелије.
5. И код раствора цијанида, и код органског комплекса злата уочен је позитиван утицај повишене температуре електролизе, али с обзиром да је тај утицај врло мали, процес декоративне позлате се изводи на собној температури.
6. У погледу pH вредности електролита, процес декоративне позлате из раствора цијанида се може изводити при $\text{pH}=9\div14$, а из органског комплекса злата при $\text{pH}=9\div12$, односно у целом опсегу стабилности, при чему је утицај pH на изглед и дебљину превлаке врло мали.
7. Раствор цијанида ради са две врсте додатака, док присуство додатка ТС ЕНС у органском комплексу злата не утиче битно на изглед и дебљину превлаке. Присуство додатка ТС ЕНС у органском електролиту утиче на смањење граничне густине струје.
8. Квалитет позлате из органског комплекса злата задовољава све захтеве декоративне позлате. Код декоративно позлаћених плочица из органског електролита се може уочити много мања зависност дебљине превлаке од густине струје у односу на раствор цијанида, што се може искористити у јувелирству и при позлаћивању рельефних предмета.

Најзначајнија предност примене органског комплекса злата у односу на цијаниде је еколошка, а рад са овим једињењем је потпуно безопасан за техничко особље.

9. Злато се из органског електролита може издвојити једноставним таложењем водоник-пероксидом при чему се издваја сумпор



На основу упоредне анализе примене класичног цијанидног електролита и органског комплекса злата на бази меркаптотриазола у купатилима за декоративну позлату може се закључити да се органски комплекс злата може успешно користити у процесима декоративне позлате.

На основу мишљења рецензената:

1. Др Звонимир Станковић, редовни професор, Технички факултет Бор
2. Др Снежана Милић, доцент, Технички факултет Бор

прихватам да се Техничко решење „„Декоративна позлата из нецијанидног електролита на бази органског комплекса злата са меркаптотриазолом“ сврста у категорију М 83, нова производна линија, у складу са захтевима дефинисаним у оквиру „Правилника о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата“, Сл.гласник РС 38/2008, Прилог 2.

Директор

Проф. др Властимир Трујић, дипл.инж.мет.

