

**UNIVERZITET U BEOGRADU**

**TEHNIČKI FAKULTET U BORU**

**Radmila T. Marković**

**TRETMAN OTPADNIH RASTVORA IZ  
PROCESA ELEKTROLITIČKE  
RAFINACIJE BAKRA KORIŠĆENJEM  
BAKARNIH ANODA NESTANDARDNOG  
HEMIJSKOG SASTAVA**

**Doktorska disertacija**

**BOR, 2013.god.**

**UNIVERZITET U BEOGRADU**

**TEHNIČKI FAKULTET U BORU**

**Radmila T. Marković**

**TRETMAN OTPADNIH RASTVORA IZ  
PROCESA ELEKTROLITIČKE  
RAFINACIJE BAKRA KORIŠĆENJEM  
BAKARNIH ANODA NESTANDARDNOG  
HEMIJSKOG SASTAVA**

**Doktorska disertacija**

**BOR, 2013.god.**



**UNIVERSITY OF BELGRADE**

**TECHNICAL FACULTY IN BOR**

**Radmila T. Marković**

**TREATMENT OF THE WASTE  
SOLUTIONS FROM THE COPPER  
ELECTROREFINEMENT PROCESS  
USING THE COPPER ANODES OF NON-  
STANDARD CHEMICAL COMPOSITION**

**Doctoral Dissertation**

**BOR, 2013.god.**

Komisija za pregled, ocenu i odbranu disertacije:

Mentor: Dr Jasmina Stevanović, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Članovi komisije: Prof. dr Mile Dimitrijević, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Dr Milica Popović Gvozdrenović, docent

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane:

## **Zahvalnost**

Ni u jednom trenutku ne može se zanemariti činjenica da je svako autorsko delo u isto vreme i kolektivno delo. Ovom prilikom zahvaljujem svima koji su na bilo koji način doprineli da se i ovo autorsko delo zaokruži u jednu smislenu celinu.

Posebno se zahvaljujem prof. dr Bern Friedrich-u, direktoru instituta iz Ahena (Institute für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling-IME, RWTH Aachen University, Deutschland) na ukazanom poverenju da eksperimentalna istraživanja realizujem u ovom prestižnom institutu iz oblasti obojene metalurgije i reciklaže sekundarnih sirovina. Zahvaljujem se i svim saradnicima sa IME instituta bez čije svestrane pomoći ovaj projekat ne bi mogao da se realizuje. Zahvalnost dugujem i saradnicima iz pogona elektrolitičke rafinacije bakra, korporacije Aurubis AG Nemačka, Hamburg (ranije Norddeutsche Affinerie AG), koji su obezbedili finansijsku podršku i deo sirovina za istraživanja.

Zahvaljujem mentoru, dr Jasmini Stevanović, na izuzetno kritičkom pristupu tokom sistematizacije i uobličavanja dobijenih rezultata. Takođe se zahvaljujem i članovima komisije, dr Miletu Dimitrijeviću i dr Milici Popović Gvozdenović, na konkretnim i korisnim sugestijama tokom pisanja disertacije.

Zahvaljujem se i svima koji su svojim manjim ili većim doprinosom pomogli da se ova disertacija dovede do kraja: dr Stopić Srećku, dr Snežani Pašalić, dr Nedeljković Dragutinu, dr Grujić Aleksandru, dr Ljiljani Nikolić-Bujanović, dr Jugović Branimiru, Mirjani Lazić, svim saradnicima iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju iz Bora.

A na kraju, najveću zahvalnost dugujem onima koje najviše volim, mojim dragim, najdražim, mojoj Veri, mom Tomi, Banetu, Slaviši.

## **Tretman otpadnih rastvora iz procesa elektrolitičke rafinacije bakra korišćenjem bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava**

### **Rezime**

Tokom više od sto godina elektrolitička rafinacija predstavlja osnovni proces za dobijanje bakra čije fizičko-hemijske osobine zadovoljavaju stroge zahteve za primenu u elektronici, elektrotehnici, energetici, mikroelektronici. Koncentrisanje primesa kao što su nikl, arsen, gvožđe, antimon, dovodi do promene hemijskog sastava elektrolita kao jednog od osnovnih parametara u procesu dobijanja katodnog bakra. Istovremeno, usled naglog rasta potražnje kao i smanjenja sadržaja bakra u rudama, sekundarni materijali se sve više koriste za dobijanje anodnog bakra komercijalnog kvaliteta.

U tekstu disertacije dat je širok prikaz rezultata dobijenih ispitivanjem mogućnosti korišćenja bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava (povećani sadržaj Ni, Pb, Sn i Sb) za elektrolitičku preradu otpadnih sumporno kiselih rastvora. Ovi rastvori su nastali u standardnom procesu elektrolitičke rafinacije bakra i pored visoke koncentracije bakarnih jona, sadrže i visoke koncentracije jona nikla i arsena. Ispitivanja su bila fokusirana na pasivaciono ponašanje anoda, promenu sastava radnog rastvora, dobijanje anodnog mulja i katodnog taloga. Elementi za pripremu anoda odabrani su na osnovu podataka iz literature o hemijskom sastavu anoda dobijenih iz sekundarnih sirovina i njihovom ponašanju tokom elektrolitičke rafinacije bakra. Sadržaj Ni u anodama imao je konstantne vrednosti od 5; 7,5 ili 10 % dok se sadržaj Pb, Sn i Sb kretao u opsegu 0,1-1 % po elementu, a za pripremu anoda korišćene su različite kombinacije ovih elemenata.

Elektrohemijska merenja koja su izvedena na opremi laboratorijskog tipa, primenom metode anodne linearne promene potencijala (ALPP), korišćena su za preliminarna ispitivanja rastvorljivosti anoda u kiselom rastvoru. Na svim voltamogramima dobijenim snimanjem različitih uzoraka anodnog materijala registrovani su pikovi pasivacije ali se vrednosti potencijala i gustine struje pasivacije razlikuju. Poređenjem rezultata za serije anoda sa istim sadržajem nikla (5; 7,5 ili 10% Ni), utvrđeno je da anode sa većim sadržajem nečistoća (Pb+Sn+Sb %) u pasivnu oblast ulaze pri nižim vrednostima gustine struje rastvaranja. Gustine struje rastvaranja bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava, koje se kreću i do 360 mA/cm<sup>2</sup>, veće su od gustine

struje rastvaranja anodnog bakra komercijalnog kvaliteta ( $220 \text{ mA/cm}^2$ ). Rezultati su potvrdili da je bakarne anode sa povećanim sadržajem Ni, Pb, Sn i Sb moguće rafinisati u galvanostatskim uslovima pri vrednostima gustine struje rastvaranja koje odgovaraju komercijalnom procesu elektrolitičke rafinacije bakra.

Ispitivanja elektrolitičke prerade otpadnog sumporno kiselog rastvora sa povećanim sadržajem Cu, Ni i As, pri gustini struje čija je vrednost u granicama komercijalnih vrednosti, izvedena su na opremi uvećanog laboratorijskog tipa. Dobijeni rezultati predstavljaju realnu osnovu za nastavak istraživanja u industrijskim uslovima. Rafinacija bakarnih anoda rađena je u uslovima konstantnog galvanostatskog pulsa ( $25 \text{ mA/cm}^2$ ), na dve različite temperature radnog rastvora ( $T_1=63\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $T_2=73\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) u trajanju od 72 h, masa svake anode bila je oko 7 kg. Na osnovu promene napona na ćeliji, koja je merena i beležena na svakih 10 s u trajanju od 72 h, utvrđeno je da su sve anode rastvarale tokom procesa. Promena napona na ćeliji odvijala se u nekoliko karakterističnih faza. Rezultati su pokazali da se ni jedna anoda nije trajno pasivirala. Kod određenog broja anoda došlo je do pojave pasivacije u trajanju od nekoliko minuta do maksimalno 40 min, ali nakon ovog vremena anode su se reaktivirale i nastavile da rastvaraju. Pojava stabilne i oscilatorne faze registrovana je kod svih anoda. Analizom podataka za pojavu pasivacije anode, utvrđeno je da se pasivacija češće javlja kod anoda sa nižim vrednostima sadržaja Ni. Kod anoda sa 5 % Ni pojava pika pasivacije zabeležena je kod 75 % ispitanih anoda, a kod anoda sa 10 % Ni pik pasivacije je registrovan kod 12,5 % od ukupnog broja anoda.

Analizom rezultata za koncentracije jona Cu i Ni u rastvoru utvrđeno je da se sadržaj Cu smanjuje, a sadržaj Ni raste. Koncentracija Cu jona maksimalno je smanjena na oko 3 % a koncentracija jona Ni povećana za 150 % u odnosu na polazne vrednosti. Smanjenjem koncentracije bakarnih jona pokazano je da uporedo sa procesom elektrolitičke rafinacije anoda dolazi i do elektroekstrakcije bakra iz radnog rastvora što se potvrđuje i podacima za masu katodnog taloga koja je za sve rafinisane anode veća od mase bakra rastvorenog iz anode. Kod većeg broja anoda, masa katodnog taloga je veća i od teorijske vrednosti mase Cu koja se može istaložiti pri radnoj gustini struje.

Temperatura rastvora nema direktan uticaj na promenu sastava elektrolita. Rezultati ispitivanja promene koncentracije jona arsena u rastvoru pokazuju da se koncentracija tokom procesa smanjuje. Smanjenje od približno 95% postignuto je rafinacijom anode

sa 7,5% Ni i približno 2,5 % Pb+Sn+Sb. Koncentracija jona kalaja na kraju svakog eksperimenta bila je veća od polazne vrednosti. Tokom prva 24 h, promena koncentracije bila je najveća, a u nastavku procesa, vrednosti promene koncentracije varirale su od anode do anode. Promena koncentracije antimona u prva 24 h imala je trend porasta u odnosu na polaznu vrednost. Koncentracija antimona se menjala do kraja eksperimenta ali nije utvrđena nikakva pravilna zavisnost.

Analizom hemijskog sastava anodnog mulja, pored prisustva Pb i Sn, potvrđeno je i prisustvo Sb, As, Ni i Cu. Na osnovu podataka o masi anodnog mulja i masi rastvorenih anoda, utvrđeno je da se rastvaranjem anoda sa većim ukupnim sadržajem Pb, Sn i Sb na nižoj temperaturi, dobija veći procenat anodnog mulja. Maksimalna vrednost od 12,67% dobijena je rafinacijom anode sa 7,5 % Ni i 2,07% Pb+Sn+Sb, a minimalna vrednost od 0,58 % dobijena je rafinacijom anode sa 10 % Ni i 0,305 % Pb+Sn+Sb.

Fizički izgled i masa katodnog taloga potvrdili su da se tokom tretmana sumporno-kiselih rastvora odvijaju dva procesa i to: elektrolitička rafinacija bakarnih anoda i elektroekstrakcija bakra iz radnog rastvora. Smanjenjem koncentracije bakarnih jona i povećanjem koncentracije niklovih jona u radnom rastvoru stvoreni su uslovi za izdvajanje nikla odgovarajućim metodama.

Dobijeni rezultati su pokazali da se elektrolitičkom rafinacijom bakarnih anoda sa povećanim sadržajem Ni, Pb, Sn i Sb smanjuje koncentracija bakarnih i arsenovih jona a povećava koncentracija niklovih jona u tretiranom rastvoru. Deo nečistoća prevodi se u anodni mulj, a bakar iz anode i rastvora taloži na katodnoj osnovi. Ispitanim procesom, za tretman otpadnog rastvora iz komercijalnog procesa elektrolize bakra korišćene su bakarne anode dobijene iz sekundarnih materijala na bazi bakra, čime je potvrđena i ekološka opravdanost procesa.

Ključne reči: otpadni rastvori elektrolize bakra, bakarna anoda, nikl, olovo, antimon, kalaj, arsen, elektroliza, anodni mulj.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija, hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 669.347(043.3)

## **Treatment of the waste solutions from the copper electrorefinement process using the copper anodes of non-standard chemical composition**

### **Abstract**

For more than a century, electrolytic refining is the main process for obtaining copper whose physical and chemical properties meet strict requirements for application in electronics, electrical engineering, energy, microelectronics. The accumulation of impurities such as nickel, arsenic, iron, antimony, leads to changes in the chemical composition of the electrolyte as one of the basic parameters in the process of copper cathodes obtaining. At the same time, due to a sudden increase in demand and reduction of copper content in the ores, secondary materials are increasingly being used to commercial copper anode production.

The text of this dissertation gives a broad overview of the results obtained by examining the possibility of using the copper anodes of non-standard chemical composition (high contents of Ni, Pb, Sn and Sb) for electrolytic treatment of the waste sulfur-acid solutions. These solutions are obtained during the commercial electrolytic copper refining process. As well as the high concentration of Cu ions, these solutions contain high concentrations of Ni and As ions. The tests were focused on the anode passivation behavior, changes in the chemical composition of the solution, obtaining cathode deposit and anode slime. Components for the anodes preparing were selected on the basis of literature data for the chemical composition of the anodes obtained from the raw materials and the behavior of impurities in the copper refining process. Nickel content in the anodes had a constant value of 5, 7.5 or 10 mass %, whereas the content of Pb, Sn and Sb was ranged from 0.1 to 1 mass% per item. Different combinations of these values were used for anodes preparation.

Electrochemical measurements that were performed on laboratory type equipment, applying the method of anodic linear sweep voltammetry (ALSV), were used for preliminary investigations of anodes dissolution in acidic solution. The passivation peaks are registered on all voltammograms obtained by recording the various anode samples. But, the values of the potential and current density were different. Comparing the results for series of anodes with the same nickel content (5, 7.5 or 10 mass % Ni), it

was found that anodes with a higher content of impurities (Pb+Sn+Sb mass %) in the passive area inputs at lower current density. Current density for dissolution the copper anodes of non-standard chemical composition, which range up to  $360 \text{ mA/cm}^2$ , is the higher than the current density for dissolution the commercial copper anodes ( $220 \text{ mA/cm}^2$ ). The results confirmed that the copper anodes with high content of Ni, Pb, Sn and Sb could be refine in galvanostatic conditions at current density which value is characteristic of commercial process. Investigations of the electrolytic treatment of the waste sulfur acid solution with high content of Cu, Ni and As, at current density whose value is within commercial value, were carried out on the large scale equipment. The results represent a reasonable basis for continued research in industrial conditions. Refining of copper anodes was performed with constant galvanostatic pulse ( $25 \text{ mA/cm}^2$ ), at two different temperatures of the working solution ( $T_1 = 63 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $T_2 = 73 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) during the 72 h, the weight of each anode was about 7 kg. Based on the change of cell voltage value, which is measured and recorded by every 10 s for 72 h, it was found that all the anodes are dissolved during the process. Changing the cell voltage was carried out in several characteristic phases. The results showed that none of the anodes is not permanent passivation. In a number of the anodes, the passivation is appeared for a few minutes to a maximum of 40 minutes, but the anodes were reactivated after this time and continue to dissolve. The appearance of a stable and oscillatory phase was registered during the rafination of all anodes. By analysis the occurrence of anode passivation, it was found that the passivation is more common in the anodes with the lower values of Ni content. At the anodes with 5 mass % Ni, the peak of passivation phenomenon was observed in 75 % of the all anodes, and in the anodes of the 10 mass % Ni, passivation phenomenon was registered in 12.5 % of the total number of anodes.

The analysis of the concentration of Cu and Ni ions in solution showed that the Cu ions concentration decreases and the Ni concentration increases. Maximum concentration of Cu ions is reduced to about 3 % and the concentration of Ni ions maximized to 150 % of the respective baseline values. The decreasing of copper ions concentration was confirmed that along with the process of electrolytic refining of anodes occurs the electroextraction of copper from working solution. That is confirmed by the data for the cathode deposits mass, which for all anodes and both temperatures is the higher than



mass of copper that dissolve from the anodes. For a number of anodes, cathode mass of deposit is greater than the theoretical values of the Cu mass that can precipitate at working current density. The different temperatures of the solution have no influence on the composition of the electrolyte. The investigation of the changes the arsenic ions concentrations have shown that the concentration was decreased compared to baseline value. The biggest concentration changing (about 95 %) was registered during the refining of anode with 7.5 % Ni and 2.5 mass % Pb+Sn+Sb. The concentration of tin ions at the end of each experiment was greater than the baseline. During the first 24 h concentration changing was the highest, and in the continuation of the process the concentration changing varied from anode to anode. Changing the concentration of antimony in the first 24 h had an upward trend compared to the baseline value. The concentration of antimony is changed up to the end of the tests but there were no proper dependency.

The analysis of the anode slime chemical composition were confirmed that the next elements are present in the slime: Pb, Sn, Sb, As, Ni and Cu. Based on the data of the anode slime mass and the weight of dissolved anodes, it was found that the percentage of anode slime is higher for the anodes with a higher content of Pb+Sn+Sb, at lower temperature. The maximum value of 12.67 % is obtained by refining the anode with 7.5 mass % Ni and 2.07 mass % Pb+Sn+Sb, and the minimum value of 0.58 % is obtained by refining the anode with 10 mass % Ni and 0.305 mass % Pb+Sn+Sb .

The physical appearance and weight of cathode deposits have confirmed that during the treatment of sulfur-acid, two processes are conducted: electrorefining of copper anodes and copper electroextraction from the working solution. Reducing the concentration of copper ions and increasing the concentration of nickel ions in solution were created the conditions for the extraction of nickel using appropriate methods.

The results showed that the electrolytic refining of copper anodes with increased Ni, Pb, Sn and Sb reduces the concentration of copper and arsenic ions and increases the concentration of nickel ions in the treated solution. Part of impurities translates into the anode slime, and the copper from anodes and from solution deposited on the cathodes. The tested process, treatment of waste solutions from the commercial copper electrolysis using the copper anodes obtained from the secondary copper-based materials, thereby providing an environmental justification.

Key words: waste solution, commercial copper electrolysis, copper anode, nickel, lead, antimony, tin, electrolysis, anode slime

Scientific field: Technological Engineering

Narrow scientific field: Chemistry, Chemical Technology, Chemical Engineering

UDK number: 669.347(043.3)

## SADRŽAJ

	Str.
1. UVOD	1.
2. LITERATURNI PREGLED I TEORIJSKE OSNOVE	5.
2.1. ELEKTROLITIČKA RAFINACIJA METALA	5.
2.2. ELEKTROLITIČKI BAKAR	6.
2.2.1. Elektroekstrakcija bakra	6.
2.2.2. Elektrolitička rafinacija bakra	6.
2.2.2.1. <i>Anodni bakar</i>	9.
2.2.2.2. <i>Elektrolit</i>	16.
2.2.2.3. <i>Anodni mulj</i>	20.
2.3. PREDMET ISTRAŽIVANJA	23.
3. EKSPERIMENTALNI DEO	25.
3.1. ELEKTROHEMIJSKA MERENJA	25.
3.2. ELEKTROLITIČKI TRETMAN OTPADNIH RASTVORA	26.
3.2.1. Karakteristike opreme	26.
3.3. MATERIJALI I HEMIJSKE METODE	33.
3.3.1. Bakarne anode nestandardnog hemijskog sastava	33.
3.3.2. Polazne katode	38.
3.3.3. Radni rastvor	39.
3.3.4. Organski aditivi	40.
3.4. OPIS PROCESA ELEKTROLIZE	40.
4. REZULTATI I DISKUSIJA	43.
4.1. ELEKTROHEMIJSKA MERENJA	43.
4.2. ELEKTROLITIČKI TRETMAN OTPADNIH RASTVORA	45.
4.2.1. Bakarne anode nestandardnog hemijskog sastava	46.
4.2.1.1. <i>Hemijski sastav anodnog bakra</i>	46.
4.2.1.2. <i>Sadržaj kiseonika u anodnom bakru</i>	50.
4.2.2. Promena mase anoda	51.
4.2.3. Promena napona na ćeliji	53.
4.2.3.1. <i>Uticaj sadržaja nečistoća iz anode na vreme trajanja stabilne faze</i>	70.
4.2.3.2. <i>Uticaj sadržaja nečistoća iz anode na vreme trajanja oscilatorne faze</i>	73.
4.2.3.3. <i>Uticaj sadržaja nečistoća iz anode na pojavu prve pasivacije anode</i>	75.
4.2.4. Elektrolit	77.
4.2.5. Anodni mulj	87.
4.2.6. Katodni talog	102.
4.2.7. Bilans materijala	109.
5. ZAKLJUČAK	113.

LITERATURA	118.
BIOGRAFIJA	126.
RADOVI PROISTEKLI IZ REZULTATA DOKTORSKE DISERTACIJE	128.
Prilog 1.	131.
Prilog 2.	132.
Prilog 3.	133.

## 1. UVOD

Zahvaljujući svojim prirodnim svojstvima bakar je u upotrebi najmanje šest hiljada godina, a prva njegova primena vezana je za izradu alata, oružja, nakita. Činjenica da je jedna epoha u razvoju ljudskog društva nazvana "bronzano doba" govori o značaju ovog metala.

Primitivno topljenje bakarne rude, koje se pominje u četvrtom milenijumu pre nove ere, predstavlja osnove moderne metalurgije bakra. Uporedo sa krupnim naučno-tehničkim progresom, krajem osamnaestog i početkom devetnaestog veka dolazi do naglog rasta proizvodnje i potrošnje bakra. Međutim, tek pronalazak elektriciteta i masovna primena električne energije krajem devetnaestog i početkom dvadesetog veka dovode do toga da bakar, zahvaljujući osobinama kao što su odlična električna i toplotna provodljivost, otpornost na koroziju, kovnost i duktilnost, postane jedna od najvažnijih industrijskih sirovina čija je potrošnja rapidno rasla [1-4]. Rast i razvoj proizvodnje bakra doveo je do pojave novih proizvoda i važnih strukturnih promena u industrijskoj proizvodnji. Posebno je značajan doprinos u razvoju proizvodnje i potrošnje električne energije, u elektro industriji, elektronici, telekomunikacijama, vojnoj i saobraćajnoj industriji, za razvoj informacionih tehnologija.

Najveći deo svetske proizvodnje bakra potiče iz pirometalurške prerade kompleksnih ruda. Elektrolitički bakar, koji predstavlja krajnji proizvod, dobija se u procesu elektrolitičke rafinacije, pri čemu se plameno rafinisani bakar sa sadržajem od 98,0 do 99,5 % Cu prečišćava u sumporno-kiselom rastvoru koji sadrži 40-50 g/dm<sup>3</sup> Cu, 170-200 g/dm<sup>3</sup> slobodne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10-20 g/dm<sup>3</sup> Ni, do 20 g/dm<sup>3</sup> As i različite nečistoće [5]. Elektroliza se izvodi u ćelijama za elektrolizu, pod dejstvom jednosmerne struje, rastvaranjem bakra iz nečiste anode i taloženjem na katodi. U anodama su pored bakra kao osnovnog metala prisutne i druge nečistoće koje utiču na strukturu anodnog materijala i samim tim menjaju njena svojstva. Za vreme trajanja konstantnog galvanostatskog pulsa primese mogu da se rastvore iz anode uz mogućnost da: ostanu rastvorene u osnovnom elektrolitu, pređu u nerastvoran talog, formiraju "lebdeći mulj" i eventualno se istalože na katodi, čime mogu da izazovu pasivaciju anode, zaprljanje katodnog taloga i elektrolita. Zaprljanje katodnog taloga i pasivacija anoda mogu biti izbegnuti strogom kontrolom sadržaja nečistoća (rastvornih i nerastvornih) u radnom elektrolitu. Kontrola sadržaja nečistoća u elektrolitu, u industrijskim uslovima se

najčešće postiže kontinualnim izvođenjem dela elektrolita iz cirkulacionog sistema radi izdvajanja bakra i drugih nečistoća. Izbor metode za tretman zaprljanog elektrolita zavisi od vrste i stepena onečišćenja elektrolita, a najčešće se koriste različite hemijske metode, solventna ekstrakcija, membranski procesi, jonska izmena, elektrohemijske metode [6,7]. Tretman otpadnog elektrolita u uslovima industrijske proizvodnje odvija se kroz sledeće faze: odbakrivanje, izdvajanje arsena, antimona i bizmuta i izdvajanje nikla u obliku soli. Za odbakrivanje se koristi proces elektroekstrakcije bakra korišćenjem nerastvornih anoda, najčešće olovnih. Legiranje olova sa antimonom ima za cilj da se dobiju anode povećane tvrdoće, boljih korozionih karakteristika, bolje provodljivosti, smanjene anodne polarizacije. Arsen, antimon i bizmut takođe se izdvajaju iz rastvora tokom procesa elektroekstrakcije bakra, a koristi se i solventna ekstrakcija. Nikl, gvožđe i kobalt izdvajaju se ili u obliku sulfida ili se nikl izdvaja kao  $\text{NiSO}_4$  [8]. Ovim postupkom postiže se efikasno izdvajanje bakra i nečistoća prisutnih u elektrolitu, ali su visoka cena koštanja, pojava toksičnog gasa arsina, nizak kvalitet  $\text{NiSO}_4$  i gubitak sumporne kiseline, bitni nedostaci procesa. U zavisnosti od koncentracije bakra u radnom rastvoru, dobija se katodni bakar različitog kvaliteta.

Konstantna proizvodnja i potrošnja bakra i njegovih legura su ključni faktori razvoja društva, tako da racionalna eksploatacija i korišćenje resursa bakra predstavljaju važne činioce održivog razvoja i društveno odgovornog ponašanja. Potražnja za bakrom i dalje će podsticati otkrića novih ležišta i dalji razvoj tehnologija prerade sekundarnih sirovina na bazi bakra. Objedinjeni podaci iz zemalja Evropske Unije (EU-27) za 2008. godinu pokazuju da je 67 % rafinisanog bakra poticalo iz primarne proizvodnje, a 33 % iz sekundarne proizvodnje [9]. Velike količine čvrstih otpadnih materijala pojavljuju se u procesu topljenja bakra i potrebno ih je reciklirati u cilju izdvajanja korisnih komponenti. Proces reciklaže jeftiniji je od procesa proizvodnje bakra iz primarnih sirovina, a postiže se i očuvanje mineralnih resursa. Izbor metode za recikliranje zavisi od vrste materijala. Najčešće se ovi materijali kroz proces topioničke prerade finalizuju do bakarnih anoda koje se elektrolitički rafinišu do katodnog bakra.

Ideja ove doktorske disertacije je da se otpadni rastvori visoke koncentracije bakra, nikla, arsena i sumporne kiseline, nastalih u komercijalnoj proizvodnji katodnog bakra, upotrebe kao elektroliti tokom procesa elektrolitičke rafinacije bakarnih anoda dobijenih iz sekundarnih sirovina. Pored bakra kao makro komponente, anode treba da sadrže i

elemente čije bi prisustvo omogućilo da se u otpadnom rastvoru sadržaj bakra (na račun formiranja katodnog bakra) i arsena (na račun formiranja anodnog mulja) svede na minimum, a da se značajno poveća koncentracija nikla u rastvoru. Hemijski sastav anode trebao bi da obezbedi kontinualno rastvaranje anode za vreme procesa rafinacije. Preradom sekundarnih materijala na bazi bakra koji sadrže nikl, olovo, kalaj i antimon postiglo bi se da se procesom topljenja prevedu u anodni materijal koji dalje može da se elektrolitički rafiniše. Kako su sastav i temperatura elektrolita dva veoma bitna tehnološka parametra za pravilno odvijanje procesa elektrolize, a smanjenje temperature elektrolita dovodi do ranije pasivacije anoda, povećanje temperature radnog rastvora trebalo bi da odloži pasivaciju anode.

U slučaju kada je sadržaj nikla u anodi manji od 0,3 %, rastvorljivost nikla u elektrolitu je gotovo 100 %. U slučaju višeg sadržaja nikla, formiraju se NiO i Cu-Ni-Sb oksidi koji su nerastvorni u elektrolitu i koji prelaze u anodni mulj [10,11]. Količina formiranog NiO zavisi i od sadržaja kiseonika u anodama. Što je veći sadržaj kiseonika utoliko je veći sadržaj NiO u anodama, a samim tim i u anodnom mulju. Sadržaj antimona koji je manji od 0,01 % nema bitnog uticaja na elektrohemijsko ponašanje anoda, ali može da izazove sferoidizaciju Cu<sub>2</sub>O u oblasti eutektikuma, dok sadržaj veći od 0,05 % u prisustvu nikla već od 0,25 %, vodi do formiranja tankih listastih inkluzija po granici zrna [12,13]. Arsen i antimon formiraju jedinjenje tipa 2As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koje lako iz rastvornog prelazi u fino dispergovano čvrsto stanje poznato kao "lebdeći mulj". Olovo se, ako je u anodi prisutno u malim količinama, može naći u obliku čvrstog rastvora, ali je najčešće prisutno u obliku oksidnih inkluzija [14]. Smatra se da visoke koncentracije olova u anodi, snižavaju sadržaj arsena, antimona i bizmuta u elektrolitu, formiranjem oksida [7]. Pretpostavlja se da se olovo anodno rastvara zajedno sa bakrom i precipitira kao PbSO<sub>4</sub>. Povećanje sadržaja olova ubrzava pasivizaciju bakarnih anoda, ali ukoliko je prisutan i kiseonik, anode se neće pasivirati. Poznato je da se kalaj u bakarnim anodama uglavnom nalazi kao SnO<sub>2</sub>, a nešto ređe u mešovitim oblicima oksida, formiranih na granici zrna bakra. Samo oko 10 % ukupnog kalaja nalazi se u čvrstom rastvoru bakra [12]. Tokom procesa elektrolize, kalaj može da se oksidiše do četvorovalentnog jona, koji precipitira u obliku Sn(IV) forme i prelazi u anodni mulj. Mulj se ili taloži na dno ćelije, ili cirkuliše sa elektrolitom ili se zadržava na anodi. Sloj mulja povećava otpor difuzionog sloja i može dovesti do pasivacije anode koja je

praćena naglim porastom anodnog potencijala bez promene jačine struje. Vrednost gustine struje biće u granicama karakterističnim za industrijske uslove proizvodnje katodnog bakra.

Malo je podataka u literaturi na osnovu kojih se može steći kompletan uvid u ponašanje bakarnih anoda sa povećanim sadržajem nikla, olova, kalaja i antimona tokom procesa elektrolize. Ispitivanja koja su vršili Mubarok, Antrekowitsch i Mori [15] ukazala su na probleme koje ovakve anode izazivaju tokom komercijalnog procesa elektrolitičke rafinacije, ali nema podataka kako se ovakve anode ponašaju u otpadnom elektrolitu koji sadrži visoke koncentracije bakra, nikla i arsena.

Za preliminarna ispitivanja koristiće se laboratorijska oprema, a ispitivanja na uvećanom laboratorijskom postrojenju imaju za cilj da parametre procesa što više približe industrijskim uslovima proizvodnje. Rezultati dobijeni kontinualnim praćenjem promene napona na ćeliji i anodnog potencijala, kao i toka materijala tokom 72 h svakog pojedinačnog testa elektrolize, predstavljaće realnu osnovu za proveru u poluindustrijskim uslovima a kao krajnji cilj ispitivanja, za primenu u industrijskim uslovima proizvodnje.



## 2. LITERATURNI PREGLED I TEORIJSKE OSNOVE

### 2.1. ELEKTROLITIČKA RAFINACIJA METALA

Elektrolitička rafinacija metala je proces prečišćavanja u cilju otklanjanja nečistoća koje mogu imati negativan uticaj na fizičko-hemijske i mehaničke osobine osnovnog metala. Veliki broj metala može se prečistiti ovim postupkom, ali na osnovu podataka o preradi osam miliona tona godišnje, bakar premašuje sve ostale [16-18]. Tokom anodnog rastvaranja, nečistoće negativnijeg ravnotežnog potencijala od ravnotežnog potencijala osnovnog metala, rastvaraju se zajedno sa osnovnim metalom i u formi jona prelaze u elektrolit. Tokom katodnog taloženja, svi elementi čiji je ravnotežni potencijal viši od potencijala osnovnog metala, mogu biti istaloženi na katodnoj površini. Vrednosti karakterističnih tehnoloških parametara za elektrolitičku rafinaciju nekih metala (bakar, nikel, kobalt, olovo i kalaj) prikazane su u tabeli 1 [19]. Elektroliti i drugi parametri procesa moraju biti odabrani tako da se i anodno rastvaranje i taloženje metala odvijaju sa visokim stepenom efikasnosti kao i da stepen prelaska nečistoća sa anode na katodu bude sveden na minimum. Takođe, parametri procesa treba da spreče pasivaciju anode i omoguće da se dobije talog odgovarajućih fizičko-hemijskih karakteristika. Ukoliko je neophodno, elektrolitu se dodaju aditivi koji obezbeđuju pravilan način rada obe elektrode. Organska jedinjenja mogu biti okludovana na površini katode što uzrokuje smanjenje čistoće katodnog taloga, pa se ukoliko je moguće, izbegava njihovo dodavanje [20,21].

Tabela 1. Karakteristični parametri elektrolitičke rafinacije nekih metala [19]

Metal	C (g/dm <sup>3</sup> )	D (mA/cm <sup>2</sup> )	U (V)	T (°C)	η (%)	Metalne nečistoće	
						Mulj	Rastvor
Cu	CuSO <sub>4</sub> (100-140) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (180-250)	10-20	0,15-0,30	60	95	Ag, Au, Ni, Pb, Sb	Ni, As, Fe, Co
Ni	NiSO <sub>4</sub> (140-160) NaCl (190) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (10-20)	15-20	1,5-3,0	60	98	Ag, Au, Pt	Cu, Co
Co	CoSO <sub>4</sub> (150-160) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (120-140) NaCl (15-20) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (10-20)	15-20	1,5-3,0	60	75 -85	-	Ni, Cu
Pb	Pb <sup>2+</sup> (60-80) H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (50-100)	15-25	0,3-0,6	30 -50	95	Bi, Ag, Au, Sb	-
Sn	Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> (40-80) NaOH (8-20)	5-15	0,3-0,6	20 -60	65	Pb, Sb	-

gde je: C (g/dm<sup>3</sup>) – koncentracija komponenata u elektrolitu; D (mA/cm<sup>2</sup>) – gustina struje; U (V) – napon na ćeliji; T (°C) – temperatura elektrolita; η (%) - strujno iskorišćenje.

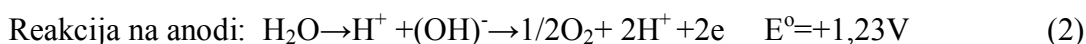
## 2.2. ELEKTROLITIČKI BAKAR

Dobijanje bakra visoke čistoće u industrijskim uslovima, odvija se kroz dva nezavisna procesa: elektrolitičkom rafinacijom i elektroekstrakcijom. Proces elektrolitičke rafinacije koristi se za prečišćavanje plameno rafinisanog bakra dobijenog pirometalurškom preradom rude bakra ili bakarnog otpada, a proces elektroekstrakcije bakra za izdvajanje bakra iz rastvora dobijenog nakon hidrometalurškog tretmana oksidnih i sekundarnih sulfidnih ruda [22,23].

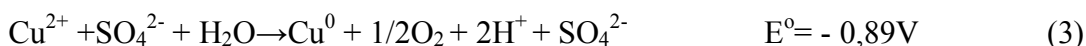
### 2.2.1. Elektroekstrakcija bakra

Procesom elektroekstrakcije, bakar se pod dejstvom jednosmerne struje iz rastvora taloži direktno na katodu. Olovo legirano sa Sb, Ag, Sn i Ca najčešće se koristi kao nerastvorna anoda na kojoj se tokom procesa oslobađa kiseonik.

Opšte elektrohemijske reakcije za ovaj proces prikazane su pojedinačnim reakcijama na katodi i anodi kao i zbirnom reakcijom u sistemu [22]:



Zbirna reakcija:



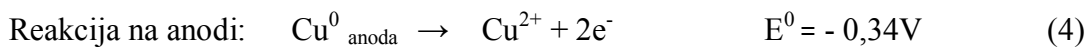
### 2.2.2. Elektrolitička rafinacija bakra

Prvi patenti James Elkington-a, koji se odnose na definisanje uslova procesa elektrolitičke rafinacije bakra, publikovani su u Engleskoj u periodu od 1865. do 1870. godine. Plameno rafinisani bakar, izliven u obliku ploča, predstavlja anodu koju treba prečistiti u cilju dobijanja bakra odgovarajućeg kvaliteta. Tokom procesa, bakar se u ćelijama za elektrolizu pod dejstvom jednosmerne struje rastvara iz anode, prelazi u elektrolit i taloži na katodi. Neke od nečistoća prisutnih u anodi (As, Sb, Bi, Ni, Fe) takođe se rastvaraju u elektrolitu, i to delimično ili potpuno, cirkulišu sa elektrolitom, a

neke se zadržavaju na površini anode u formi anodnog mulja koji posle izvesnog vremena spada sa anode na dno ćelije. Kako bi se izbegla kontaminacija katodnog bakra tokom procesa, sadržaj nečistoća u elektrolitu se održava u propisanim granicama. Plemeniti metali, selen i telur direktno prelaze u anodni mulj. Tiourea, želatin, Aviton, Safranin su najčešće korišćeni aditivi koji obezbeđuju glatku površinu katodnog taloga bez dendrita i šupljina. Hlorni joni dodaju se u elektrolit radi poboljšanja rastvorljivosti anode [24,25].

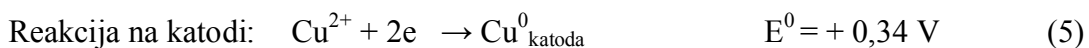
\* Elektrodni procesi

Opšti princip rastvaranja bakra iz nečiste bakarne anode prikazan je reakcijom (4) odakle se vidi da se metalni bakar u rastvoru odgovarajućeg sastava direktno oksidiše do  $\text{Cu}^{2+}$  jona [22]:

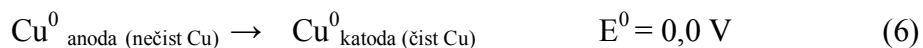


Međutim, mnoga fundamentalna istraživanja su potvrdila da se proces oksidacije bakra sastoji od dva jednostavna procesa [26-30]. Da se reakcija odvija kroz dva odvojena koraka prvi su potvrdili Mattson i Bockris [26] pri čemu sporiji proces određuje brzinu reakcije. U sulfatno kiselom rastvoru dolazi do sledećih reakcija:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$  i  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$ .

U isto vreme,  $\text{Cu}^{2+}$  joni se transportuju do katode gde se redukuju do metala bakra prema sledećoj reakciji:



Ukupna reakcija rastvaranja bakra iz anode i taloženja na katodi može se prikazati reakcijom:



U praksi uvek postoji razlika u potencijalu. Ova razlika u potencijalu smanjuje vrednost katodnog potencijala a povećava vrednost anodnog potencijala. Posledica toga je da se tipične vrednosti potencijala bakra kreću u granicama od 0,15 do 0,40 V.

Bakar se u rastvoru  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ , nalazi u obliku dvovalentnog jona. Istovremeno se u prisustvu metalnog bakra, između rastvora i metala uspostavlja ravnoteža uz obrazovanje jednovalentnog jona bakra prema sledećoj reakciji:



Na osnovu vrednosti konstante ravnoteže  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  za rastvor koji sadrži  $40 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}$  i  $190 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ , dobijeno je da je koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  jona 1000 puta veća od koncentracije  $\text{Cu}^+$  jona bakra na temperaturi od  $25^\circ\text{C}$  dok se taj odnos smanjuje na 200 za temperaturu od  $60^\circ\text{C}$ . Ovim podacima iz literature [31] potvrđeno je da se sa povećanjem temperature elektrolita povećava sadržaj jednovalentnog jona bakra. Kako je u rastvoru  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ , u prisustvu metalnog bakra registrovano prisustvo i jednovalentnih i dvovalentnih jona bakra, njihova redukcija se odvija saglasno sledećim polureakcijama:



Brzina ovih polureakcija određena je hemijskom ravnotežom između  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cu}^+$  jona.

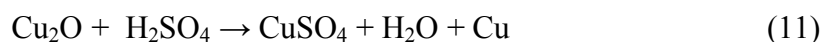
Prisustvo jona različitog stepena kiselosti pruža mogućnost za uspostavljanje i sledeće ravnoteže:



Ravnotežni potencijal ove reakcije (0,17 V) je razlika potencijala jednačina (8) i (9).

Potenciodinamička merenja su takođe potvrdila da se bakar rastvara kroz dva stepena, da je  $\text{Cu}^{2+}$  dominantna forma, a da je  $\text{Cu}^+$  forma prisutna u mnogo manjoj meri [32].

Anodna pasivacija je jedan od osnovnih problema koji se javljaju u industrijskim uslovima procesa, a može da bude posledica formiranja sloja bakar sulfata na površini anode [32,33]. Kod anoda sa sadržajem kiseonika u opsegu od 0,1 – 0,3 % registrovano je prisustvo  $\text{Cu}_2\text{O}$  forme koja je takođe registrovana i u mulju prisutnom na površini anode. Reakcijom oksidne forme bakra i sumporne kiseline, tokom elektrolize dolazi do delimičnog rastvaranja oksidne forme bakra pri čemu nastaje so bakar sulfata i elementarni bakar:



Kako je hemijsko rastvaranje ove forme intezivnije od elektrohemijskog, koncentracija bakra u elektrolitu se povećava, što je karakteristika procesa elektrolitičke rafinacije anodnog bakra [32,34]. Narušena ravnoteža reakcije (7) dovodi do stvaranja praškastog bakra koji se jako teško taloži, učestvuje u stvaranju sloja mulja na anodi i potpomaže stvaranju bakar sulfata koji ubrzava proces pasivacije.

### 2.2.2.1. Anodni bakar

Kvalitet katodnog bakra prvenstveno je uslovljen kvalitetom anodnog bakra, uslovima elektrolize (sastav, temperatura, brzina cirkulacije elektrolita) i vrednošću katodne gustine struje [35,36].

Sirovine za topioničku preradu su sve kompleksnije tako da se i uticaj nečistoća na proces elektrolize anodnog bakra stalno menja. Anode dobijene iz sekundarnih sirovina generalno su bogate niklom, olovom, antimonom i kalajem, a zabeležen je nizak sadržaj selena, telura i srebra [37]. Ponašanje nečistoća i prisutnih faza tokom elektrolitičke rafinacije u principu je isto kao i kod anoda dobijenih iz primarnih sirovina, ali je količina faza različita. Jedna od bitnih razlika u sastavu ovih anoda je u sadržaju Sn [38]. Tokom faze očvršćavanja, neki elementi prelaze u čvrstu fazu (Ni) a neki u rastop (As, Sb, Bi) [36]. Takozvana "mineralogija" anoda direktno utiče na pasivaciju anode, formiranje lebdećeg mulja, taloženje mulja kao i na mogućnost izdvajanja korisnih i visokovrednih komponenti iz dobijenog mulja [37]. Količina inkluzionih faza, prvenstveno oksida, direktna je posledica sadržaja elemenata u anodi. Jedino se  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{NiO}$  formiraju tokom primarne kristalizacije dok ostale forme nastaju tokom sekundarne kristalizacije izazivajući lokalno nagomilavanje. Faze koje sadrže minimalne količine nečistoća kao što su Sb, Sn, Pb i Bi registrovane su ili kao slojevi na primarnim kristalima ili se nehomogeno distribuiraju u eutektičkoj fazi [38].

\* Primese u anodnom bakru i njihov uticaj na proces elektrolize

Put prečišćavanja komercijalnog anodnog bakra u procesu elektrolize, može se pratiti ponašanjem elemenata koji su u anodi prisutni kao nečistoće. Hemijski sastav komercijalnih anoda bakra sa sadržajem Ni do vrednosti od 0,67 % i forme u kojima su pojedini elementi prisutni u anodi prikazani su u tabeli 2 [10].

Tabela 2. Sastav komercijalnih anoda i prisutne forme

Element	Sadržaj, %	Prisutne forme
1.	2.	3.
Cu	>99	Cu, $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Cu}_2(\text{Se}, \text{Te})$ , kompleksni oksidi
Ni	0,02-0,67	Ni-čvrst rastvor, $\text{NiO}$ , kompleksni oksidi
Pb	0,006-0,27	Pb-čvrst rastvor, kompleksni oksidi
Se	0,034-0,22	$\text{Cu}_2(\text{Se}, \text{Te})$ i $\text{Ag}_2(\text{Se}, \text{Te})$

1.	2.	3.
Te	0,001-0,007	Cu <sub>2</sub> (Se, Te) i Ag <sub>2</sub> (Se, Te)
As	0,004-0,039	As-čvrst rastvor, kompleksni oksidi
Sb	3 ppm-0,022 %	Kompleksni oksidi
Bi	5 ppm-0,007 %	Kompleksni oksidi
Ag	0,035-0,21	Ag-čvrst rastvor, Cu-Ag legure
Au	6 ppm-47ppm	Au-čvrst rastvor
Fe	0,001-0,006	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cu-Ni-Fe kompleksni oksid
O <sub>2</sub>	0,11-0,15	Oksid

Na osnovu ponašanja tokom elektrolize, Isakov [39] je primese iz anoda podelio u tri grupe:

- Prvu grupu čine primese čiji je potencijal rastvaranja dosta negativniji od potencijala rastvaranja bakra: Ni, Fe, Zn, Co. Tokom procesa akumuliraju se u elektrolitu.
- Drugu grupu čine primese čiji je potencijal rastvaranja znatno pozitivniji od potencijala rastvaranja bakra što onemogućava njihovo rastvaranje u elektrolitu već iste direktno prelaze u anodni mulj: Au, Ag, Pt, Se, Te. U ovu grupu svrstane su i nerastvorne soli kao što su PbSO<sub>4</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, koje iz rastvora prelaze u anodni mulj.
- Treću grupu čine primese čiji je potencijal rastvaranja blizak potencijalu rastvaranja bakra: As, Sb i Bi. Rastvaraju se iz anoda tokom elektrolize i pod određenim uslovima mogu da se talože (visoka koncentracija ovih elemenata, niska koncentracija Cu). Arsen (AsO<sup>-3</sup><sub>4</sub>) takođe može da reaguje sa Sb i Bi gradeći nerastvorno jedinjenje As-Sb-Bi poznato kao "lebdeći mulj".

Ponašanje karakterističnih primesa tokom procesa elektrolitičke rafinacije bakra prikazano je i u Tabeli 3.

Tabela 3. Ponašanje primesa tokom procesa elektrolize [40]

Rastvorljivost	Element	Forme u anodi		Rastvorljivost u elektrolitu	Forme u anodnom mulju
		Čvrst rastvor	Element/jedinjenje		
1. Anodno rastvaranje					
A) Rastvorne u elektrolitu	Ni	$\alpha$ Ni		Ni(II)	
	As	$\alpha$ As		As(III) As(V)	
	Sb	$\alpha$ Sb		Sb(III)	
	Bi		[Bi]	Bi(III)	
B) Taloženje iz elektrolita Hidroliza .....	As	$\alpha$ As		As(III)	Cu <sub>3</sub> As
	Sb	$\alpha$ Sb		Sb(III)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Bi		[Bi]		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Pb		[Pb]	Pb(II)	PbO
	Sn	$\alpha$ Sn		Sn(II)	SnO <sub>2</sub> xnH <sub>2</sub> O
Formiranje nerastvornih sulfata.....	Pb		[Pb]	Pb(II)	PbSO <sub>4</sub>
	Ni	$\alpha$ Ni		Ni(II)	NiSO <sub>4</sub>
	Bi		[Bi]	Bi(III)	Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
2. Rastvorne u elektrolitu	Kiseonik		[Cu <sub>2</sub> O ]		
3. Nerastvorne u elektrolitu					
Metalne nečistoće.....	Ag		[Ag]		Ag
Nemetalne nečistoće.....	Se		[Cu <sub>2</sub> Se]		Cu <sub>2</sub> Se
	S		[Cu <sub>2</sub> S]		Cu <sub>2</sub> S
	Ni		[NiO]		NiO
	As		[Cu <sub>3</sub> As]		Cu <sub>3</sub> As

---

	As		[As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]		As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Bi		[Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Sb		[Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Sn		[SnO <sub>2</sub> ]		SnO <sub>2</sub>
	Pb		[PbO]		PbO



Predmet istraživanja ove disertacije je ponašanje anoda sa povećanim sadržajem nikla, olova, kalaja i antimona tako da će dalja razmatranja biti prvenstveno usmerena na navedene elemente. U sledećoj tabeli prikazane su karakteristične vrednosti sadržaja rastvornih primesa u anodnom bakru u različitim topionicama u svetu [39]. Poređenjem vrednosti sadržaja navedenih elemenata vidi se da se iste razlikuju.

Tabela 4: Sadržaj rastvornih primesa u različitim topionicama (svetska praksa)

Topionica	Rastvorne primese u anodnom bakru, %						
	As	Sb	Bi	Fe	Pb	Ni	Sn
Baltimor	0,064	0,031	0,008	0,0017	0,031	0,157	-
Barber	0,10	0,10	0,002	-	0,1	0,2	-
Takoma	0,06	0,198	0,007	-	0,073	0,21	-
Grejt Fols	0,059	0,027	0,003	0,0028	0,024	0,028	-
La Oroja	0,10	0,7	0,01	0,02	0,6	0,025	-
Port Kembla	0,22	0,31	0,004	0,02	0,183	0,251	-
Hamburg	0,20	0,11	0,0042	0,10	0,17	0,34	0,1
Bor	0,015	0,004	0,001	0,008	0,01	0,02	0,001

\* Ponašanje nikla, antimona, olova, kalaja

Pri sadržaju nikla u anodi manjem od 0,3 %, prilikom očvršćavanja sav nikl prelazi u čvrst rastvor. Kod bakarnih anoda bogatih niklom, mogu se formirati sledeće oksidne faze: NiO, Cu-Sb-Ni, Cu-Sn-Ni [41]. Za anode dobijene iz sekundarnih materijala na bazi bakra karakteristično je da je sadržaj nikla veći od 0,3 % [42]. Negativan uticaj Ni na proces rafinacije ogleda se u tome što NiO pospešuje proces pasivacije anode, smanjuje rastvorljivost Cu iz anode, generiše veliku količinu nikla u anodni mulj, dok se pri sadržaju Ni većem od 1 % smanjuje rastvorljivost nikla [43, 44].

Podaci iz literature ukazuju na činjenicu da je samo 1/5 ukupne količine antimona u anodi prisutna u formi čvrstog rastvora [11]. Sadržaj antimona od 100 ppm ne menja bitno osobine anoda ali izaziva sferoidizaciju Cu<sub>2</sub>O u oblasti eutektikuma duž granice faza. Pri sadržaju Sb > 500 ppm i Ni > 2500 ppm, na granicama zrna nastaju tanki uključci, nalik pahuljicama [13]. Svetlucava sekundarna faza bakra koja se naziva "kupferglimmer" (forma Cu-Ni-Sb koja će biti korišćena u daljem tekstu) formira se tokom očvršćavanja anoda sa sadržajem Ni > 3000 ppm i Sb > 200 ppm [11,41-45]. Forsen i grupa autora [13] su na osnovu sprovedenih ispitivanja predložili da formula za

"kupferglimmer" bude  $3\text{Cu}_2\text{O}\cdot 4\text{NiO}\cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ , dok su Dutrizac i Chen [11] predložili formulu  $\text{Cu}_3\text{Ni}_{2-x}\text{SbO}_{6-x}$  ( $x = 0,1-0,2$ ). Takođe je utvrđeno da Sn (oko 17 ppm) može zameniti Sb i/ili se pridružiti strukturi pa se tada postojeća formula menja u  $\text{Cu}_3\text{Ni}_{2-x}(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_{6-x}$  ( $x = 0,1-0,2$ ). Pored sastava anoda (sadržaj Ni, Sb i kiseonik), količinu ove faze određuje i brzina očvršćavanja iz preostalog rastopa. Pri malim brzinama očvršćavanja dokazano je da je u anodi prisutna velika količina ove faze [13]. Povećanje količine ove faze pri sadržaju Ni većem od 3000 ppm uslovljeno je i povećanjem sadržaja Sb i kiseonika u granicama od 200 do 2000 ppm [46]. Oksidne faze nikla i bakra ( $\text{NiO}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) se lakše formiraju pri većem sadržaju kiseonika mada se najveća količina Ni rastvara u Cu osnovi bez obzira na prisustvo oksidne faze nikla i Cu-Ni-Sb faze. Utvrđeno je da je pri sadržaju Ni od 4700 ppm i 300 ppm Sb, više od 85 % ukupnog Ni prisutno u formi čvrstog rastvora u Cu osnovi a Cu-Ni-Sb faza može biti prisutna i bez istovremenog prisustva  $\text{NiO}$  u anodi [47]. Nikl prisutan u elementarnoj formi u anodi, rastvara se i prelazi u elektrolit u obliku nikl sulfata dok je  $\text{NiO}$  nerastvoran. Koncentracija jona nikla u elektrolitu do  $25 \text{ g/dm}^3$  je koncentracija koja nema štetan uticaj na katodni talog. Međutim, visoka koncentracija umanjuje rastvorljivost bakra na granici anoda - elektrolit i dovodi do pasivacije anode i prekida procesa elektrolize [6]. Prisustvo nikla u katodnom talogu objašnjava se kao posledica inkluzije elektrolita u katodni talog ili elektrohemijske redukcije [48].

Rastvorene soli  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{ZnSO}_4$  učestvuju u prenosu električne energije i stvaraju nepovoljne uslove za razelektrisanje jona bakra, čime se smanjuje njegova koncentracija u okolini katode. Pored toga, povećanje koncentracije balastnih soli smanjuje električnu provodljivost elektrolita.

Antimon se u anodama uglavnom nalazi u obliku oksidnih inkluzija Cu-Pb-As-Sb-Bi duž granica zrna [40]. Sadržaj antimona u komercijalnim anodama bakra može da se kreće i do 0,4 % [37] dok vrednosti od 0,2 do 0,3% Sb, pri gustinama struje od  $15 \text{ mA/cm}^2$ , nemaju veliki uticaj na proces elektrolize [39]. Problemi koji se mogu javiti su povećani napon na ćeliji i stvaranje opni na površini anode. Pri anodnom rastvaranju, antimon obrazuje trovanentene jone (sulfat  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ) koji zbog hidrolize i slabe rastvorljivosti prelaze u anodni mulj u obliku  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ . Međutim, postoji indikacija da u kiselom rastvoru egzistira  $0,2 - 0,3 \text{ g/dm}^3$  antimona u obliku sulfata. U prisustvu hlorida

(NaCl, HCl) deo antimona se vezuje u obliku nerastvornog oksihlorida, što se koristi za smanjenje njegovog sadržaja u elektrolitu.

Trovalentni Sb sa petovalentnim As u elektrolitu formira nerastvorno jedinjenje  $SbAsO_5$  a takođe i jedinjenje tipa  $2As_2O_5 \cdot Sb_2O_3$  čija se rastvorljivost bitno menja u temperaturnom intervalu 50-60 °C. Ova jedinjenja imaju osobinu da, u slučaju sniženja temperature elektrolita, iz rastvornog stanja prelaze u sitno disperznu čvrstu fazu, poznatu kao lebdeći mulj. Lebdeći mulj izaziva niz negativnih pojava u procesu elektrolize, a pre svega pogoršanje hemijskog kvaliteta katodnog bakra (uključenje mulja u kristalnu strukturu, povećani sadržaj primesa).

Arsen u rastvor prelazi u obliku sulfata  $As_2(SO_4)_3$  koji kao i antimonova so podleže hidrolizi [39] po reakcijama:  $As_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow As_2O_3 + 3H_2SO_4$  i  $As_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3AsO_3$ . Pored trovalentnog, u elektrolitu je zabeleženo i prisustvo petovalentnog jona arsena. Arsen se rastvara više od antimona i zbog toga njegov sadržaj u elektrolitu može dostići visoke vrednosti. Pri sadržaju As u elektrolitu do vrednosti od 15 g/dm<sup>3</sup>, sadržaj Sb može biti do 1 g/dm<sup>3</sup> [6] što se objašnjava mogućnošću formiranja koloidnih struktura ova dva oksida. Do uključivanja jedinjenja arsena u katodni talog može doći na različite načine:

- elektrolitički, usled bliskosti potencijala izdvajanja bakra i arsena ( $\varphi_{Cu} = 0,34$  V;  $\varphi_{As} = 0,29$  V),
- mehanički – zajedno sa česticama podignutog i lebdećeg anodnog mulja,
- okluzijom elektrolita u kristalnoj strukturi katodnog taloga.

Rezultati ispitivanja prezentovani u radu grupe autora [48] pokazali su da pri sadržaju bakra u elektrolitu manjem od 10 g/dm<sup>3</sup> može doći do taloženja Sb, As i Bi na površini katode, a isti elementi učestvuju i u seriji sekundarnih reakcija dovodeći do pojave lebdećeg mulja. Takođe, pokazano je da se koncentracija jona As i Ni ne menja do vrednosti koncentracije Cu od 6,45g/dm<sup>3</sup>. Prilikom smanjenja koncentracije Cu ispod 10 g/dm<sup>3</sup>, isti autori su utvrdili da je smanjenje koncentracije Sb od 32,7 % registrovano pri 7.30g/dm<sup>3</sup> Cu. Zaključak je da do vrednosti koncentracije Cu u granicama od 9-10g/dm<sup>3</sup>, koncentracija As, Sb, Ni i Fe se ne menja. Pri koncentraciji bakra od 0,18g/dm<sup>3</sup> koncentracija As smanjena je za 56,8 %, a koncentracija Sb za 73,8 % [48]. Olovo se u anodi najvećim delom nalazi u obliku različitih oksidnih uključaka [22, 40]. Tokom rastvaranja anoda sa niskim sadržajem Pb, odmah dolazi do njegovog taloženja

u formi teško rastvorne soli  $\text{PbSO}_4$  dok se rastvoreni As, Sb i Bi ponovo talože kao Sb-As-O faza,  $\text{SbAsO}_4$ , Sb-As-Bi-O faze, Cu arsenat, Cu arsenat-sulfat, Sn arsenat ili kao minimalni uključci kompleksnih oksidnih faza. Na osnovu rezultata ispitivanja morfologije anodnog mulja dobijenog rafinacijom anoda sa različitim sadržajem Pb, došlo se do zaključka da se Cu-Pb-As-Sb-Bi oksidne faze iz anoda sa visokim sadržajem Pb rastvaraju mnogo sporije nego iz anoda sa niskim sadržajem Pb ili direktno prelaze u slabo rastvorne Pb-As-Sb-Bi-S-O faze ili u teško rastvoran  $\text{PbSO}_4$ . Faza Pb-As-Sb-Bi-S-O je međuproizvod dok kompletna reakcija rezultira u rastvaranju As, Sb i Bi i totalnog prevođenja Pb u  $\text{PbSO}_4$ . Brzo formiranje velike količine  $\text{PbSO}_4$  unutar Cu-Pb-As-Sb-Bi oksidne faze utiče da se smanji rastvaranje As, Sb i Bi. Iako su ispitivanja istih autora pokazala da sadržaj Bi u anodnom mulju iznosi 193 % u odnosu na ukupan sadržaj u anodi, analizom anodnog mulja nije potvrđeno prisustvo Pb-Sb ili Pb-Bi oksida mada iskustva iz komercijalnih elektroliza pokazuju da visoki sadržaj Pb u anodi, smanjuje sadržaj Bi i Sb u elektrolitu [49,51-52].

Kalaj se u anodi bakra uglavnom javlja u obliku oksida  $\text{SnO}_2$  a rede kao oksid Sn-Ni-O. Pri povećanom sadržaju Ni i Sb, Sn se može pojaviti i u formi Cu-Sn-Ni oksida. Kalaj u toku procesa obrazuje Sn(IV) oksid koji lako hidrolizuje i stvara bazne soli koje su slabo rastvorne i prelaze u anodni mulj.

#### 2.2.2.2. *Elektrolit*

Hemijski sastav elektrolita jedan je od osnovnih parametara koji je neophodno održavati u propisanim granicama u cilju nesmetanog odvijanja procesa. Najveći broj industrijskih postrojenja koristi elektrolit koji sadrži  $40\text{-}50 \text{ g/dm}^3$  Cu,  $170\text{-}200 \text{ g/dm}^3$  slobodne  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $10\text{-}20 \text{ g/dm}^3$  Ni, do  $20 \text{ g/dm}^3$  As i različite nečistoće [5]. Vrsta i sadržaj nečistoća zavise od sastava anoda. U cilju postizanja što boljih fizičko-hemijskih karakteristika katodnog bakra kao i produktivnosti samog procesa, koriste se aditivi za kontrolu procesa nukleacije i rasta nukleusa tokom procesa taloženja bakra koji se dodaju u elektrolit. Uloga aditiva je da omoguće proizvodnju glatkog, neporoznog taloga, bez šupljina. Poznato je da su želatin, koji se koristi za postizanje ravne površine, tiourea, za ujednačeni rast kristala i hloridni joni, za poboljšanje rastvorljivosti, aditivi koji su u elektrolitu bakra u upotrebi više od sto godina [52,53].

U sledećoj tabeli prikazani su podaci svetske industrijske prakse za hemijski sastav plameno rafinisanog bakra (anodni bakar) i elektrolit.

Tabela 5. Hemijski sastav anodnog bakra i elektrolita – svetska industrijska praksa [5]

Element	Anoda, %	Elektrolit, g/dm <sup>3</sup>
Cu	98,2-99,8	35-60 (najzastupljenije: 40-50)
Ag	0,01-0,75	/
As	do 0,25	2-30
Au	do 0,03	/
Bi	do 0,06	0,01-0,7
Fe	0,01-0,030	0,1-3
O	0,035-0,35	/
Ni	0,003-0,6	0,3-25
Pb	0,001-0,9	/
S	0,001-0,018	/
Sb	0,13	0,002-3
Se	0,002-0,12	/
Te	0,001-0,065	/
Želatin	/	35-350 g/t katodni Cu
Tiourea	/	35-140 g/t katodni Cu
Aviton	/	0-60 g/t katodni Cu
Cl <sup>-</sup>	/	0,02-0,05 g/dm <sup>3</sup>

Brzina anodnog rastvaranja i katodnog taloženja bakra uslovljena je brzinom transporta bakra kroz granični sloj. Osobine elektrolita (koncentracija bakra i kiseline, temperatura elektrolita, sadržaj nečistoća) bitno utiču na transport jona bakra koji se odvija kroz tri osnovna procesa a to su difuzija, konvekcija i migracija. U slučaju elektrorafinacije bakra, migracija bakarnih jona je ograničena što se dokazuje malim transportnim brojem od 0,02 tako da je difuzija osnovni proces kretanja mase kroz granični sloj [54]. Grupa autora [55] ispitivala je uticaj promene koncentracije bakra i kiseline kao i temperature elektrolita na vrednost koeficijenta difuzije bakra što je u direktnoj vezi sa pojavom pasivacije anoda. Rezultati su pokazali da povećanje koncentracije bakarnih jona od 35 do 60 g/dm<sup>3</sup> pri 160 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na 65°C neznatno usporava brzinu difuzije bakarnih jona. Ispitivanja su rađena u sintetičkom sumporno-kiselom rastvoru bakra čiji je sastav simuliran prema sastavu industrijskog elektrolita. Na osnovu rezultata istih autora, koeficijent difuzije bakra kroz granični sloj generalno se smanjuje sa povećanjem koncentracije bakra sa 12,2x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s na 35 g/dm<sup>3</sup> Cu na 11,3x2x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s pri koncentraciji od 60 g/dm<sup>3</sup> Cu. Porast koncentracije sumporne kiseline takođe dovodi do

smanjenja vrednosti koeficijenta difuzije bakra, ali se u industrijskom uslovima prerade bakra koncentracija sumporne kiseline povećava radi smanjenja otpora elektrolita. Povećanje temperature elektrolita od 40 do 65 °C dovodi do povećanja vrednosti koeficijenta difuzije bakra od vrednosti  $6,87 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  do  $12,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , respektivno, a na osnovu podataka istih autora utvrđeno je da svako smanjenje temperature od 10°C dovodi do smanjenja vrednosti difuzionog koeficijenta Cu za 20 %. Ispitivanja rađena pri temperaturi koja odgovaraju industrijskim uslovima (45-65°C) potvrdila su da se sa povećanjem temperature produžava vreme do pojave pasivacije [56]. Takođe je i ispitivanjima izvedenim od strane Subbaiah i Das [24] potvrđeno da koeficijent difuzije bakarnih jona zavisi od koncentracije bakra i sumporne kiseline tako što se smanjuje sa povećanjem njihove koncentracije. Gustina i viskoznost elektrolita su takođe zavisni od koncentracije bakarnih jona i sumporne kiseline i to tako da se sa povećanjem koncentracije bakarnih jona povećava gustina i viskoznost elektrolita što dovodi do povećanja utroška energije.

Koncentracija jona Ni takođe ima važnu ulogu na električnu provodljivost elektrolita. Ispitivanja grupe autora [25] pokazala su da povećanje koncentracije jona Cu i Ni dovodi do smanjenja specifične provodljivosti elektrolita. Vrednost specifične električne provodljivosti elektrolita za slučaj minimalnog sadržaja jona Cu i Ni u elektrolitu od 40 g/dm<sup>3</sup> Cu i 10 g/dm<sup>3</sup> Ni i maksimalnog sadržaja u vrednosti od 50 g/dm<sup>3</sup> Cu i 20 g/dm<sup>3</sup> Ni pri koncentraciji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> od 175 g/dm<sup>3</sup> iznose  $60,6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  odnosno  $53,9 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ , respektivno. Da povećanje koncentracije H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dovodi do povećanja provodljivosti elektrolita potvrđeno je na osnovu rezultata o provodljivosti elektrolita za iste koncentracije Cu+Ni jona ali za koncentraciju H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> od 200 g/dm<sup>3</sup>. Vrednost od  $66,4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  zabeležena je pri koncentraciji Cu+Ni jona od 40 g/dm<sup>3</sup> Cu + 10 g/dm<sup>3</sup> Ni a vrednost od  $58,9 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  pri koncentraciji Cu+Ni jona u vrednosti od 50 g/dm<sup>3</sup> Cu+20 g/dm<sup>3</sup> Ni. Da prisustvo nikla u elektrolitu smanjuje koeficijent difuzije bakra potvrđeno je i od strane Jarjour i saradnika [57]. Povećanje koncentracije Cu i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao i smanjenje temperature elektrolita smanjuje vreme do pojave pasivacije taloženjem bakar sulfata koji stvara pasivacioni film na površini anode [58-60].

Rastvoreni nikel pogoduje rastvaranju i prelasku antimona u rastvor. Pri prelasku nikla u rastvor površina anoda se prekriva vidljivim, teško rastvornim opnama koje dovode do pasivacije i neravnomernog rastvaranja. Opne se lome i spadaju sa anoda i stvaraju

opasnost za njihovo mehaničko uključivanje u katodni talog. Katode proizvedene u elektrolitu sa visokim sadržajem nikla imaju puno izraslina i dendrita.

Hemijski sastav elektrolita se radi pravilnog odvijanja procesa elektrolize održava u propisanim granicama, koncentracija metalnih jona i aditiva ne sme preći maksimalno dozvoljene vrednosti. Izbor metode za prečišćavanje zavisi od vrste i stepena onečišćenja elektrolita. Održavanje kvaliteta elektrolita postiže se na više načina: izdvajanjem dela elektrolita iz cirkulacionog sistema, solventnom ekstrakcijom, jonskom izmenom, hidrolizom [6,7].

Arsen, antimon i bizmut su takođe nečistoće koje se rastvaraju zajedno sa bakrom iz anode i postepeno akumuliraju u elektrolitu što može dovesti do formiranja lebdećeg mulja i zaprljanja katode mehaničkim uključivanjem u katodni talog.

Pored uloge samog As na proces taloženja Sb i Bi iz rastvora, formiranjem arseno-antimonata, pri čemu se postiže taloženje oko 97 % antimona, ispitivani su i procesi adsorpcije na aktivnom uglju, ekstrakcija sa odgovarajućim LIX ekstragensima, taloženje Bi i Sb sa barijum karbonatom, olovom, korišćenje jonoizmenjivačkih smola za izdvajanje Sb i Bi [61-65]. Ispitivanja su bila usmerena i na sprečavanje zasićenja elektrolita jonima As, Sb i Bi korišćenjem antimonove kiseline kao i adsorpcijom bizmuta i antimona sa adsorbentom koji sadrži antimon [66,67]. Prečišćavanje se uobičajeno postiže dodatkom hidroksidnih ili sulfidnih jona ili promenom oksidacionog stanja kao što je primer kod kalaja Sn(II) koji prelazi u slabo rastvoran Sn(IV). Promena hemijskog sastava elektrolita u pravcu kompletnog prevođenja Sb u anodni mulj smanjila bi kontaminaciju katodnog bakra. Ovo se može postići povećanjem sadržaja As(V) u elektrolitu. Trovalentni Sb je neznatno rastvoran u tipičnom elektrolitu bakra. Ukoliko koncentracija As u elektrolitu stalno raste, rastvorljivost Sb i Bi se smanjuje. Za slučaj da je koncentracija As u opsegu 15-20 g/dm<sup>3</sup>, koncentracija Sb i Bi će se smanjiti na vrednost manju od 100 ppm u elektrolitu čime se smanjuje dalja kontaminacija bakarnog taloga. Visoka koncentracija As u elektrolitu omogućava prelaz Sb i Bi u anodni mulj. U industrijskim uslovima kontroliše se odnos As/Sb+Bi ili koncentracija As u elektrolitu [68-71]. Ova metoda zahteva da dovoljna količina As bude rastvorena u elektrolitu kako bi se Sb i Bi preveli u nerastvorne antimon i bizmut arsenate koji kao takvi prelaze u anodni mulj [72]. Cilj svega je taloženje Sb i Bi kao

Sb-arsenatne faze ili Bi-arsenatne faze što je prezentovano u radovima različitih autora [73,74].

U industrijskoj praksi, odbakrivanje dela onečišćenog elektrolita koji se usled visoke koncentracije nečistoća izvodi iz cirkulacionog sistema elektrolize bakra, karakterišu tri različite faze:

- Prva faza: dobijanje katodnog bakra komercijalnog kvaliteta (opseg koncentracije bakra je 45-15 g/dm<sup>3</sup>),
- Druga faza: dobijanje katodnog bakra koji zahteva pretapanje u anodnoj peći i ponovno prečišćavanje (opseg koncentracije bakra je 15- 8 g/dm<sup>3</sup>) i
- Treća faza: dobijanje katodnog taloga koji je jako prljav, posebno je visok sadržaj As i Bi. Katode dobijene u trećoj fazi zahtevaju prečišćavanje pre ponovnog pretapanja u anodnoj peći (opseg koncentracije bakra je 8-0,2 g/dm<sup>3</sup>). U trećoj fazi neophodno je postojanje sistema za odvođenje gasova sa površine elektrolitičke ćelije usled mogućnosti izdvajanja arsina.

### 2.2.2.3. *Anodni mulj*

Mulj koji se stvara u procesu elektrolitičke rafinacije čine poludisperzne čestice različite veličine, konfiguracije i sastava, koje nastaju kao rezultat elektrohemijskih i hemijskih procesa na anodi i u masi elektrolita [38,75]. Generalno, u anodnom mulju mogu se naći:

- početni produkti koji ulaze u sastav anoda na koje anodni proces rastvaranja uopšte ili vrlo malo deluje,
- sekundarni produkti koji se stvaraju u toku rastvaranja anoda ili nastaju u reakcijama između pojedinih materija i elemenata.

U anodni mulj dospevaju i delovi anoda koji se mehanički odvajaju u toku procesa elektrolize. Mulj koji se stvara, delom ostaje na površini anode (u obliku rastresitog pahuljičastog sloja), delom spada sa anode i skuplja se na dnu ćelije i na kraju, u nekoj količini ostaje da pliva u elektrolitu. Ispitivanja anodnih muljeva su pokazala da njihov hemijski sastav uglavnom zavisi od kvaliteta anodnog bakra koji se rafiniše.

Lebdeći mulj je amorfni, sivi materijal koji se zahvaljujući vrlo razvijenoj površini i malim dimenzijama čestica ne taloži već ostaje da pliva u elektrolitu. Prisustvo lebdećeg mulja je jedan od osnovnih uzroka poremećaja normalnog toka elektrolize. Opšte je



poznato da je Sb, pored As i Bi, jedan od glavnih konstituenata lebdećeg mulja. Disperzne koloidne čestice mulja često koagulišu u obliku pahuljica, koje nošene elektrolitom dospevaju na površinu katode gde uzrokuju pojavu bubuljica i dendrita, odnosno ugrađuju se u kristalnu strukturu bakra koju onečišćuju [48,74,75]. Ispitivanja su pokazala da je pojava lebdećeg mulja, koji je jasno vidljiv na površini elektrolita i zidovima ćelija [15], praćena smanjenjem ukupne koncentracije jona Sb u elektrolitu. Koncentracija Sb od  $0,5 \text{ g/dm}^3$  i formiranje slabo rastvornog Sb (V) u elektrolitu je jedan od osnovnih preduslova za formiranje lebdećeg mulja.

Ispitivanja grupe autora koja su bila usmerena na elektrolitičko rastvaranje anoda bogatih antimonom i niklom u standardnom elektrolitu bakra pokazala su da se antimon u mulju dominantno pojavljuje u obliku Sb-As-O i Sb-Bi-As-O, a kao prateći u obliku Pb-As-Sb-O, Pb-As-Sb-Bi-S-O i kao sastojak jedinjenja  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl})$  i oksidne faze Cu-Ag-AsO<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>. Faza Cu-Ni-Sb, prisutna u anodama sa visokim sadržajem Ni, ne menja se tokom procesa rafinacije već kao takva prelazi u anodni mulj [49]. Uticaj različitih formi nikla, olova, antimona i kalaja na pasivaciju bakarnih anoda prikazan je u sledećoj tabeli [40].

Tabela 6. Uticaj Ni, Pb, Sb i Sn na pasivaciju anode bakra

Element	Forme prisutne u anodi		Forme prisutne u mulju	Uticaj na pasivaciju			
	Čvrst rastvor	Element/jedinjenje		Sadržaj nečistoća		Kiseonik rastvoren u elektrolitu	Gustina struje
Nizak sadržaj kiseonika			Visok sadržaj kiseonika				
Ni	$\alpha$ Ni		$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{NiSO}_4$	N	N	N	N
		[NiO]	NiO				
Pb		[Pb]	$\text{PbO}$ , $\text{PbSO}_4$	N	N	N	+
		[PbO]	PbO				
Sb	$\alpha$ Sb		$\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}_2\text{O}_3$	N	N	N	N
		[ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ]	$\text{Sb}_2\text{O}_3$				
Sn	$\alpha$ Sn		$\text{SnO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$	N	N	N	N
		[ $\text{SnO}_2$ ]	$\text{SnO}_2$				

Gde je: povećanje - +, nema uticaj - N

### 2.3. PREDMET ISTRAŽIVANJA

Elektrolitička rafinacija bakra više od sto godina predstavlja osnovni proces za dobijanje bakra koji zadovoljava standarde za primenu u elektrotehnici, elektronici, energetici, mikroelektronici.

Kvalitet katodnog bakra zavisi od kvaliteta anoda, sastava i temperature elektrolita, gustine struje. Koncentrisanje nečistoća u zatvorenom sistemu cirkulacije elektrolita dovodi do njegovog zaprljanja pa se deo elektrolita izvodi iz sistema u cilju prečišćavanja.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je elektrolitička prerada otpadnih sumporno-kiselih rastvora (elektrolita), dobijenih u komercijalnom procesu elektrolize bakra, u kojima je pored bakra prisutna visoka koncentracija nikla i arsena. Za tretman ovakvih rastvora koriste se različite hemijske metode, solventna ekstrakcija, membranski procesi, metode jonske izmene, elektrohemijske metode. U industrijskim uslovima najzastupljeniji je elektrohemijski proces pri čemu u prvoj fazi dolazi do odbakrivanja rastvora korišćenjem nerastvornih anoda. U zavisnosti od koncentracije bakra u radnom rastvoru dobija se katodni bakar različitog kvaliteta uz izdvajanje otrovnog gasa arsina.

Međutim, kao rezultat naglog rasta potražnje katodnog bakra zajedno sa smanjenjem sadržaja bakra u rudama, za dobijanje anodnog bakra sve više se koriste sekundarni materijali. Generalno gledano, tokom procesa elektrolize nečistoće iz anoda dobijenih preradom sekundarnih materijala ponašaju se kao i nečistoće iz komercijalnih anoda, ali se količina i forme razlikuju. Elektrohemijsko ponašanje anoda sa povećanim sadržajem nečistoća u komercijalnom elektrolitu bakra, kao i karakterizacija prisutnih formi u anodama, predmet je istraživanja različitih autora. Elektrohemijsko ponašanje anoda sa visokim sadržajem nečistoća u rastvorima koji pored visoke koncentracije bakra sadrže i visoke koncentracije nikla, mnogo je manje ispitivano.

Iz navedenih razloga, cilj je da se za preradu otpadnih elektrolita visoke koncentracije bakra, nikla, arsena i sumporne kiseline primeni elektrohemijski tretman pri gustini struje koja odgovara komercijalnim uslovima rafinacije bakra uz korišćenje bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava. Pored bakra kao makro komponente, anode bi trebalo da sadrže i metale čije bi prisustvo moglo da obezbedi da se u otpadnom rastvoru sadržaj bakra (na račun formiranja katodnog bakra) i arsena (na račun

formiranja anodnog mulja) svede na minimum, a da se značajno poveća koncentracija nikla. Na osnovu podataka iz literature izabrani su elementi koji bi pored bakra trebalo da čine anodni materijal a to su nikl, olovo, kalaj i antimon što odgovara karakteristikama anoda dobijenim iz sekundarnih sirovina bakra. Odgovarajući sadržaj i odnos ovih elemenata, trebalo bi da obezbede kontinualno rastvaranje anoda za vreme procesa rafinacije. Sadržaj Ni u anodama biće 5; 7,5 i 10 %, a menjaće se sadržaj i odnos Pb, Sn i Sb do ukupne vrednosti od 3 %.

Promena hemijskog sastava radnog rastvora, promena napona na ćeliji i anodnog potencijala tokom procesa elektrolize, sastav i masa anodnog mulja, masa katodnog bakra, stepen rastvorljivosti anodnog materijala, biće predmet eksperimentalnih istraživanja ove disertacije. Eksperimenti će biti realizovani na laboratorijskoj i opremi uvećanog laboratorijskog tipa. Na osnovu analize i korelacije eksperimentalnih rezultata hemijskog sastava radnog rastvora, napona na ćeliji tokom procesa elektrolize, sastava i mase anodnog mulja kao i mase katodnog bakra u zavisnosti od hemijskog sastava anoda doći će se do podataka o stepenu rastvorljivosti ovakvih anoda bakra i mogućnosti njihovog korišćenja za tretman otpadnih sumporno-kiselih rastvora iz procesa komercijalne rafinacije bakra.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

Povećana potražnja za bakrom sa jedne strane i smanjenje sadržaja Cu u rudama i pooštreni zahtevi svetske ekološke regulative sa druge strane, dovode do toga da korišćenje anoda sa povećanim sadržajem nečistoća sve više dobija na značaju.

Prerada industrijskih otpadnih sumporno-kiselih rastvora iz standardnog procesa elektrolitičke rafinacije bakra takođe je predmet ispitivanja u cilju iznalaženja odgovarajućeg procesa komercijalnih razmera.

Metoda anodne linearne promene potencijala korišćena je za karakterizaciju bakarnih anoda. Elektrolitička rafinacija pri standardnim galvanostatskim uslovima primenjena je u cilju ispitivanja promene hemijskog sastava radnog rastvora, promene napona na ćeliji i anodnog potencijala, sastava i mase anodnog mulja, mase katodnog bakra i stepena rastvorljivosti anodnog materijala.

#### 3.1. ELEKTROHEMIJSKA MERENJA

Anodna linearna promena potencijala (ALPP) korišćena je za preliminarnu karakterizaciju bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava u laboratorijskim uslovima [76,77]. Za merenja je korišćena standardna troelektrodna staklena ćelija, koja se sastoji od tela elektrolitičke ćelije, poklopca, radne, referentne i pomoćne elektrode i termometra. Telo elektrohemijske ćelije predstavljao je sud cilindričnog oblika sa ravnim dnom ukupne zapremine  $200 \text{ cm}^3$ . Sud je bio sa duplim zidovima od vatrostalnog stakla a kroz međuprostor je cirkulisala voda za termostatiranje. Živin termometar opsega do  $100^\circ\text{C}$  korišćen je za kontrolu radne temperature rastvora. Poklopac ćelije izrađen je od teflona, ima pet konusnih otvora za elektrode i termometar a slobodan otvor je zatvaran tokom eksperimenta. Uzorak anodnog bakra kao i uzorci bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava, dimenzija  $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}$  i aktivne površine  $1 \text{ cm}^2$ , korišćeni su kao radne elektrode. Uzorci bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava dobijeni su sečenjem dela anode koja je pripremana za test elektrolize, pre poliranja. Zasićena kalomelova elektroda sa stalnim potencijalom od  $0,242 \text{ V}$  na temperaturi od  $25^\circ\text{C}$  korišćena je kao referentna elektroda, a platinska folija, dimenzija  $2 \times 2 \text{ cm}$  i aktivne površine  $1 \text{ cm}^2$ , kao pomoćna elektroda. Elektrolit je  $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  pri temperaturi  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Pre ispitivanja, uzorci su polirani abrazivnim papirima visoke finoće (klasa 600-1000), prani bidestilovanom vodom i etanolom i sušeni. Uzorci anoda su ispitivani polazeći od katodnog potencijala od -1 V prema anodnom potencijalu preko 1 V, pri brzini promene potencijala od 1 mV/s.

Voltamogrami su dobijeni korišćenjem potenciostata PAR 273A, koji svojim karakteristikama: maksimalna vrednost jačine struje od 1 A, sa usaglašenošću napona od  $\pm 100V$ , minimalnom strujnom rezolucijom od 1nA, omogućava preciznu kontrolu potencijala u elektrohemijskoj ćeliji.

### 3.2. ELEKTROLITIČKI TRETMAN OTPADNIH RASTVORA

Ispitivanja su radjena sa otpadnim sumporno-kiselim rastvorom iz pogona komercijalne elektrolize bakra, na uvećanom laboratorijskom postrojenju. U uslovima konstantnog galvanostatskog pulsa, gustina struje taloženja za sve eksperimente iznosila je 25 mA/cm<sup>2</sup>. Jednosmerna struja obezbeđena je sa spoljnog izvora, HEINZINGER TNB-10-500, karakteristika 50 A i 10 V. Polazna katoda je od nerđajućeg čelika, a referentna elektroda od bakra. Tokom procesa elektrolize merene su vrednosti: jačine struje (A), napona na ćeliji (V), anodnog potencijala (V) i temperature elektrolita (°C). Napon na ćeliji i anodni potencijal mereni su na svakih 10 s, za vreme trajanja eksperimenta od 72 h. Sistem DA100 Yokogawa, korišćen je za merenje a softver MCPS 5,0 (CAD computer GmbH) za obradu podataka.

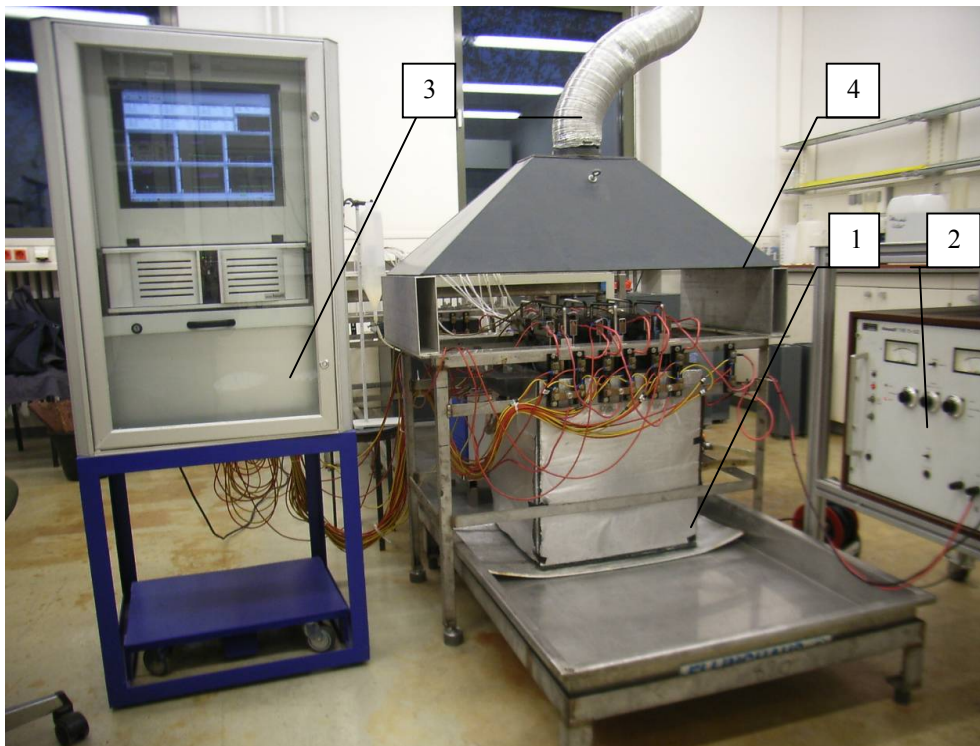
#### 3.2.1. Karakteristike opreme

Oprema koja je korišćena za ispitivanja locirana je u laboratoriji Instituta IME-Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling koji je u sastavu RWTH Aachen Universita u Nemačkoj i svi testovi su rađeni u laboratorijama ovog instituta.

Na slici 1 prikazan je sistem za elektrohemijaska ispitivanja čije su osnovne celine:

- sistem elektrolitičkih ćelija sa pratećom opremom, poz.1.,
- strujni snabdevač, poz.2.,
- sistem za merenje i obradu podataka, poz.3.,
- ventilacioni sistem, poz.4.

Pojedini delovi opreme prikazani su pojedinačno i to: elektrolitička ćelija - slika 2, rezervoar za održavanje temperature elektrolita - slika 3, termostat - slika 4, sistem za distribuciju površinski aktivnih materija i doziranje dejonizovane vode - slika 5, sistem za cirkulaciju radnog rastvora - slika 6 i strujni snabdevač - slika 9.



Slika 1. Sistem za elektrohemijska ispitivanja

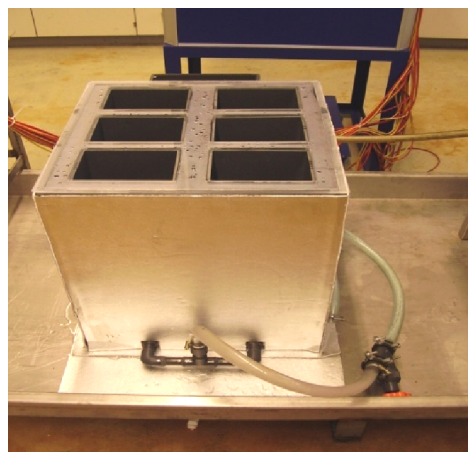
✓ **Sistem elektrolitičkih ćelija sa pratećom opremom**

Elektrolitička ćelija

Korišćena je za odvijanje procesa elektrolitičke rafinacije bakarnih anoda, pravougaonog je oblika, izrađena od PP materijala. Unutrašnje dimenzije ćelije ( $L \times W \times H$ ) su  $140 \times 105 \times 470$  mm. Zapremina elektrolita bez elektroda je  $6,91 \text{ dm}^3/\text{po}$  ćeliji, a radna zapremina elektrolita sa dve katode i jednom anodom iznosi  $5,85 \text{ dm}^3$ . U sistemu je bilo ukupno 6 ćelija koje su strujno nezavisne a 13 šantova obezbeđuje snabdevanje jednosmernom strujom i povezivanje sa sistemom za automatsko merenje i obradu podataka.



Slika 2. Elektrolitička ćelija



Slika 3. Rezervoar za održavanje temperature elektrolita

#### Rezervoar za održavanje temperature elektrolita

Rezervoar sa toplom vodom u recirkulaciji korišćen je za održavanje potrebne temperature elektrolita u ćelijama koje su ubačene u ovaj rezervoar (slika 3). Rezervoar je pravougaonog oblika, unutrašnjih dimenzija (L×W×H): 440 × 400 × 500 mm, izradjen od nerdjajućeg čelika. Izolovan je materijalom od stiropor/aluminijuma u cilju sprečavanja gubitka toplote. Zapremina rezervoara je 88 dm<sup>3</sup>. Pokriven je prenosivim poklopcem na kome su otvori za šest ćelija. Plastična creva su korišćena za recirkulaciju vode a pomoću ručnog ventila je podešavana brzina cirkulacije čime je regulisana temperatura elektrolita. Preliv je ostvarivan kroz prelivnu kutiju na vrhu rezervoara.

#### Sistem za termostatiranje

Korišćen je za održavanje radne temperature vode za grejanje elektrolita. Osnovu ovog sistema sačinjava termostat, HAAKE B7 – PHOENIX 2, proizvođača Termo Fisher Scientific (slika 4). Pogodan je za temperaturnu kontrolu eksternih sistema srednje veličine, ima duboko kupatilo zapremine 7 litara, visoku temperaturnu preciznost od 0,01 +/- K. Materijal izrade je nerdjajući čelik tako da se može koristiti do temperature od 280 °C za slučaj korišćenja druge vrste grejnog fluida. Pumpa protoka 24 dm<sup>3</sup>/min omogućava odgovarajuću razmenu toplote i temperaturnu preciznost. Povezan je sa rezervoarom za zagrevanje elektrolita ili rezervoarom za održavanje temperature elektrolita.

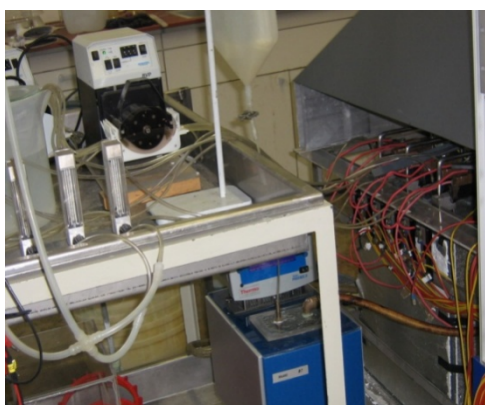




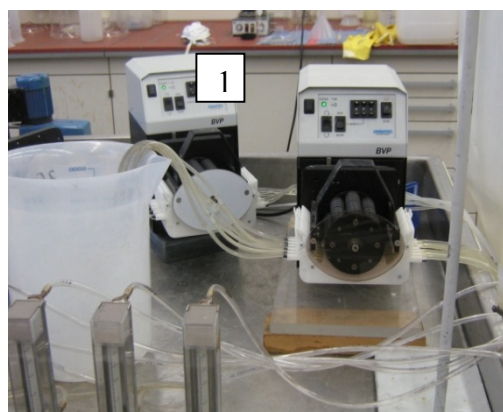
Slika 4. Termostat

Sistem za distribuciju površinski aktivnih materija i nadoknadu dejonizovane vode

Dve pumpe BVP Standard, No. ISM 444 ISMATEC, od proizvođača Ismatec, protoka  $< 0,003 - 3700$  ml/min, sa 8 kanala, brzine cirkulacije po kanalu od  $0,002 - 230$  ml/min, korišćene su za doziranje vodenog rastvora površinski aktivnih materija u svaku ćeliju pojedinačno (slika 5) kao i za doziranje dejonizovane vode (slika 5.1). Pumpa je sa analognim displejom, brzinom od 2,4-240 o/min, sa tri digitalna potenciometra i kasetom sa cevčicama za transport rastvora. Setovanje se vrši ili prema brzini protoka (ml/min) ili prema zapremini koja treba da se transportuje (ml). Vodeni rastvor i dejonizovana voda su navedenim sistemom iz plastičnih čaša zapremine  $5\text{ dm}^3$ , koje su korišćene kao skladišne posude, dozirani u svih šest ćelija tokom 72 h. Brzina doziranja bila je definisana zapreminom fluida za vreme od 8 h.



Slika 5. Sistem za distribuciju površinski aktivnih materija



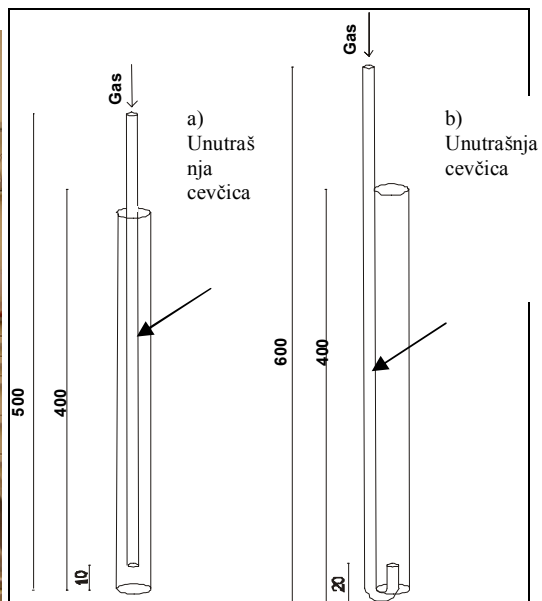
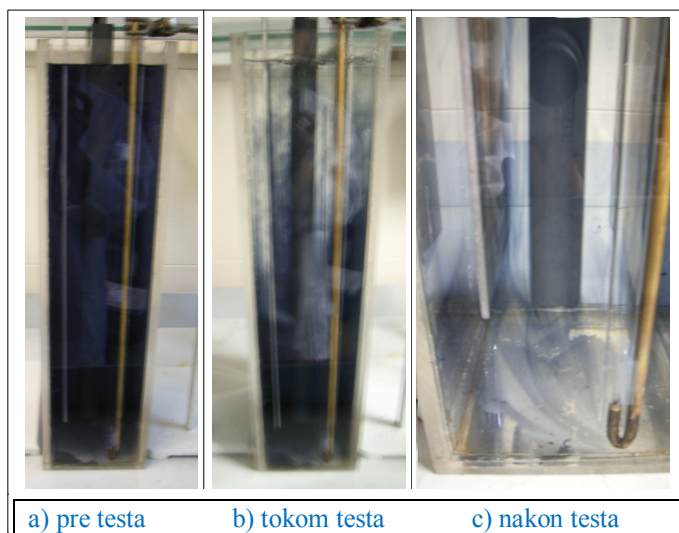
Slika 5.1. Sistem za nadoknadu isparene vode u ćelije

### Sistem za mešanje elektrolita

Sistem za distribuciju azota koji je korišćen za mešanje elektrolita tokom procesa sastoji se od: boce sa manometrom za  $N_2$ , plastičnih cevčica za povezivanje boce sa rotametrima, plastičnih creva za povezivanje rotametara sa staklenim cevčicama koje su uronjene u ćelije i kroz koje se uvodi azot (slika 6).

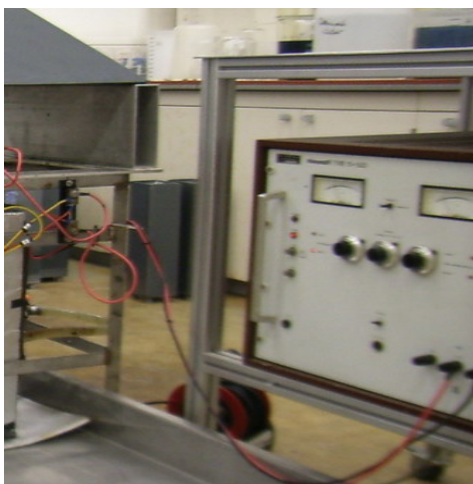
Uvođenje azota u ćeliju ostvareno je kroz staklenu cevčicu prečnika  $\varnothing 2$  mm koja je postavljena u ćeliju, a mešanje elektrolita postignuto je barbotiranjem rastvora kroz cevčicu prečnika  $\varnothing 8$  mm, (slika 7 a) i b). Sa slike se vidi da je u slučaju a): cevčica manjeg prečnika u dužini od 360 mm postavljena unutar cevčice većeg prečnika a u slučaju b): da je cevčica manjeg prečnika van a da u dužini od 20 mm ulazi kroz donji otvor cevčice većeg prečnika u samu cevčicu. U oba slučaja gas se kreće odozdo na gore kroz cevčicu većeg prečnika obezbeđujući kretanje rastvora u istom smeru. Protok  $N_2$  (do  $2 \text{ dm}^3/\text{h}$ ) regulisan je pomoću postojećih rotametara, za svaku ćeliju pojedinačno. Preliminarna ispitivanja su pokazala da je mešanje elektrolita uvođenjem azota na način prikazan u slučaju 7 b) dalo zadovoljavajuće rezultate. Test je izveden u postojećoj elektrohemijskoj ćeliji sa anodom od PVC materijala i aluminijumskim katodama, kao elektrolit je korišćen sintetički vodeni rastvor KJ. Uvođenje  $N_2$  u količini od max  $2 \text{ dm}^3/\text{h}$  je regulisano rotametrom. Na slici 8 prikazan je tok obezbojavanja vodenog rastvora KJ dodatkom  $0,1 \text{ ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . U isto vreme, gas je uveden kroz cevčicu žute boje radi mešanja rastvora.

Na slici 8 a) prikazan je vodeni rastvor KJ pre uvođenja rastvora  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gde se vidi da je rastvor plave boje. Na istoj slici, poz. b) uočava se promena boje rastvora od vrha prema dnu nakon dodavanja  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  i uvođenja inertnog gasa u cilju mešanja rastvora. Hemijska reakcija je završena nakon potpunog obezbojavanja rastvora, slika 8 c). Rezultati testa su potvrdili da predloženi način uvođenja azota u ćeliju omogućava cirkulaciju, a samim tim i mešanje rastvora.

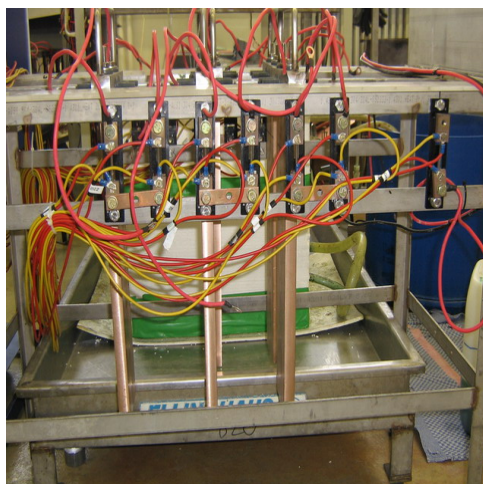
Slika 6. Sistem za distribuciju  $N_2$ Slika 7. Dizajn cevčica za uvođenje  $N_2$ Slika 8. Test obezbojavanja vodenog rastvora  $KJ$ 

### ✓ Strujni snabdevač

Jednosmerna struja obezbedjuje se sa eksternog spoljnjeg izvora jednosmerne struje, galvanostatskog uređaja, HEINZINGER TNB-10-500, karakteristika 50 A i 10 V, (slika 9). Strujni snabdevač je povezan sa svakom ćelijom pojedinačno. Strujni razvod je izrađen od bakra a za povezivanje su korišćeni bakarni provodnici, (slika 10).



Slika 9. Strujni snabdevač



Slika 10. Strujni razvod

✓ **Sistem za merenje i obradu podataka**

Sistem, Darwin Data Acquisition Units - DA100, od proizvođača Yokogawa, je opremljen sa dva univerzalna izlazna modula i modulom za komunikaciju. Postoji 20 kanala za merenje jednosmerne struje i napona u granicama od +/- 20 mV do +/- 50 mV, sa temperaturno zavisnom otpornošću (do 600°C) i digitalnim pokazivačima. Svi ulazi su nezavisni. Brzina skeniranja se može podesiti na vrednosti od 0,5 s do 60 s. Za obradu podataka korišćen je softver MCPS 5,0 (CAD computer GmbH), prikazan na slici 11.



Slika 11. Sistem za merenje i obradu podataka

✓ **Ventilacioni sistem**

Koristi se za odvođenje gasova i aerosola nastalih tokom procesa. Sastoji se od pokretne haube i plastičnog creva za povezivanje haube sa centralnim sistemom za odvođenje gasova u okviru IME Instituta.

**3.3. MATERIJALI I HEMIJSKE METODE****3.3.1. Bakarne anode nestandardnog hemijskog sastava**

Bakarne anode, koje predstavljaju leguru anodnog bakra i metalnih komponenti nikla, olova, kalaja i antimona, korišćene su za elektrolitički tretman otpadnih sumporno-kiselih rastvora u kojima su prisutne veće količine Cu, Ni i As. Pripremljene su 42 anode čiji je projektovani hemijski sastav u pogledu sadržaja Ni, Pb, Sn, Sb i O<sub>2</sub> prikazan u tabeli 7. Iz tabele se vidi da su anode razvrstane u tri grupe u zavisnosti od sadržaja Ni (5; 7,5 i 10 % Ni) dok je sadržaj Pb-Sn-Sb variran u različitim kombinacijama.

Tabela 7. Projektovani sadržaj Ni, Pb, Sn, Sb i O<sub>2</sub> u bakarnim anodama

Oznaka anoda	Sadržaj elemenata				
	Ni	Pb	Sn	Sb	O <sub>2</sub>
	min/max %	min/max %	min/max %	min/max %	max, ppm
	5/10	0,1/1	0,1/1	0,1/1	< 100
1.	2.	3.	4.	5.	6.
A 1	10,0	1,0	1,0	1,0	< 100
A 2	10,0	1,0	1,0	0,5	< 100
A 3	10,0	1,0	1,0	0,1	< 100
A 5	10,0	1,0	0,5	0,5	< 100
A 7	10,0	1,0	0,1	1,0	< 100
A 9	10,0	1,0	0,1	0,1	< 100
A 10	10,0	0,5	1,0	1,0	< 100
A 13	10,0	0,5	0,5	1,0	< 100
A 14	10,0	0,5	0,5	0,5	< 100
A 17	10,0	0,5	0,1	0,5	< 100
A 18	10,0	0,5	0,1	0,1	< 100
A 19	10,0	0,1	1,0	1,0	< 100
A 23	10,0	0,1	0,5	0,5	< 100
A 26	10,0	0,1	0,1	0,5	< 100

1.	2.	3.	4.	5.	6.
A 27	10,0	0,1	0,1	0,1	< 100
A 28	5,0	1,0	1,0	1,0	< 100
A 31	5,0	1,0	0,5	1,0	< 100
A 32	5,0	1,0	0,5	0,5	< 100
A 34	5,0	1,0	0,1	1,0	< 100
A 36	5,0	1,0	0,1	0,1	< 100
A 37	5,0	0,5	1,0	1,0	< 100
A 39	5,0	0,5	1,0	0,1	< 100
A 41	5,0	0,5	0,5	0,5	< 100
A 43	5,0	0,5	0,1	1,0	< 100
A 45	5,0	0,5	0,1	0,1	< 100
A 46	5,0	0,1	1,0	1,0	< 100
A 48	5,0	0,1	1,0	0,1	< 100
A 50	5,0	0,1	0,5	0,5	< 100
A 52	5,0	0,1	0,1	1,0	< 100
A 54	5,0	0,1	0,1	0,1	< 100
A 54 (a)	5,0	0,1	0,1	0,1	< 100
A 54 (b)	5,0	0,1	0,1	0,1	< 100
A 54 (c)	5,0	0,1	0,1	0,1	< 100
A 54 (d)	5,0	0,1	0,1	0,1	< 100
A 54 (e)	5,0	0,1	0,1	0,1	< 100
A 54 (f)	5,0	0,1	0,1	0,1	< 100
A 55	7,5	0,1	1,0	1,0	< 100
A 56	7,5	0,5	1,0	1,0	< 100
A 57	7,5	1,0	1,0	1,0	< 100
A 58	7,5	0,1	0,5	0,5	< 100
A 65	10,0	0,5	0,1	0,1	< 100
A 66	5,0	1,0	0,5	0,5	< 100

Indukciona peč (Balzers), snage od 10 - 15 kW sa grafitnim livnim loncem, dimenzija  $\varnothing 130$  mm na vrhu,  $\varnothing 90$  mm na dnu, visine 180 mm i zapremine od  $1,8 \text{ dm}^3$  korišćena je za pripremu odgovarajuće smeše za dobijanje bakarnih anoda. Po dostizanju temperature rastopa od  $1300^\circ\text{C}$  dodavani su legirajući elementi (nikl, olovo, kalaj i antimon). Za redukciju kiseonika u rastopu korišćeni su grafitni štapovi. Sadržaj kiseonika u tečnoj fazi bakra kontrolisan je korišćenjem Electro-Nite sistema (HERAEUS) za opseg koncentracija kiseonika od 1 do 12000 ppm. Pre livenja, sadržaj kiseonika u uzorku bakarne legure analiziran je na instrumentu Juwe-O-mat 8500 u hemijskoj laboratoriji IME-instituta. Rastop u kome je sadržaj kiseonika bio ispod 100 ppm je na temperaturi od približno  $1300^\circ\text{C}$  izlivan u vazduhom hlađen čelični kalup dimenzija (V×D×Š)  $540 \times 107 \times 25$  mm sa jezgrom dimenzija (V×D×Š)  $540 \times 30 \times 30$  mm.



Temperatura kalupa pre livenja održavana je na približno 260°C na vrhu i 240°C na dnu. Na slici 12 prikazani su delovi opreme za proizvodnju anoda: a) indukciona peć, b) livni lonac, c) kalup za livenje anoda i d) strug za finalnu obradu anoda. Rad na opremi koja je korišćena i od strane grupe autora koja se bavila ispitivanjem uticaja arsena, antimona, bizmuta i kiseonika na ponašanje bakarnih anoda [78] bio je prilagođen uslovima za dobijanje legure odgovarajućeg sadržaja Ni, Pb, Sn i Sb. Nakon prirodnog hlađenja, anode su pripremane za proces elektrolize mehaničkom obradom na strugu, slika 12. a), skidanjem oko 2 mm materijala sa površine i bušenjem otvora za elektrodni nosač i električne kontakte. Finalna priprema anoda sastojala se od poliranja površina abrazivnim papirima krupnoće od 600 do 1200, obeležavanja, merenja, kačenja na elektrodni nosač, ispiranja destilovanom vodom a neposredno pre ulaganja u ćeliju i odmaščivanja etanolom. Masa svake anode, dimenzija (V×D×Š) 420×100×20 mm, bila je oko 7 kg. Finalni izgled anode prikazan je na slici 13 a) na kojoj se vide tri otvora sa navojem za kačenje anode na elektrodni nosač i povezivanje sa strujnim snabdevačem.

Izlivene su tri grupe anoda i to jedna sa sadržajem nikla od 5 % (anode A28-A54 i A66), druga grupa anoda sa sadržajem nikla od 7,5 % (anode A55-A63) i treća grupa anoda sa sadržajem nikla od 10 % (anode A1-A27, A64 i A65) a sadržaj olova, kalaja i antimona kretao se u granicama od 0,1 do 1 %, pri čemu je ukupan sadržaj ovih elemenata iznosio do 3 %. Hemijska analiza anodnog bakra rađena je RFA metodom na opremi Axios, Company PANalytical, u hemijskoj laboratoriji IME Instituta u Aachenu. Rađena je standardna analiza anodnog bakra na 26 elementa. Radi provere uniformnosti hemijskog sastava anode, uzorci za analizu kod svake anode su uzimani iz donjeg, središnjeg i gornjeg dela anode. Sadržaj bakra u anodama predstavljao je razliku do 100 %. U tabeli 8, prikazane su prosečne vrednosti sadržaja Ni, Pb, Sn, Sb i Cu u analiziranim anodama.

Tabela 8. Prosečne vrednosti sadržaja Ni, Pb, Sn, Sb i Cu u analiziranim bakarnim anodama

Oznaka anoda	Elementi				
	Ni	Pb	Sn	Sb	Cu
	Sadržaj, %				
Projektovani sadržaj Ni u anodama: 10 %					
1.	2.	3.	4.	5.	6.
A1	10,41	1,38	1,2	0,92	85,9
A2	9,93	0,713	0,843	0,407	87,94
A3	10,27	1,01	1,15	0,079	87,2
A5	10,19	0,769	0,413	0,389	88,1
A7	10,36	1,02	0,119	0,910	87,7
A9	10,03	0,785	0,084	0,072	88,87
A10	10,02	0,387	0,825	0,823	87,48
A13	10,23	0,512	0,549	0,929	87,6
A14	10,04	0,385	0,41	0,382	88,60
A17	9,90	0,56	0,121	0,442	88,8
A18	9,95	0,393	0,086	0,071	89,34
A19	10,12	0,13	0,833	0,814	87,94
A23	10,1	0,128	0,397	0,363	88,83
A26	9,90	0,163	0,116	0,419	89,20
A27	9,86	0,14	0,092	0,073	89,7
A65	9,70	0,392	0,081	0,070	89,59
Projektovani sadržaj Ni u anodama: 5 %					
A28	4,79	0,769	0,846	0,957	92,47
A31	4,79	1,11	0,654	1,15	92,1
A32	4,75	0,816	0,439	0,442	93,41
A34	4,63	0,767	0,100	1,027	93,31
A36	4,68	0,897	0,109	0,083	94,06
A37	4,74	0,412	0,867	0,971	92,85
A39	4,69	0,395	0,896	0,095	93,77
A41	4,67	0,421	0,444	0,447	93,89
A43	4,56	0,392	0,109	0,984	93,79
A45	4,8	0,427	0,129	0,086	94,41
A46	4,84	0,132	0,904	0,983	93,0
A48	4,60	0,124	0,895	0,089	94,16
A50	4,86	0,134	0,459	0,456	93,98
A52	4,57	0,130	0,095	0,986	94,06
A54	4,97	0,213	0,136	0,099	94,4
A54 (a)	4,96	0,165	0,135	0,101	94,63
A54 (b)	4,99	0,149	0,101	0,087	94,54
A54 (c)	4,92	0,148	0,098	0,085	94,62
A54 (d)	4,85	0,152	0,087	0,080	94,7
A54 (e)	4,77	0,149	0,100	0,092	94,74



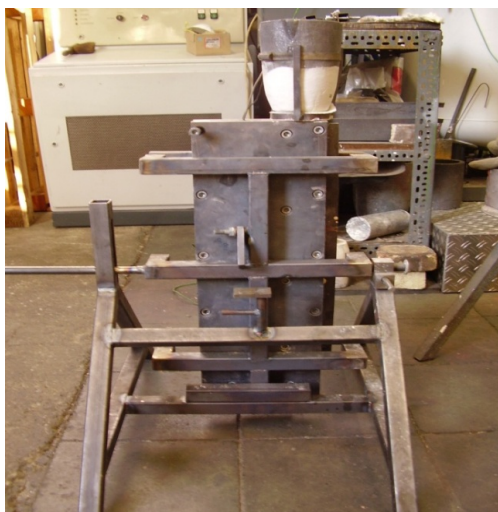
1.	2.	3.	4.	5.	6.
A54 (f)	4,793	0,153	0,102	0,091	94,73
A66	4,68	0,832	0,431	0,439	93,48
Projektovani sadržaj Ni u anodama: 7,5 %					
A55	7,49	0,123	0,873	0,902	90,47
A56	7,52	0,367	0,815	0,889	90,30
A57	7,49	0,728	0,825	0,893	89,91
A58	7,35	0,129	0,432	0,429	91,51



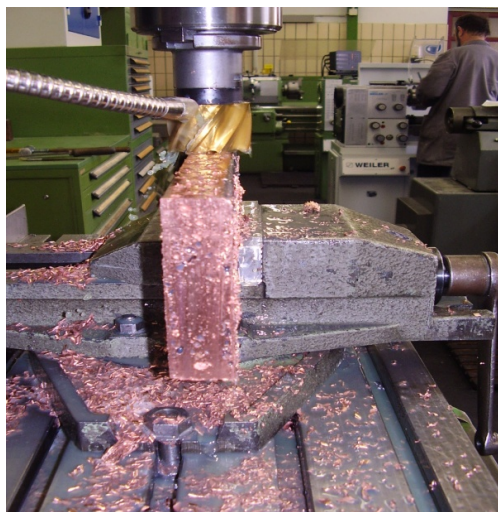
a)



b)

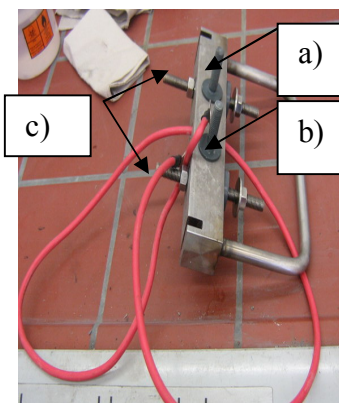
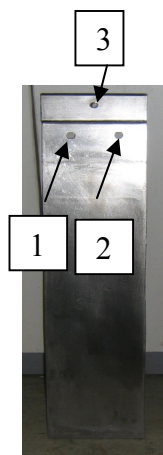
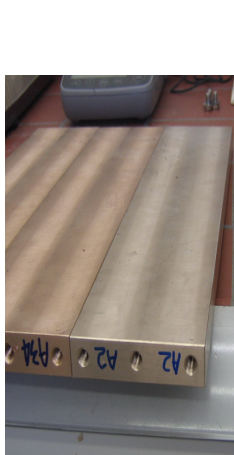


c)



d)

Slika 12. Oprema za pripremu anoda: a) Indukciona peć, b) Livni lonac, c) Kalup za livenje anoda, d) Strug za finalnu obradu anoda



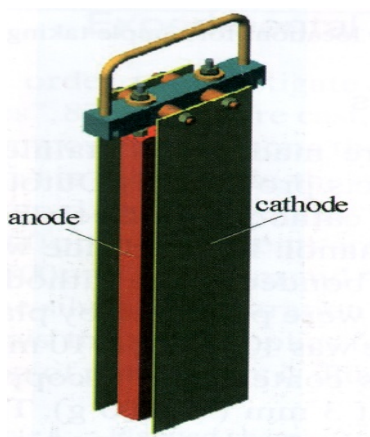
Slika 13. Finalni izgled bakarnih anoda

Slika 14. Polazna katoda

Slika 15. Elektrojni nosač sa strujnom kablom za anodu

### 3.3.2. Polazne katode

Polazne katode od kiselo otpornog čelika sa navarenim bakarnim strujnim kontaktima, dizajniranim i proizvedenim od strane Outotec Oyj Research Center, Finland, korišćene su tokom ispitivanja. Pravougaonog su oblika, dimenzija (V×D×Š) 480×100×2 mm (slika 14), a veličina aktivne površine za taloženje bakra iznosila je 110×375 mm. Na gornjem delu katodne osnove postoje dva otvora (slika 14, poz. 1 i 2) za vešanje na elektrojni nosač sa bakarnim jezgrom (slika 15, poz. a) i b)) i otvor za povezivanje sa strujnim snabdevačem (slika 14, poz.3). Aktivne katodne površine su pre svakog testa polirane abrazivnim materijalom finoće 600-1200 a zatim ispirane dejonizovanom vodom i etanolom. Neaktivne katodne površine su izolovane Macrolin PP materijalom odgovarajućeg oblika i dimenzija. Proces sušenja nanetih materijala u cilju izolacije katodnih površina trajao je 24 h. Pozicijom c) na slici 15 označeni su zavrtnji za kačenje anoda čiji raspon odgovara postojećim otvorima na anodi. Sledećom slikom prikazan je sistem kačenja jedne anode i dve katode na elektrojni nosač [78].



Slika 16. Sistem kačenja elektroda na elektrodni nosač

### 3.3.3. Radni rastvor

Kao radni rastvor korišćen je otpadni sumporno-kiseli rastvor iz pogona elektrolitičke rafinacije bakra korporacije Aurubis AG Nemačka, Hamburg (ranije Norddeutsche Affinerie AG), najvećeg proizvođača bakra u Evropi a drugog po veličini u svetu. Rastvor u količini od 1000 dm<sup>3</sup>, isporučen iz ove kompanije, skladiran je u laboratoriji instituta IME Aachen, (slika 17) i korišćen za sve testove elektrolize. Odgovarajućom dozer-pumpom, za potrebe realizacije testova elektrolize, rastvor je iz skladišnog rezervoara prepumpavan u sabirne posude, (slika 18).



Slika 17. Skladišni rezervoar



Slika 18. Prepumpavanje rastvora

Hemijski sastav elektrolita određen je simultano optičkom emisionom spektrometrijom sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-AES), SPECTRO CIROS VISION, u hemijskoj laboratoriji instituta IME Aachen. Tokom ispitivanja, hemijska karakterizacija manjeg broja uzoraka elektrolita rađena je bez predhodne pripreme, ali se pojavio problem pojave taloga pri hlađenju uzoraka. Kako bi se izbegla pojava taloga, svi uzorci su pripremani na sledeći način: 10 ml elektrolita sa sredine ćelije + 10 ml 37% HCl + dejonizovana voda do 50 ml. Ovakvom pripremom uzoraka problem pojave taloga je otklonjen. Srednje vrednosti hemijskog sastava otpadnog rastvora (elektrolita) korišćenog za ispitivanja, prikazane su u sledećoj tabeli.

Tabela 9. Hemijski sastav otpadnog rastvora

Element	Cu	Ni	As	Sb	Zn	Fe	Bi	Sn	Se	Ag,Au	Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Konc, (g/dm <sup>3</sup> )	32,5	20,5	4	0,3	0,215	0,043	0,024	0,001	<0,1	<0,01	0,006	172	225

### 3.3.4. Organski aditivi

Tiourea, želatin, Aviton i Safranin su najčešće korišćeni organski aditivi koji se dodaju u elektrolit u cilju kontrole procesa elektrokristalizacije bakra na katodi. Kod svih testova elektrolize, dodavani su tiourea i želatin u količini od po 50 g/t katodnog Cu i to na startu i tokom eksperimenta. Startna količina aditiva je pre početka svakog eksperimenta rastvarana u blago zagrejanoj dejonizovanoj vodi i dodavana u radni rastvor. Aditivi su u navedenoj količini kontinualno dodavani tokom procesa a količina je pripremana za vreme od po 8 h.

## 3.4. OPIS PROCESA ELEKTROLIZE

Ispitivanja su izvedena u uslovima konstantnog galvanostatskog pulsa, pri gustini struje taloženja od 25 mA/cm<sup>2</sup>, za temperature elektrolita od 63±2 °C i 73±2 °C. Vreme trajanja svakog eksperimenta bilo je 72 h. Vrednost gustine struje taloženja odgovarala je standardnim uslovima rada u rafineriji Aurubis AG Hamburg, Nemačka. Tokom svake pojedinačne serije eksperimenata, rađeno je istovremeno sa šest strujno nezavisnih elektrolitičkih ćelija.

Pre početka eksperimenta, radni rastvor je zagrevan i nakon postizanja radne temperature prebacivan u rezervoar za pripremu elektrolita u kome je temperatura održavana konstantnom. Pre ulivanja u ćelije, elektrolit je mešan radi ujednačavanja sastava.

Startna količina aditiva koja odgovara koncentraciji tiouree i želatina od po 50 g/t Cu, dodavana je u ukupnu zapreminu elektrolita.

Predhodno pripremljene ćelije su ubacivane u rezervoar za održavanje temperature elektrolita. Temperatura vode u rezervoaru održavana je konstantnom pomoću sistema za termostiranje. U ćelije su ulagane elektrode (katoda-anoda-katoda) koje su predhodno merene, kačene na elektrodne nosače i rasporedjivane na odgovarajuća međupovršinska rastojanja raznoimenih elektroda (20 mm). Na slici 19 prikazana je priprema seta ćelija za jednu eksperimentalnu seriju.

Protok gasa ( $N_2$ ), koji je korišćen za mešanje elektrolita, podešavan je na vrednost od približno  $2 \text{ dm}^3/\text{h}$  po ćeliji.

Pre početka svake serije eksperimenata, elektrolit je analiziran na sadržaj Cu, Ni, Sb, Sn i As. Uzorak za analizu uziman je iz elektrolita koji je ulivan u treću ćeliju. U svaku ćeliju ulivan je elektrolit do 375 mm aktivne katodne visine.

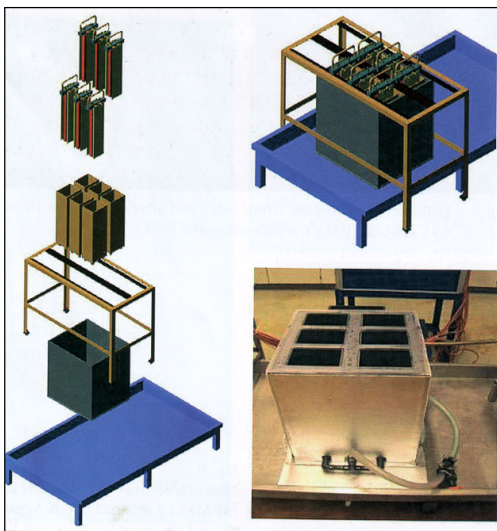
Nakon pripreme ćelija, uključivan je strujni snabdevač i podešavana struja na vrednost od 20,62 A čime je startovao proces elektrolize.

Tokom procesa, u elektrolit je konstantno dodavan rastvor tiouree i želatina u količini koja je odgovarala startnoj. Bakarna žica čistoće 99,95 % Cu korišćena je kao referentna elektroda. Elektrolit je analiziran 3 puta u toku 72 sata trajanja eksperimenta (na svakih 24 h) na sadržaj Cu, Ni, As, Sn i Sb. Nivo elektrolita u ćelijama smanjuje se usled isparavanja vode sa površine ćelija. U cilju održavanja konstantnog nivoa, dejonizovana voda je pumpom BVP Standard No ISM 444 kontinualno dodavana u ćelije. Proces je trajao 72 h a vreme je usaglašeno sa zahtevima predstavnika rafinerije Aurubis AG, Hamburg kako bi dobijeni podaci bili proverljivi u industrijskim uslovima.

Po završetku eksperimenta, sistem ćelija je isključivan iz strujnog kola, prekidan dovod azota, svaka ćelija je demontirana, izvadjene elektrode, skinut mulj sa površina anoda, elektrode oprane dejonizovanom toplom vodom u cilju skidanja zaostalog mulja sa površina elektroda. Elektrolit iz svake ćelije je filtriran radi razdvajanja od mulja koji je ispiran toplom vodom i sušen u električnoj sušnici na oko  $40^\circ\text{C}$  do konstantne mase



[50]. Mulj sa površina anoda predstavljao je jednu celinu a mulj iz elektrolitičke ćelije drugu. Nakon sušenja, mulj je homogeniziran i meren i to svaka celina pojedinačno (mulj sa površine anode i mulj iz elektrolitičke ćelije). Nakon pranja, merene su anode kao i katodni talog koji nije bio kompaktan pa je meren zajedno sa polaznom katodom.



Slika 19. Priprema seta ćelija za test elektrolize

Napon na ćeliji, anodni potencijal i jačina struje su mereni i vrednosti beležene na svakih 10 s tokom trajanja eksperimenta od 72 h pomoću sistema za merenje i obradu podataka DA100, Yokogawa. Promena napona na ćeliji sa vremenom projektovana je na displeju mernog instrumenta za svaku ćeliju pojedinačno tako da je u svakom momentu procesa bilo moguće vizuelno praćenje procesa elektrolitičkog rastvaranja anoda.

Hemijski sastav mulja određivan je simultano optičkom emisionom spektrometrijom sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-AES), na aparatu SPECTRO CIROS VISION, u hemijskoj laboratoriji instituta IME Aachen.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

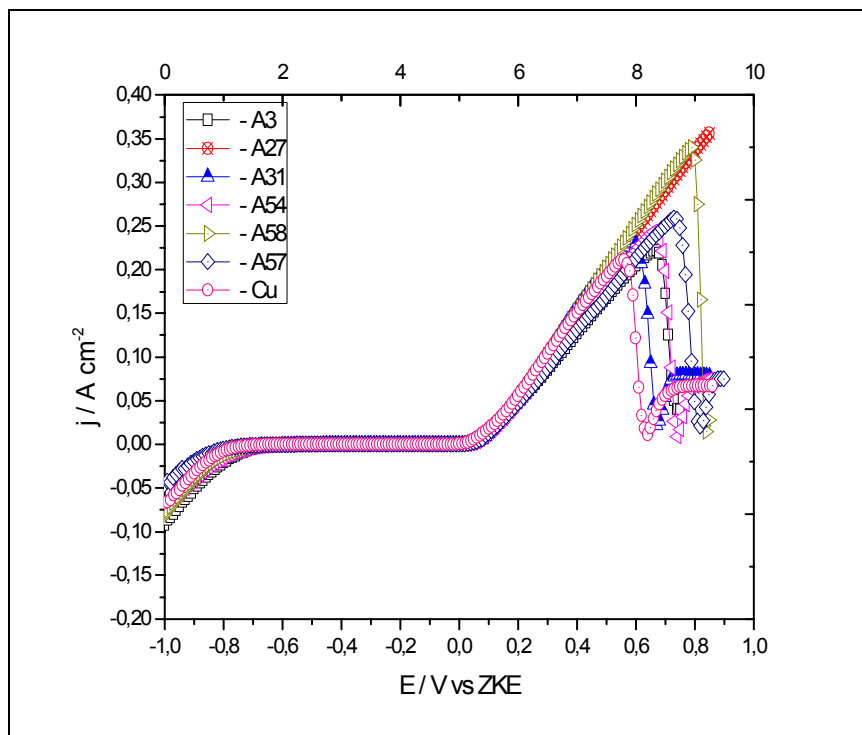
### 4.1. ELEKTROHEMIJSKA MERENJA

Preliminarna elektrohemijaska merenja izvedena u laboratorijskim uslovima, primenom anodne linearne promene potencijala (ALPP), imala su za cilj da se ispita rastvorljivost bakarnih anoda sa povećanim sadržajem Ni, Pb, Sn i Sb u kiselom rastvoru kao i rastvorljivost anodnog bakra komercijalnog kvaliteta. Ispitana su po dva uzorka anodnog bakra sa različitim sadržajem Ni i jedan uzorak anodnog bakra komercijalnog kvaliteta. Hemijski sadržaj karakterističnih elemenata u različitim uzorcima anodnog bakra prikazan je u tabeli 10.

Tabela 10. Sadržaj Ni, Pb, Sn, Sb i kiseonika u anodama bakra

Oznaka anoda	Elementi i sadržaj				
	Ni, %	Pb, %	Sn, %	Sb, %	Kiseonik, ppm
A31	4,790	1,110	0,654	1,150	149
A54	4,970	0,213	0,136	0,099	60
A57	7,490	0,728	0,825	0,893	26
A58	7,350	0,129	0,432	0,429	28
A3	10,270	1,010	1,150	0,079	78
A27	9,860	0,140	0,092	0,073	6
Cu	0,092	0,043	0,020	0,018	1200

Ispitivanja su vršena na temperaturi od  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  u  $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ . Na osnovu voltamograma rastvaranja vidi se da se svi ispitani uzorci pasiviraju, kao i da se vrednosti potencijala i gustine struje pri kojima dolazi do pasivacije razlikuju (slika 20).



Slika 20. Voltamogrami rastvaranja bakarnih anoda u 2M  $H_2SO_4$  pri brzini promene potencijala od 1 mV/s

Rezultati elektrohemijskih merenja pokazuju da se prva pasivira anoda A31, a da anoda A27 najduže ostaje u oblasti aktivnog rastvaranja. Na osnovu podataka iz tabele 10 vidi se da je redosled anoda po ukupnom sadržaju nečistoća (Ni+Pb+Sb+Sn), posmatrano od najmanjeg do najvećeg, sledeći: A54 < A31 < A58 < A57 < A27 < A3.

Posmatrajući ponašanje anoda sa istim sadržajem Ni, uočava se da za sve tri grupe anoda (anode sa 5; 7,5 i 10 % Ni), anode sa većim sadržajem nečistoća Pb+Sn+Sb ulaze u oblast pasivacije pri nižim vrednostima gustine struje rastvaranja. Tako kod anoda sa 5 % Ni prva kreće da se pasivira anoda A31 sa 2,924 % Pb+Sn+Sb kod koje je sadržaj nečistoća gotovo 6 puta veći u odnosu na anodu A54 kod koje sadržaj Pb+Sn+Sb ima vrednost 0,442 %. U grupi anoda sa 7,5 % Ni, prva kreće da se pasivira anoda A57 sa sadržajem nečistoća od 2,446 % Pb+Sn+Sb u odnosu na anodu A58 kod koje je sadržaj nečistoća 0,990 % Pb+Sn+Sb. Ponašanje anoda sa 10 % Ni istovetno je kao u prva dva slučaja, prva se pasivira anoda A3 sa 2,339 % Pb+Sn+Sb. Karakteristično za anodu A27



(0,305 % Pb+Sn+Sb) je da se u ispitivanom opsegu potencijala od -1V do +1V sve vreme kontinualno rastvara.

Pojava da se ranije pasiviraju anode sa sadržajem Ni od 5 % nego anode sa 10 % Ni, pri čemu ukupan sadržaj Pb+Sn+Sb nema bitan uticaj na ovu pojavu, zahteva analizu uticaja kiseonika na pojavu pasivacije. Sadržaj kiseonika u svim uzorcima osim u uzorku A31 (tabela 10), manji je od 100 ppm a vrednosti (od najveće do najmanje) odgovaraju i redosledu sklonosti ka pasivaciji: A31>A3>A54>A57>A58>A27. Najmanja gustina struje rastvaranja (oko 220 mA/cm<sup>2</sup>), očitana sa maksimuma pika rastvaranja, odgovara uzorku anodnog bakra komercijalnog kvaliteta (uzorak Cu) koji prvi ulazi u pasivno stanje. Zbirna vrednost sadržaja Pb, Sn i Sb kod ovog uzorka je 0.081%, a vrednost sadržaja kiseonika je 1200 ppm. Mubarok i drugi [15] koji su se bavili problemom pasivacije tokom elektrolitičke rafinacije anoda sa visokim sadržajem Ni, Pb, Sb i Sn potvrdili su da je sadržaj kiseonika u anodama izuzetno bitan za pojavu pasivacije anode. Na osnovu rezultata galvanostatskih merenja pokazano je da je aktivno vreme rastvaranja duže kod anode sa sadržajem Ni do 1 % i 600 ppm kiseonika nego kod anode sa mnogo manjim sadržajem nikla ali znatno većim sadržajem kiseonika (2000 ppm). Uticaj sadržaja kiseonika na pojavu pasivacije potvrđen je i od strane drugih istraživača [15,79-80]. Vrednosti gustine struje rastvaranja takođe su u saglasnosti sa vrednostima prikazanim u radovima drugih istraživača [15,81].

Sa slike 20 vidi se da na voltamogramima rastvaranja anoda sa visokim sadržajem nečistoća postoji samo jedan pik rastvaranja, koji ukazuje da su Cu i Ni formirali čvrst rastvor, a da se pri brzini promene potencijala od 1 mV/s, koristeći radni elektrolit 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne mogu zapaziti pikovi koji bi odgovarali rastvaranju primesa Pb, Sn i Sb.

Najveća izmerena vrednost gustine struje pri kojoj se pojavljuje pik pasivacije kod anoda nestandardnog sastava iznosi oko 360 mA/cm<sup>2</sup>. Poređenjem ove vrednosti sa gustom struje rastvaranja anodnog bakra komercijalnog kvaliteta (220 mA/cm<sup>2</sup>) očigledno je da se anode nestandardnog hemijskog sastava u standardnim uslovima elektrolitičke rafinacije bakra sve vreme nalaze u oblasti aktivnog rastvaranja.

#### 4.2. ELEKTROLITIČKI TRETMAN OTPADNIH RASTVORA

Tokom procesa elektrolitičkog tretmana otpadnog elektrolita iz procesa elektrolitičke rafinacije bakra iz rafinerije Aurubis AG Hamburg, ispitano je ponašanje 42 bakarne

anode različitog hemijskog sastava. Sadržaj Ni, Pb, Sn i Sb bio je povećan, a samim tim sadržaj Cu smanjen u poređenju sa sadržajem istih elemenata u anodama komercijalnog kvaliteta. Sedamdeset osam eksperimenata u trajanju od po 72 sata realizovano je u okviru trinaest eksperimentalnih serija. Sedam eksperimentalnih serija (42 eksperimenta) rađeno je sa elektrolitom čija je radna temperatura  $T_1 = 63 \pm 2$  °C, a šest serija (36 eksperimenata) sa elektrolitom radne temperature  $T_2 = 73 \pm 2$  °C.

Pregled eksperimentalnih serija i anoda korišćenih tokom svake pojedinačne serije dat je u tabeli 11. Eksperimentalne serije su numerisane od I do XIII, pri čemu je sa elektrolitom temperature  $T_1 = 63 \pm 2$  °C rađeno sledećih sedam eksperimentalnih serija: I; III; IV; V; VI; X; XII a sledećih šest serija: II; VII; VIII; IX; XI; XIII sa elektrolitom temperature  $T_2 = 73 \pm 2$  °C.

Tabela 11. Pregled eksperimentalnih serija i korišćenih anoda

Eksperimentalna serija	Oznaka anode					
	I i II	A1	A10	A19	A28	A37
III i IX	A9	A18	A27	A36	A45	A54
IV i VII	A5	A14	A23	A32	A41	A50
V	A 54 (a)	A54 (b)	A54 (c)	A54 (d)	A54 (e)	A 54 (f)
VI i VIII	A55	A56	A57	A58	A65	A66
X i XI	A3	A7	A13	A17	A26	A31
XII i XIII	A2	A34	A39	A43	A48	A52

#### 4.2.1. Bakarne anode nestandardnog hemijskog sastava

##### 4.2.1.1. Hemijski sastav anodnog bakra

Rezultati hemijskih analiza za tri slučajno odabrane anode prikazane su u tabelama 12-14. Vrednosti sadržaja Mn, Mg, Cr, Te, Co, Al i B bile su ispod granice osetljivosti korišćene hemijske metode i to: Mn < 0,0005 %, Mg < 0,0002 %, Cr < 0,0003 %, Te < 0,0005 %, Co < 0,0015 %, Al < 0,0010 %, Be < 0,0001 %, Zr < 0,0003 % i B < 0,0005 %. Sadržaj ostalih elemenata (Zn, P, Fe, Si, As, Cd, Bi, Ag, S, Au, C, Ti i S) minimalno se razlikovao od anode do anode i kretao se u granicama svetske industrijske prakse (13). Kako bi se izbeglo opterećenje teksta disertacije, rezultati hemijskih analiza ostalih 39 anoda nisu prikazani.

Anode korišćene u V seriji bile su sličnog hemijskog sastava kao i anoda A54 pa je ova serija eksperimenata poslužila kao kontrolna serija za eksperiment koji je radjen sa anodom oznake A54.

Tabela 12. Hemijski sastav anode A1

Element	Sadržaj, %			Srednja vrednost
	Pozicija uzorkovanja anoda			
	dno	sredina	vrh	
Ni	10,41	10,41	10,42	10,41
Pb	1,34	1,41	1,39	1,38
Sn	1,19	1,21	1,19	1,2
Sb	0,916	0,911	0,924	0,92
Zn	0,0096	0,0092	0,0093	0,0094
P	0,0031	0,0037	0,0038	0,0036
Mn	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Fe	0,015	0,015	0,014	0,015
Si	0,0099	0,0099	0,01	0,0099
Mg	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Cr	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003
Te	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
As	0,022	0,022	0,022	0,022
Cd	0,0017	0,0017	0,0018	0,0017
Bi	0,0023	0,0024	0,0024	0,0024
Ag	0,053	0,054	0,053	0,053
Co	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
Al	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
S	0,0031	0,0036	0,0037	0,0035
Be	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Zr	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003
Au	0,0034	0,0034	0,0033	0,0034
B	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
C	0,017	0,018	0,017	0,017
Ti	0,0023	0,0022	0,0023	0,0023
Se	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabela 13. Hemijski sastav anode A28

Element	Sadržaj, %			
	Pozicija uzorkovanja anode			Srednja vrednost
	dno	sredina	vrh	
Ni	4,81	4,76	4,81	4,79
Pb	0,790	0,769	0,748	0,769
Sn	0,855	0,854	0,829	0,846
Sb	0,963	0,984	0,924	0,957
Zn	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
P	0,0046	0,0043	0,0046	0,0044
Mn	0,0004	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Fe	0,011	0,010	0,011	0,011
Si	0,0031	0,0020	0,0016	0,0024
Mg	0,0004	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Cr	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003
Te	0,015	0,014	0,014	0,014
As	0,022	0,022	0,021	0,022
Cd	0,0018	0,0017	0,0017	0,0017
Bi	0,0035	0,0033	0,0032	0,0033
Ag	0,058	0,058	0,059	0,058
Co	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
Al	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
S	0,0056	0,0043	0,0045	0,0048
Be	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Zr	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003
Au	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
B	0,0011	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
C	0,047	0,0079	0,027	0,0273
Ti	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018
Se	0,0062	0,0061	0,0059	0,0060

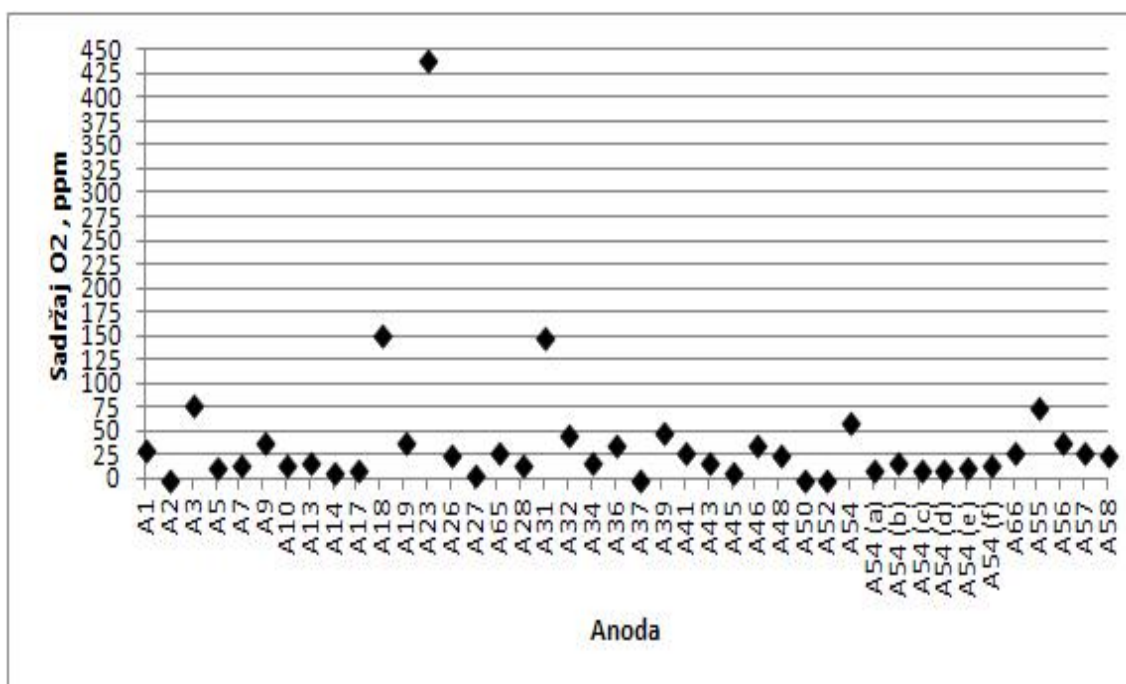
Tabela 14. Hemijski sastav anode A55

Element	Sadržaj, %			
	Pozicija uzorkovanja anode			Srednja vrednost
	dno	sredina	vrh	
Ni	7,53	7,49	7,46	7,49
Pb	0,126	0,126	0,117	0,123
Sn	0,870	0,885	0,863	0,873
Sb	0,903	0,927	0,876	0,902
Zn	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
P	0,0043	0,0036	0,0037	0,0039
Mn	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Fe	0,011	0,011	0,011	0,011
Si	0,0033	0,0036	0,0039	0,0036
Mg	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Cr	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003
Te	0,0063	0,0049	0,0040	0,0056
As	0,021	0,022	0,021	0,021
Cd	0,0016	0,0016	0,0015	0,0016
Bi	0,0032	0,0032	0,0030	0,0032
Ag	0,059	0,059	0,058	0,059
Co	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
Al	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
S	0,0043	0,0040	0,0041	0,0041
Be	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Zr	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003
Au	0,0016	0,0016	0,0017	0,0016
B	< 0,0005	< 0,0005	0,0005	< 0,0005
C	0,012	0,018	0,030	0,020
Ti	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019
Se	0,0054	0,0054	0,0051	0,0053

Iz tabela se vidi da nema velikih odstupanja u sadržaju Ni, Pb, Sn i Sb posmatrano u odnosu na pozicije uzorkovanja anoda čime je potvrđena uniformnost raspodele. Isti zaključak se odnosi i na ostale primese u anodi.

#### 4.2.1.2. Sadržaj kiseonika u anodnom bakru

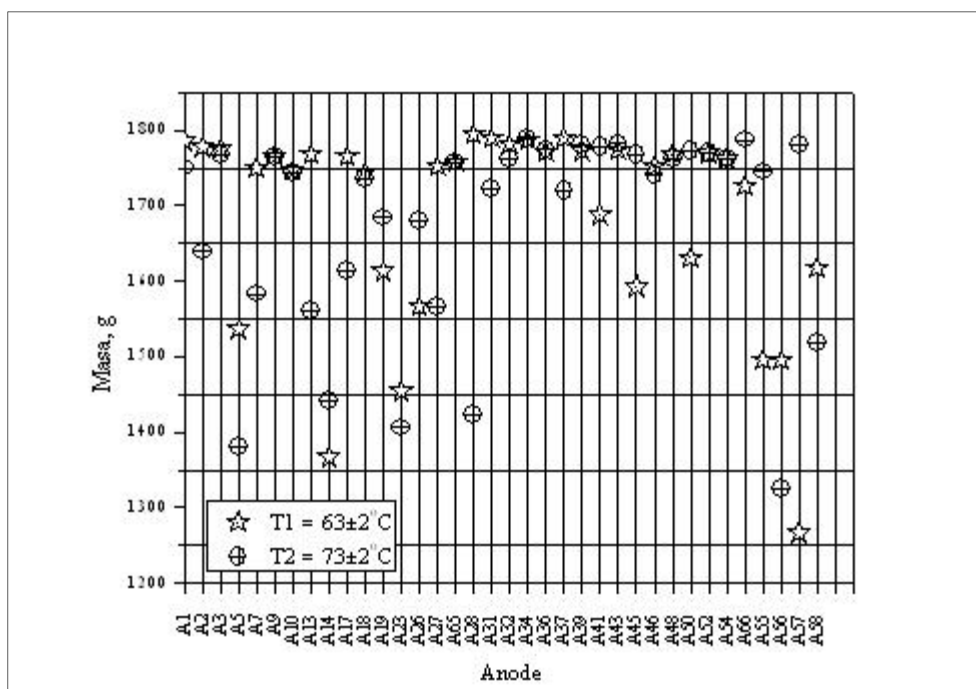
Minimalan sadržaj kiseonika od 6 ppm registrovan je u anodi A27 a maksimalan (440 ppm) u anodi A23. Kod tri anode sadržaj kiseonika bio je veći od 100 ppm a samo kod jedne sadržaj je bio veći od 200 ppm (slika 21). Sadržaj NiO faze, Cu-Ni-Sb (Sn) i drugih nerastvornih faza kod anoda sa povećanim sadržajem Ni, Pb, Sn i Sb je funkcija kako sadržaja elemenata tako i sadržaja kiseonika. Rezultati ispitivanja drugih autora pokazali su da se pri sadržaju Ni od 1 % i kiseonika od 0,6 % smanjuje rastvorljivost bakarne anode [38,50]. Velika količina faze Cu-Ni-Sb (Sn) karakteristična je za anode sa sadržajem kiseonika od 200 do 2000 ppm [44].



Slika 21. Sadržaj kiseonika u bakarnim anodama

#### 4.2.2. Promena mase anoda

Masa anoda merena je na kraju svakog eksperimenta. Vrednosti koje su dobijene na osnovu razlike masa na početku i kraju eksperimenta, prikazane su na slici 22 za svaku ispitanu anodu.

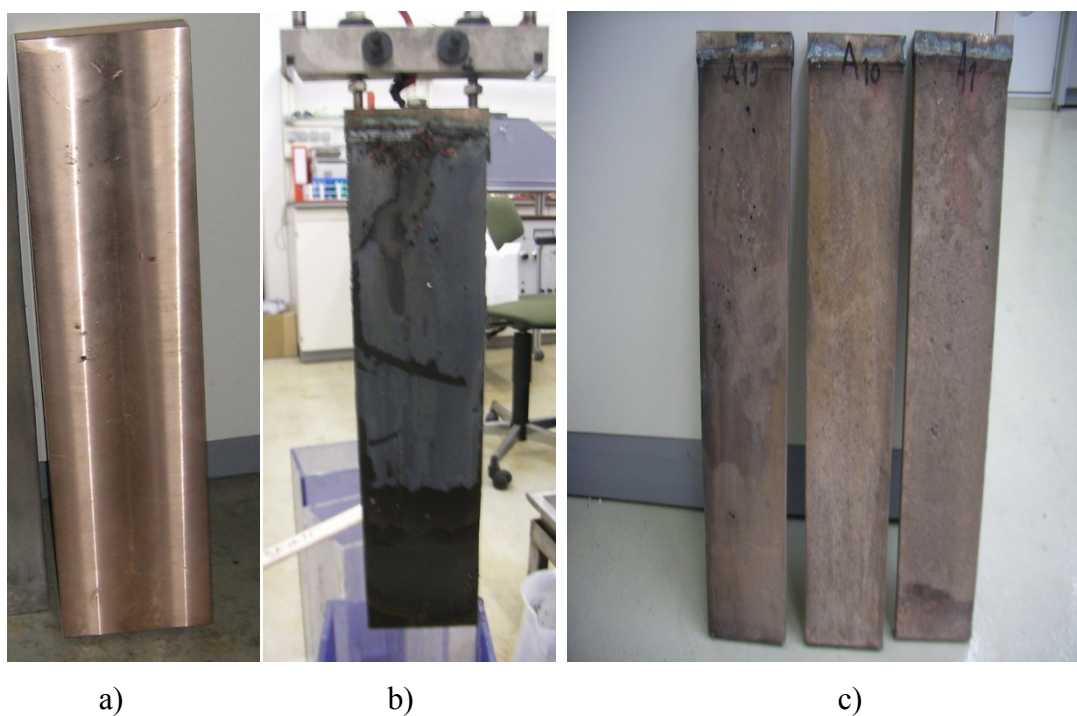


Slika 22. Masa rastvorenih anoda na različitim temperaturama elektrolita

Sa slike se uočava da je dosta ujednačeno rastvaranje postignuto kod anoda sa 5 % Ni pri temperaturi elektrolita  $73 \pm 2^\circ\text{C}$  kao i kod anoda sa 10 % Ni i nižim sadržajem nečistoća (anode A18, A19, A26, A27 i A65). Ovo je potvrđeno i prosečnim vrednostima rastvorene mase anoda sa 5 % Ni (A31-A54, A65) koje iznose 1747 g i 1743 g, za temperature  $63 \pm 2^\circ\text{C}$  i  $73 \pm 2^\circ\text{C}$ , respektivno. Prosečne vrednosti masa rastvorenih anoda sa 10 % Ni su niže i iznose 1683 g i 1629 g, za temperature  $T1=63 \pm 2^\circ\text{C}$  i  $T2=73 \pm 2^\circ\text{C}$ , respektivno. Bolje rastvaranje anoda postignuto je pri nižoj temperaturi radnog rastvora i zaključak se odnosi na obe grupe anoda. Rastvorljivost anoda sa 7,5 % Ni je najslabija, a prosečne vrednosti mase rastvorenih anoda iznose 1468 g i 1592 g za temperature  $T1=63 \pm 2^\circ\text{C}$  i  $T2=73 \pm 2^\circ\text{C}$ , respektivno. Anoda A57 je anoda kod koje je registrovano najmanje rastvaranje za period od 72 h pri jačini struje od 20,62 A u vrednosti od 1267 g za temperaturu od  $63 \pm 2^\circ\text{C}$ . Rezultati su potvrdili da se

sve anode sa sadržajem Ni do 10 % i sadržajem Pb+Sn+Sb do 3 % rastvaraju tokom standardnog procesa elektrolitičke rafinacija.

Slikama 23 i 24 prikazan je izgled anodne površine na početku, na kraju testa i nakon pranja anodne površine. Anoda A1 sa sadržajem Ni+Pb+Sn+Sb od 13,91 % odabrana je kao primer za prikaz izgleda površina po navedenim fazama. Izgled anode A1 pre ulaganja u elektrolitičku ćeliju, prikazan je slikom 23 a). Anodni mulj koji pokriva celu površinu anode A1, jasno se uočava na slici 23 b). Set anoda (A1, A10 i A19) posle spiranja anodnog mulja sa površine anode, prikazan je na slici 23 c). Karakteristično za ovu anodu je da je na kraju eksperimenta cela površina anode bila prekrivena muljem. Nakon pranja anodne površine, uočavaju se sitne neravnine na anodnim površinama što ukazuje na neujednačeno rastvaranje anoda usled neravnomerne raspodele struje, kao posledice prisustva sloja mulja na obe površine anode.

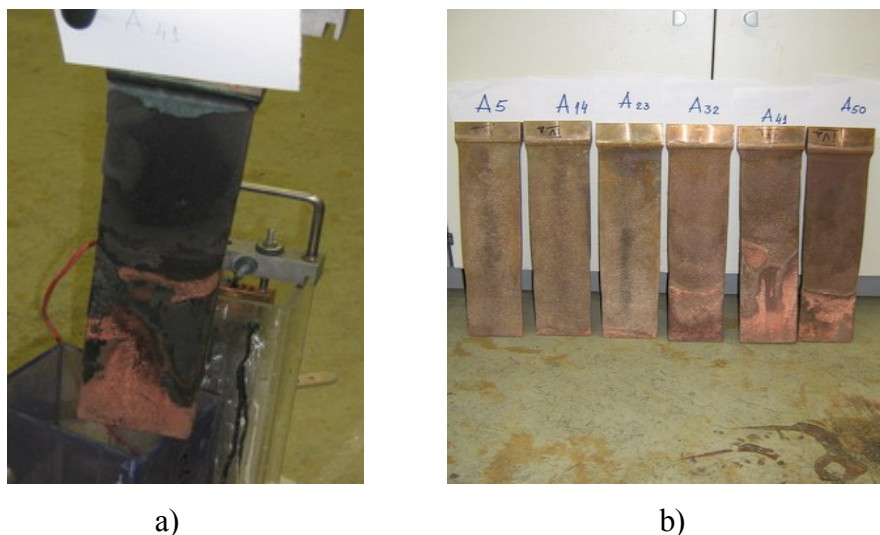


*Slika 23. Izgled anode A1 na: a) početku, b) kraju testa i c) nakon spiranja anodnog mulja*

Slikom 24 prikazana je anoda A41 koja je korišćena u VII eksperimentalnoj seriji pri čemu je projektovani sadržaj Ni bio 5%, a ukupan sadržaj Ni+Pb+Sn+Sb iznosio je 5,98% kao i set anoda korišćenih tokom ove serije eksperimenata. U poredjenju sa fotografijom b) prikazanom slikom 23 i kod anode A41 vidno je prisustvo mulja na površini anode.



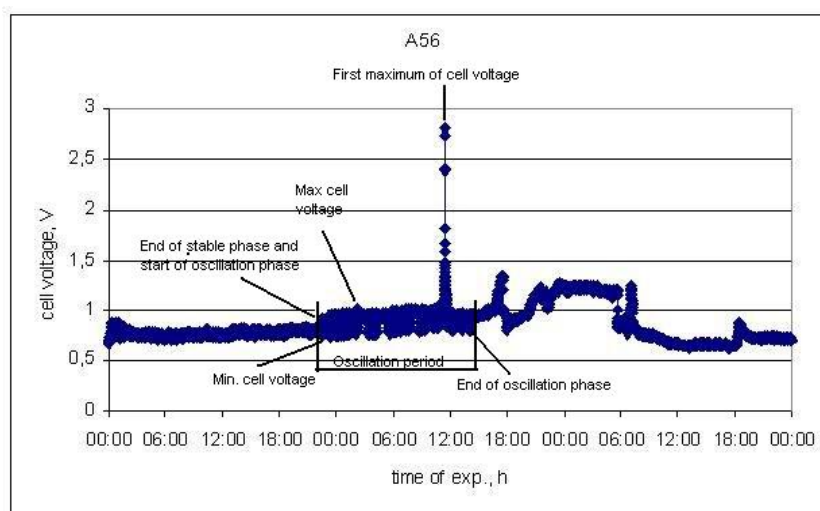
Površine svih anoda nakon izvlačenja iz ćelija bile su pokrivene anodnim muljem, a posle spiranja anodnog mulja uočavaju se sitna udubljenja na površini anoda. Različita boja anoda iz seta anoda prikazanog na slici 24 b) potvrđuje da se radi o anodama sa različitim sadržajem Ni. Tako anode A32, A41 i A50, koje sadrže 5 % nikla, imaju jaču bakarno crvenu boju nego anode A5, A14 i A23, koje sadrže 10 % Ni.



Slika 24. a) izgled anode A41 pre spiranja mulja sa površine i b) set anoda iz VII eksperimentalne serije

#### 4.2.3. Promena napona na ćeliji

Promena napona na ćeliji merena je i beležena na svakih 10 s na sistemu Darwin Data Acquisition Units - DA100, a dobijeni podaci korišćeni su za grafički prikaz zavisnosti promene napona na ćeliji sa vremenom za različite temperature radnog rastvora. Slika 25, na kojoj je prikazana promena napona na ćeliji sa vremenom kod anode A56, pri temperaturi  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$ , korišćena je za objašnjenje karakterističnih promena tokom procesa elektrolize [82]. Slikama 26-31 prikazana je promena napona na ćeliji sa vremenom tokom tretmana otpadnog sumporno-kiselog rastvora korišćenjem bakarnih anoda različitog hemijskog sastava a podaci sa dijagrama su korišćeni za kreiranje tabele 15 koja sadrži karakteristične vrednosti za svaku anodu.



Slika 25. Promena napona na ćeliji tokom procesa elektrolize zabeležena korišćenjem anode A56 na  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$

Na slici 25 označeno je nekoliko karakterističnih oblasti promene napona što je u saglasnosti sa podacima iz literature kojima se objašnjava ponašanje komercijalnih anoda tokom procesa elektrolitičke rafinacije [83,84].

Vremenski period u kome vrednost napon na ćeliji ne oscilira za više od 0,2 V nazvan je - stabilna faza, a oscilatorna faza - vremenski period tokom koga je ta promena bila veća od 0,2 V. Ukoliko dođe do naglog porasta napona na ćeliji na dijagramu se pojavljuju pikovi koji označavaju pojavu pasivacije anode. Sa slike 25 se takođe jasno vidi da je nakon pojave pika pasivacije došlo do reaktivacije anode i da je rastvaranje nastavljeno do kraja eksperimenta.

Karakteristične vrednosti koje se odnose na sliku 25:

1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze

- trajanje faze: 22:15 h
- napon na ćeliji: 0,784 V
- anodni potencijal: 0,55 V

2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze

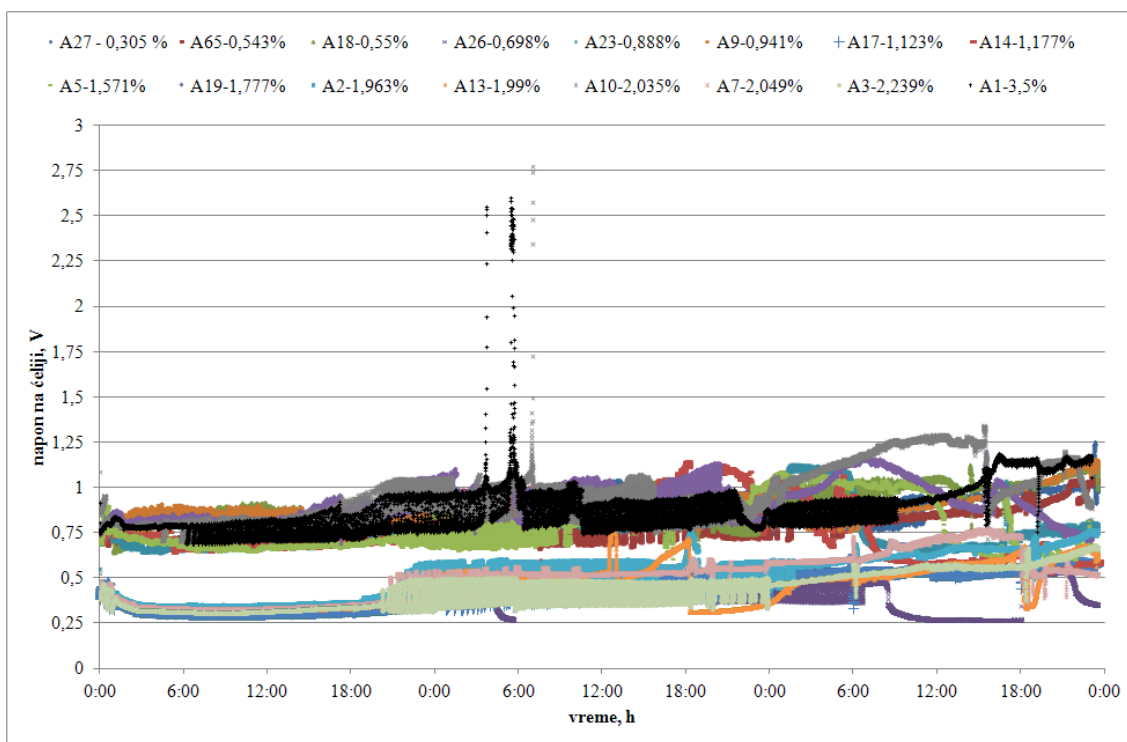
- trajanja faze: 38:26 h
- napon na ćeliji (max): 0,969 V
- anodni potencijal (max): 0,777 V

3. Prva pasivacija anode

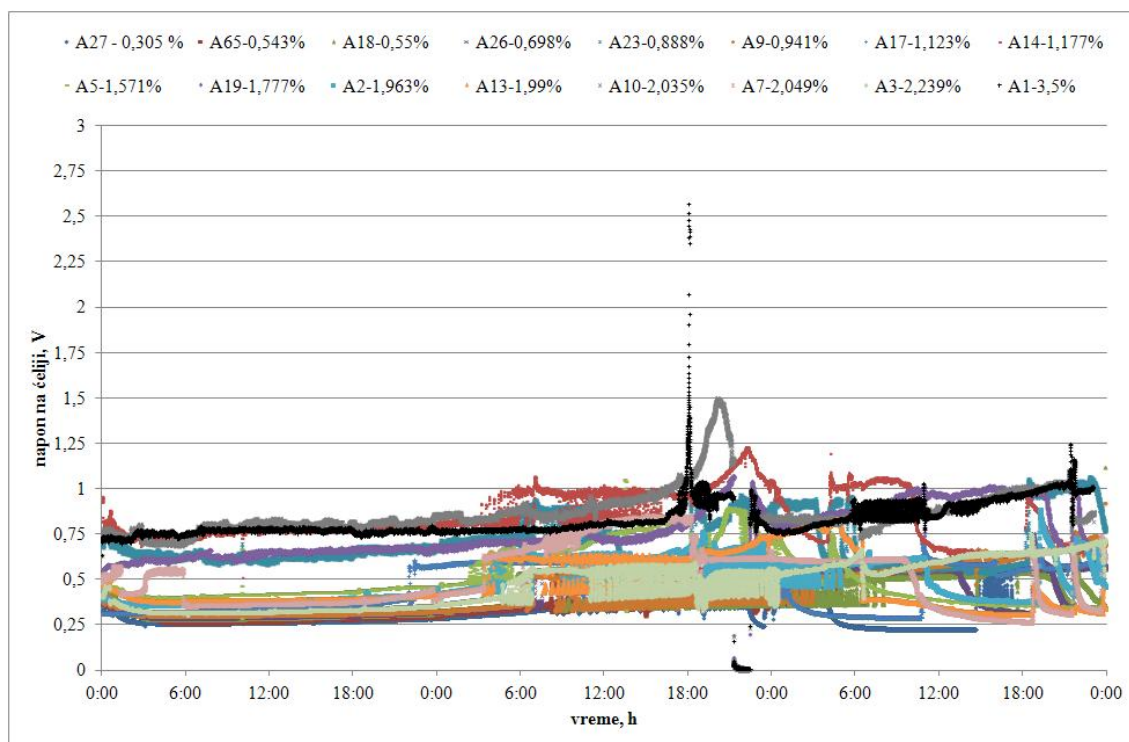
- vreme pojave prve pasivacije: 35:30 h

- napon na ćeliji: 2,809 V
- anodni potencijal: 2,592 V
- 4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode
- vreme početka trajne pasivacije: nije registrovana trajna pasivacija anode

Slikama 26 i 27 prikazani su rezultati galvanostatskih merenja napona na ćeliji prilikom rafinacije svih anoda sa 10 % Ni, a slikama 28 i 29 rezultati merenja kod anoda sa 5 % Ni, za različite vrednosti temperature. Gustina struje bila je  $25 \text{ mA/cm}^2$ , a vreme trajanja eksperimenta 72 h. Na slici 30 prikazani su rezultati galvanostatskih merenja za anode sa 7,5 % Ni pri različitim temperaturama, a na slici 31 rezultati za set anoda sa 5 % Ni i do 0,3 % Pb+Sn+Sb. Ukupan sadržaj glavnih nečistoća (Pb+Sn+Sb, %) za svaku anodu pojedinačno kao i oznake anoda, prikazani su u legendi svake slike.



Slika 26. Rezultati galvanostatskih merenja (napon na ćeliji-vreme), anode sa 10 % Ni, na  $T_1 = 63 \pm 2^\circ \text{C}$



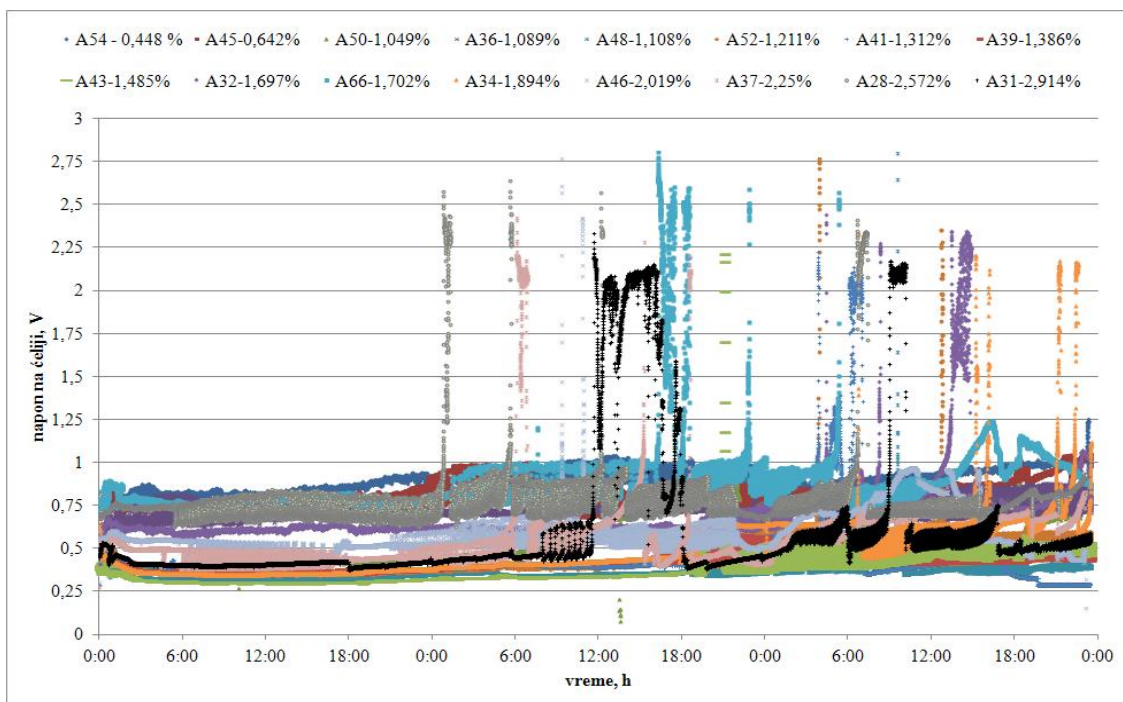
Slika 27. Rezultati galvanostatskih merenja (napon na ćeliji-vreme), anode sa 10 % Ni, na  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$

Sa slika 26 i 27 vidi se da promena napona na ćeliji, pojedinačno po anodama, ima gotovo isti trend na obe temperature. Karakteristično je da anode ranije ulaze u oblast oscilatorne faze na nižoj temperaturi, a i pik pasivacije se ranije evidentira na nižoj temperaturi.

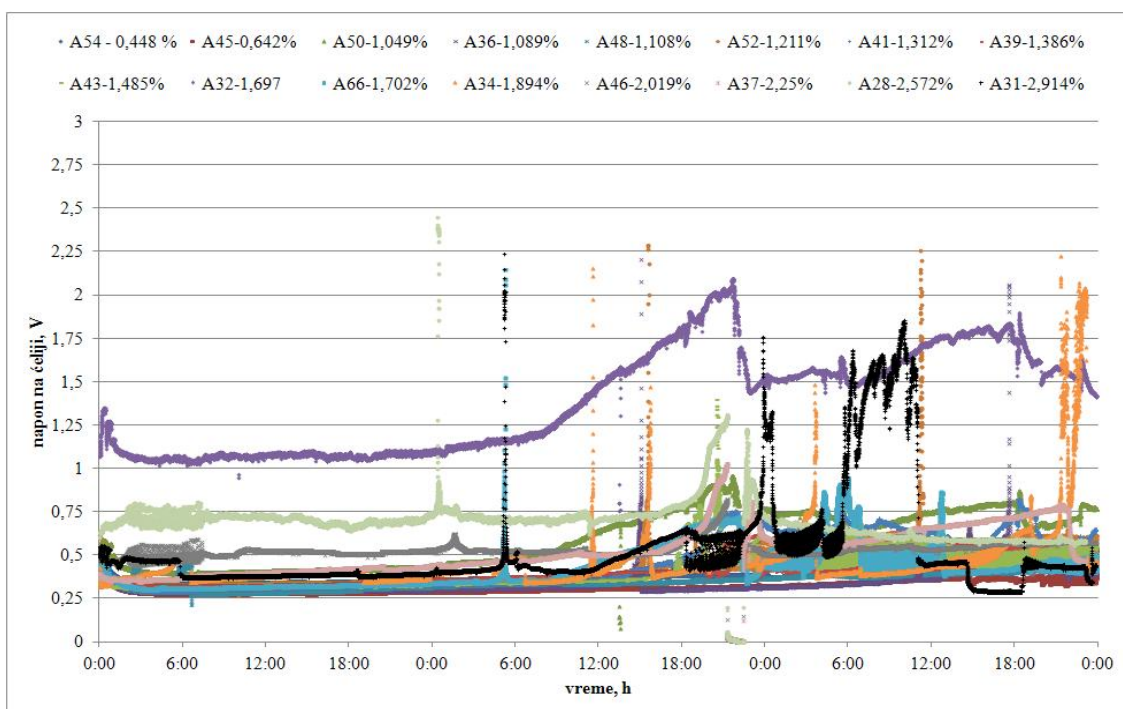
Promena vrednosti napona tokom procesa je i kod anoda sa 5 % Ni manje stabilna na nižoj radnoj temperaturi. Sa slika 28 i 29 jasno se uočava pojava pikova pasivacije i to za veći broj anoda nego kod anoda sa 10 % Ni. Karakterističan primer su voltamogrami anode A31 gde je promena napona gotovo identična na obe temperature ali se na višoj temperaturi pojavljuje za oko 18 h kasnije. Masa rastvorene anode A31 na različitim temperaturama u količini od 1790 g ( $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$ ) i 1722 g ( $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$ ), što predstavlja razliku od 3,8 %, potvrđuje da su se ove anode tokom rafinacije na različitim temperaturama, dosta slično ponašale.

Rezultati galvanostatskih merenja za anode sličnog hemijskog sastava (A54 i A54 (a) – A54 (f)) sa sadržajem Ni od 5 %, takođe su potvrdili da promena napona na ćeliji, i kod ovih anoda ima sličan karakter, slika 30. Pojava pasivacije nije registrovana, sve anode

su ušle u oscilatornu oblast 40 sati nakon početka eksperimenta. Ispitivanja su rađena samo na nižoj temperaturi.

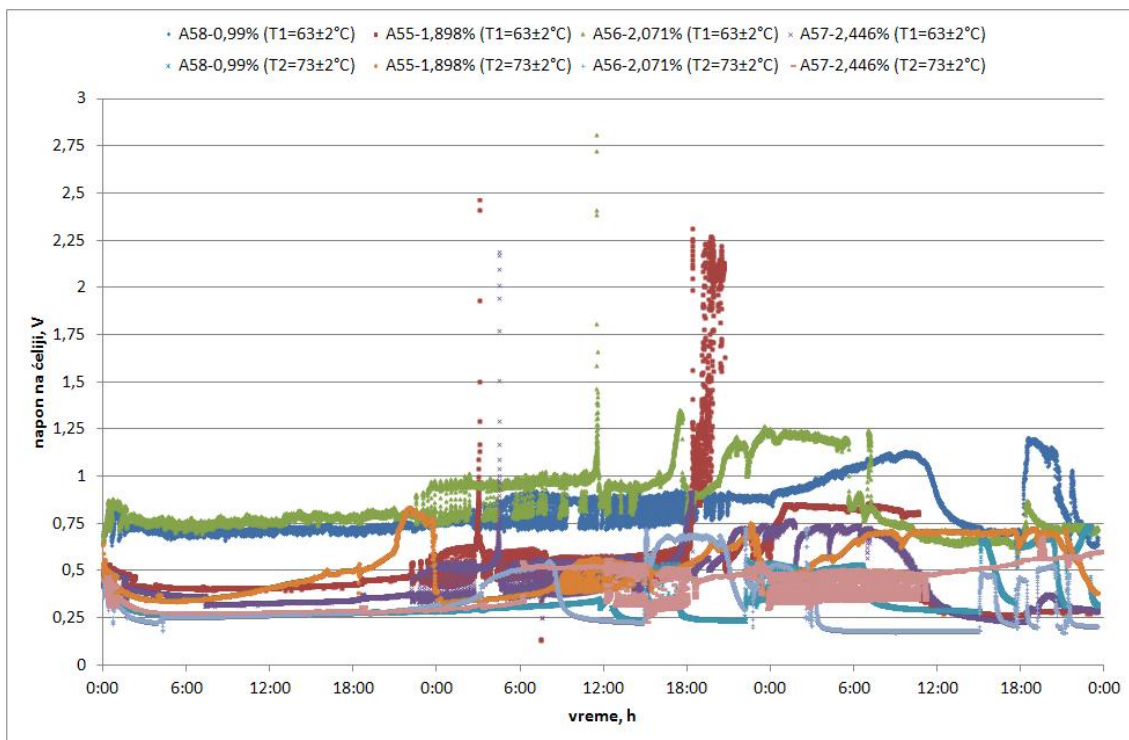


Slika 28. Rezultati galvanostatskih merenja (napon na ćeliji-vreme), anode sa 5 % Ni, na  $T1=63 \pm 2^{\circ}C$

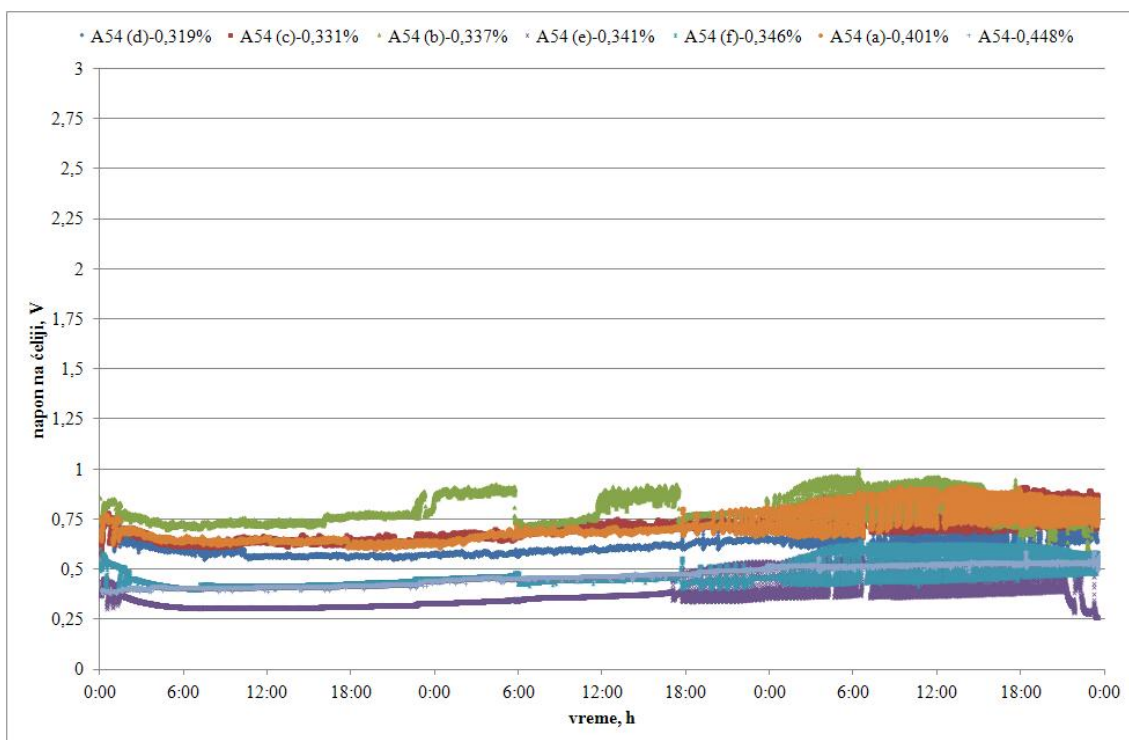


Slika 29. Rezultati galvanostatskih merenja (napon na ćeliji-vreme,) anode sa 5 % Ni, na  $T2=73 \pm 2^{\circ}C$





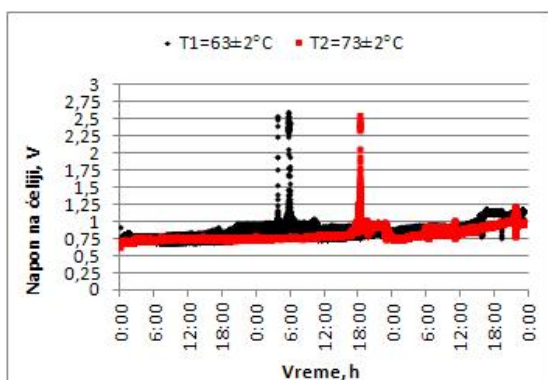
Slika 30. Rezultati galvanostatskih merenja (napon na ćeliji-vreme), anode sa 7,5 % Ni, za obe temperature



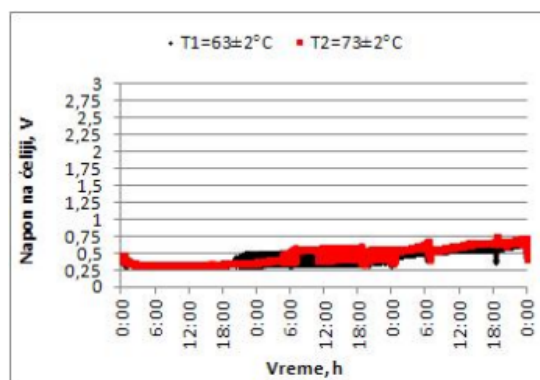
Slika 31. Rezultati galvanostatskih merenja (napon na ćeliji-vreme), anode sa 5 % Ni sličnog hemijskog sastava, na  $T_1=63 \pm 2^\circ C$

Promena vrednosti napona na ćeliji kod anoda sa 7,5 % Ni pokazuje iste osobine kao i kod anoda sa 5 i 10 % Ni. Pojava pika pasivacije zabeležena je kod anoda sa sadržajem Sn i Sb od oko 1 %. Najduže vreme trajanja pasivacije zabeleženo je kod anode A55 sa 1,775 % Sn+Sb što predstavlja najveću vrednost kod ispitanih anoda i najnižim sadržajem Pb. Podaci za masu anode koja je rastvorena na različitim temperaturama i to 1495g i 1745g na temperaturama T1 i T2, respektivno, potvrđuju da je ova anoda tokom niže temperature bila duže vreme u pasivnoj oblasti.

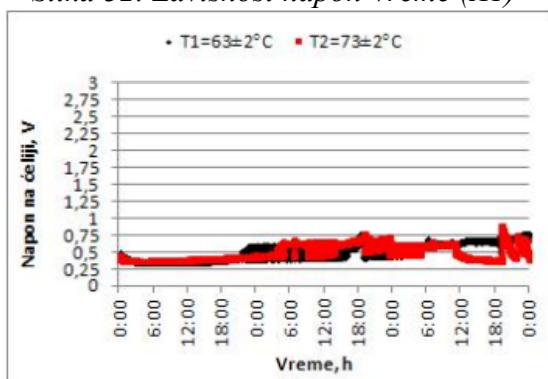
Rezultati galvanostatskih merenja za svaku anodu pojedinačno prikazani su na slikama 32-73. Radi poređenja rezultata na jednoj slici prikazane su vrednosti za obe radne temperature.



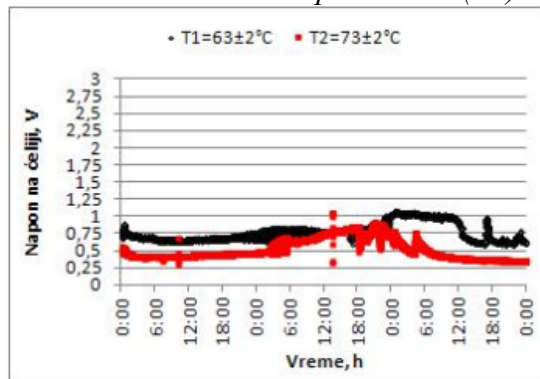
Slika 32. Zavisnost napon-vreme (A1)



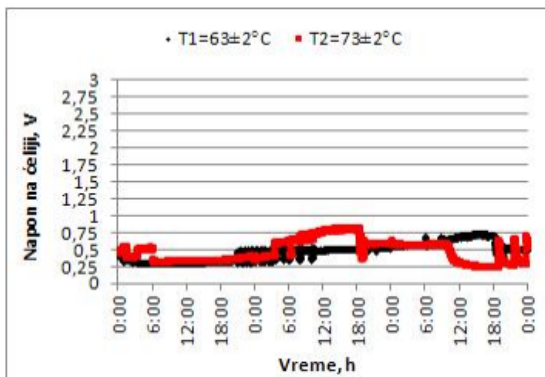
Slika 34. Zavisnost napon-vreme (A3)



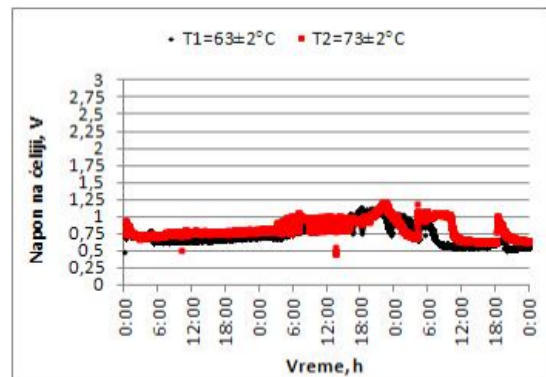
Slika 33. Zavisnost napon-vreme (A2)



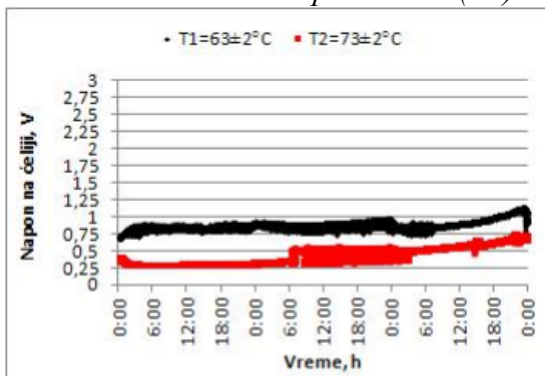
Slika 35. Zavisnost napon-vreme (A5)



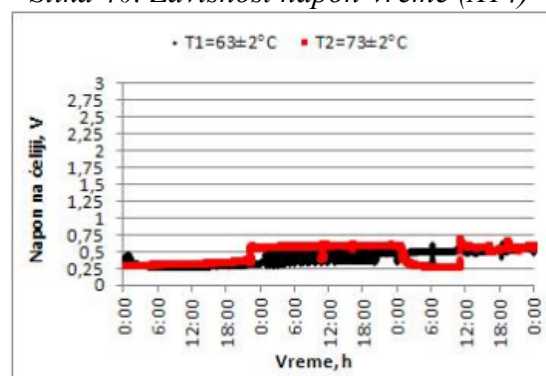
Slika 36. Zavisnost napon-vreme (A7)



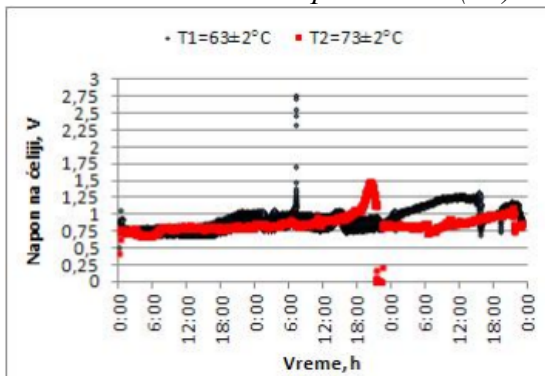
Slika 40. Zavisnost napon-vreme (A14)



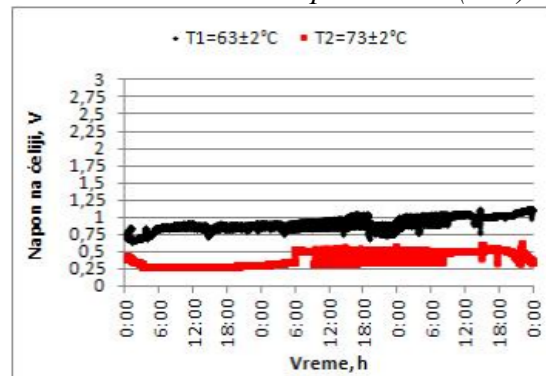
Slika 37. Zavisnost napon-vreme (A9)



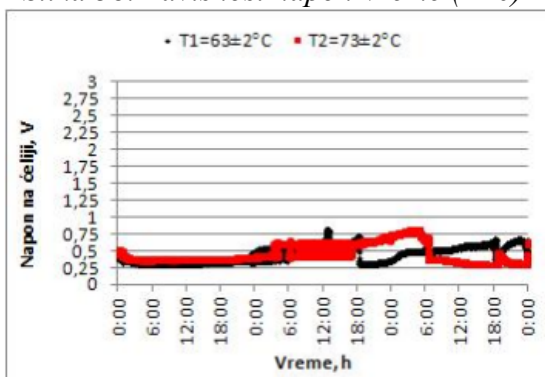
Slika 41. Zavisnost napon-vreme (A17)



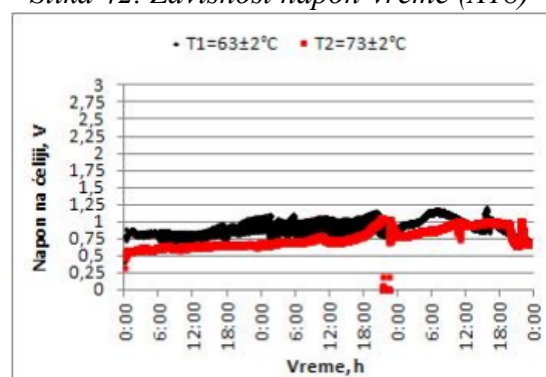
Slika 38. Zavisnost napon-vreme (A10)



Slika 42. Zavisnost napon-vreme (A18)

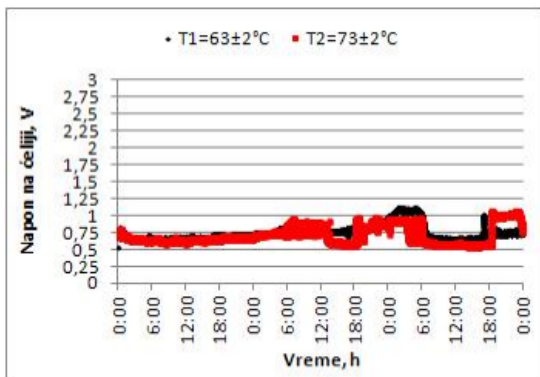


Slika 39. Zavisnost napon-vreme (A13)

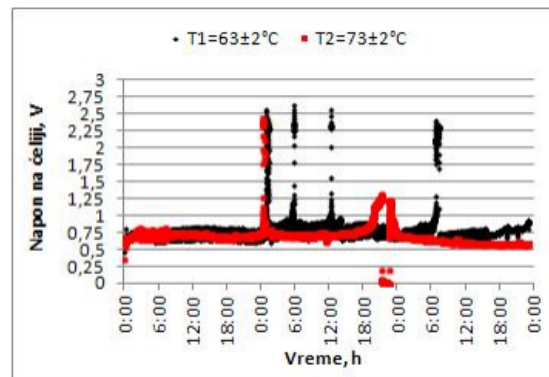


Slika 43. Zavisnost napon-vreme (A19)

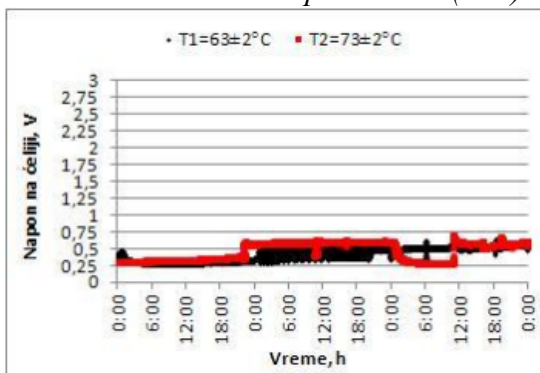




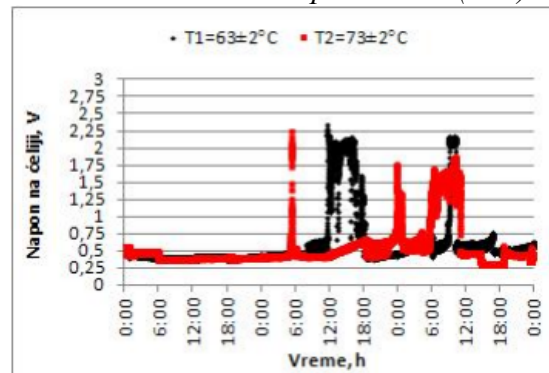
Slika 44. Zavisnost napon-vreme (A23)



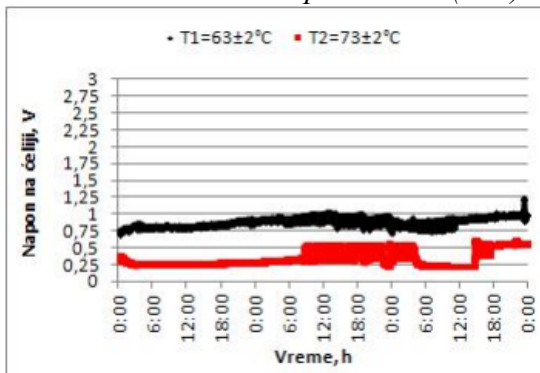
Slika 48. Zavisnost napon-vreme (A28)



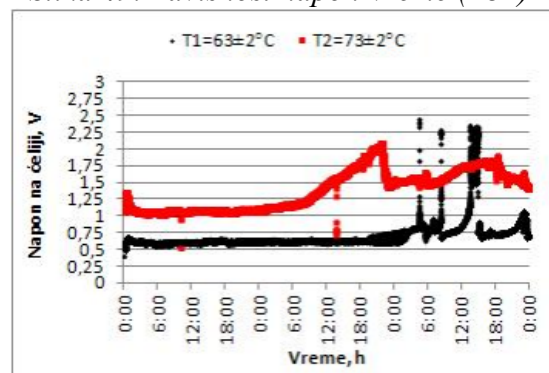
Slika 45. Zavisnost napon-vreme (A26)



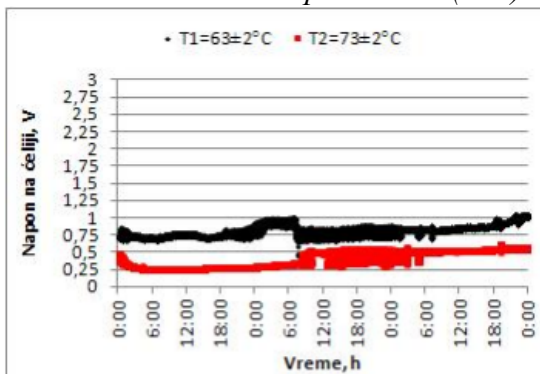
Slika 49. Zavisnost napon-vreme (A31)



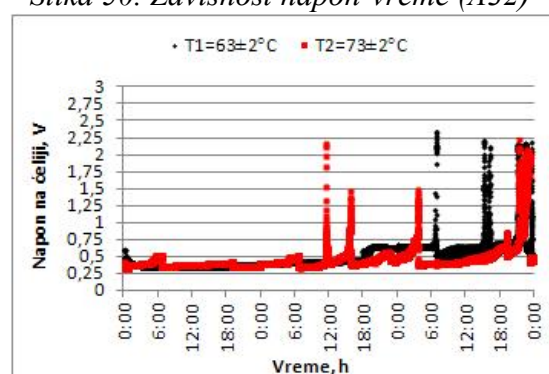
Slika 46. Zavisnost napon-vreme (A27)



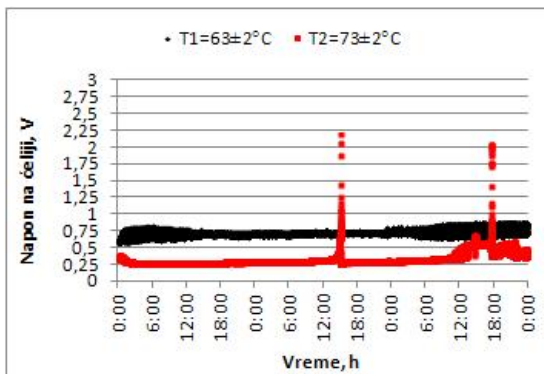
Slika 50. Zavisnost napon-vreme (A32)



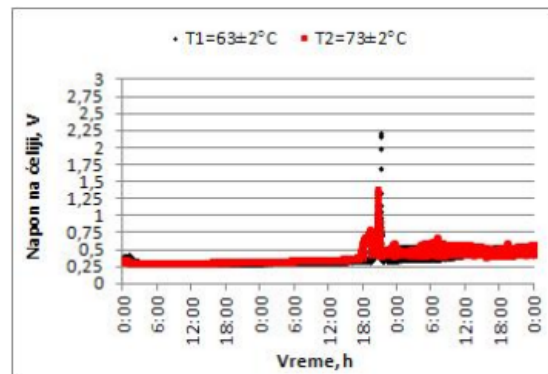
Slika 47. Zavisnost napon-vreme (A65)



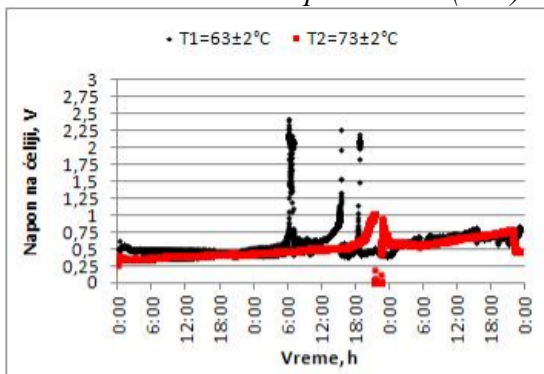
Slika 51. Zavisnost napon-vreme (A34)



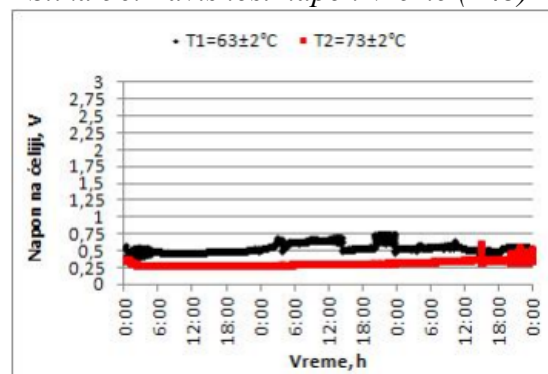
Slika 52. Zavisnost napon-vreme (A36)



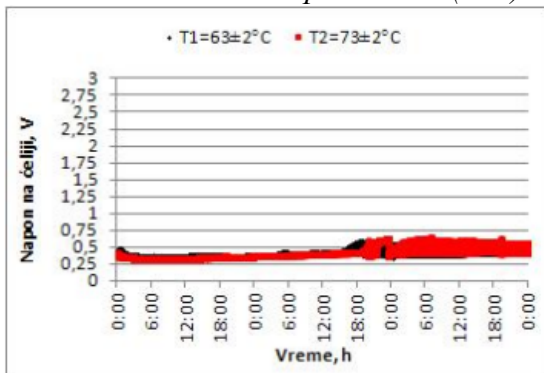
Slika 56. Zavisnost napon-vreme (A43)



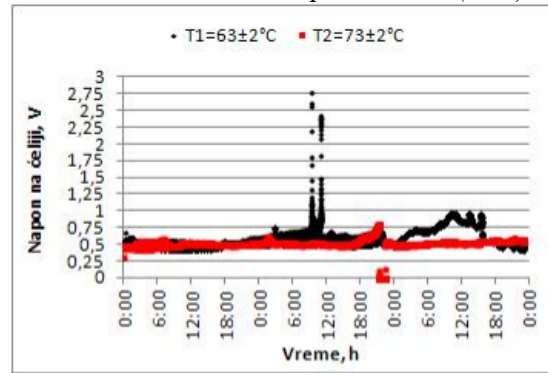
Slika 53. Zavisnost napon-vreme (A37)



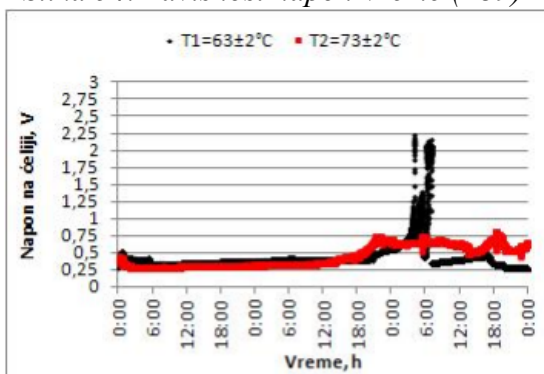
Slika 57. Zavisnost napon-vreme (A45)



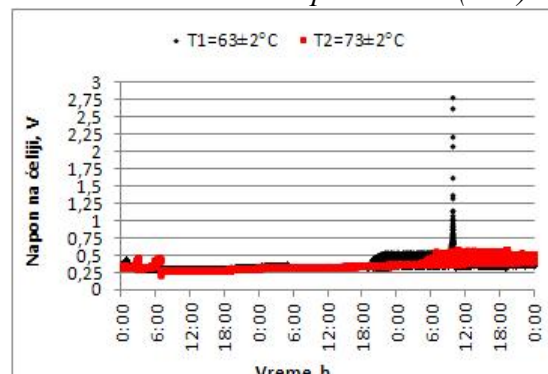
Slika 54. Zavisnost napon-vreme (A39)



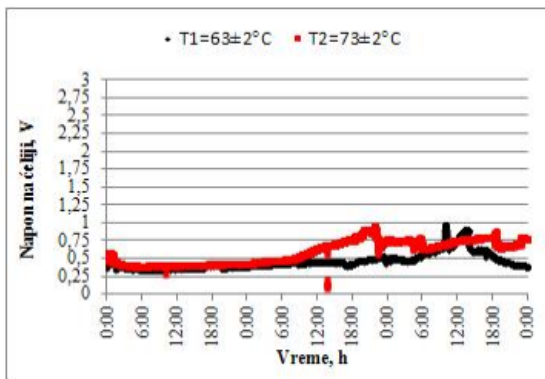
Slika 58. Zavisnost napon-vreme (A46)



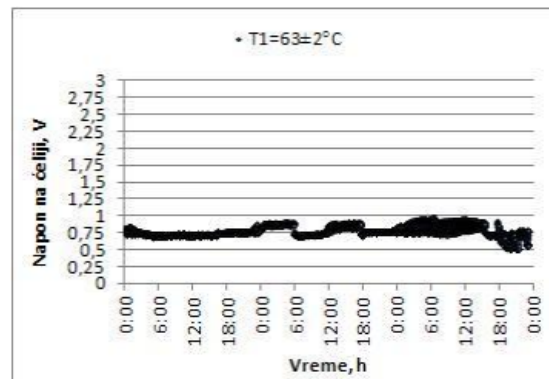
Slika 55. Zavisnost napon-vreme (A41)



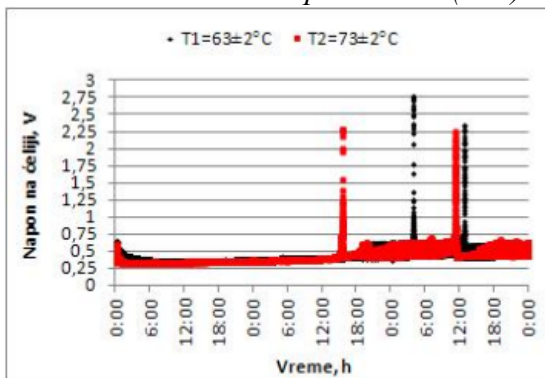
Slika 59. Zavisnost napon-vreme (A48)



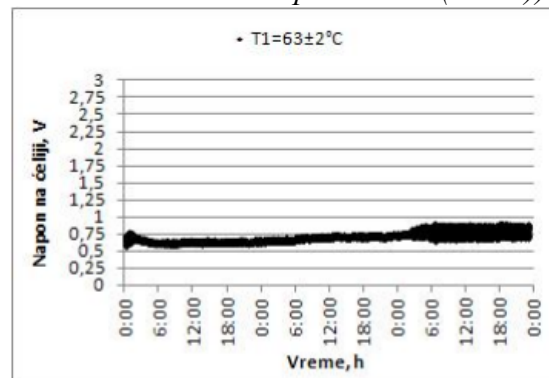
Slika 60. Zavisnost napon-vreme (A50)



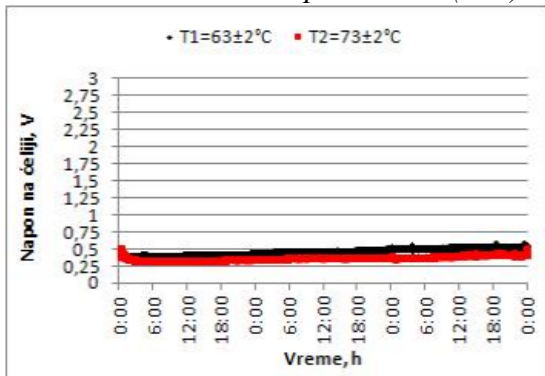
Slika 64. Zavisnost napon-vreme (A54 b)



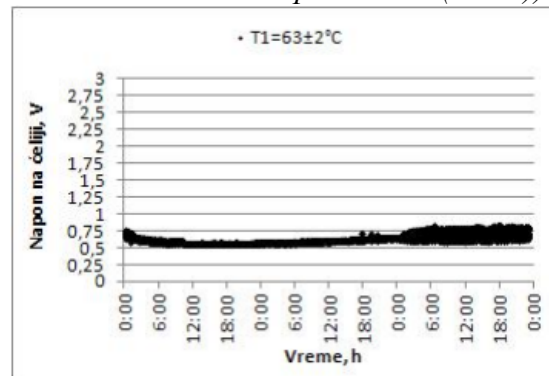
Slika 61. Zavisnost napon-vreme (A52)



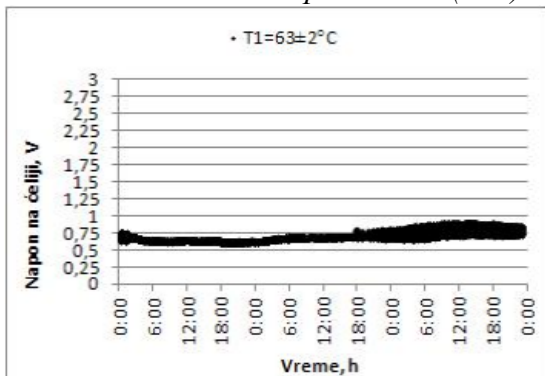
Slika 65. Zavisnost napon-vreme (A54 c)



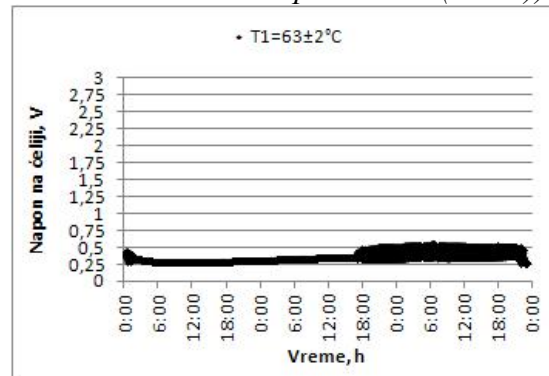
Slika 62. Zavisnost napon-vreme (A54)



Slika 66. Zavisnost napon-vreme (A54 d)

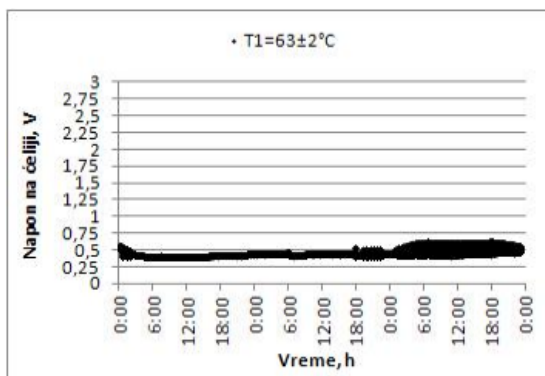


Slika 63. Zavisnost napon-vreme (A54 a)

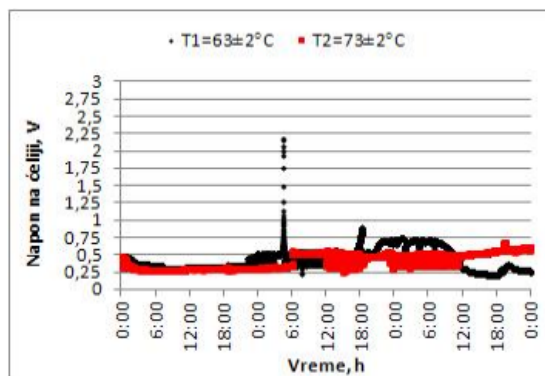


Slika 67. Zavisnost napon-vreme (A54 e)

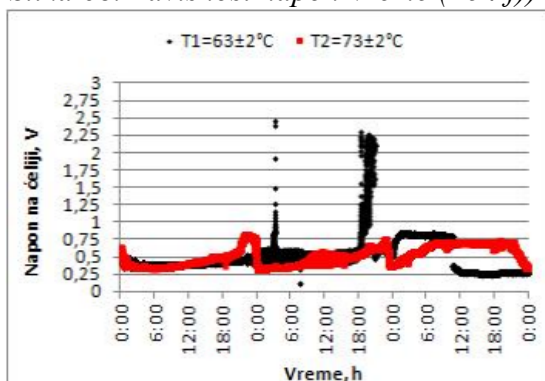




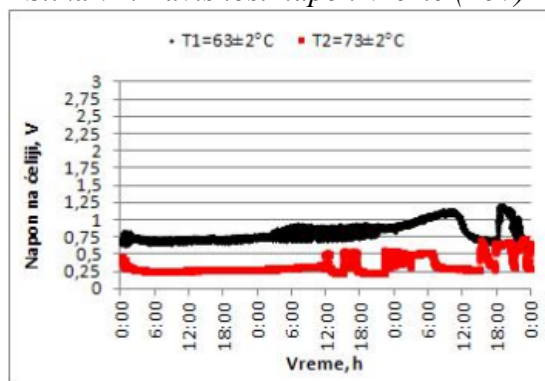
Slika 68. Zavisnost napon-vreme (A54 f)



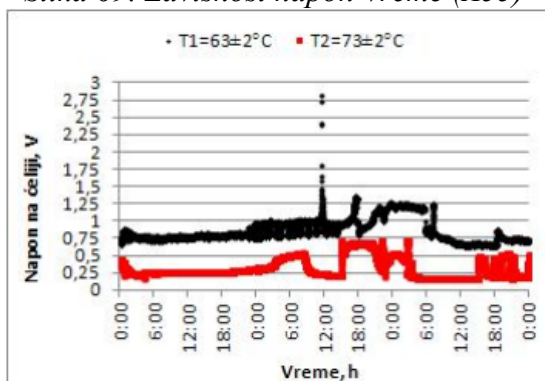
Slika 71. Zavisnost napon-vreme (A57)



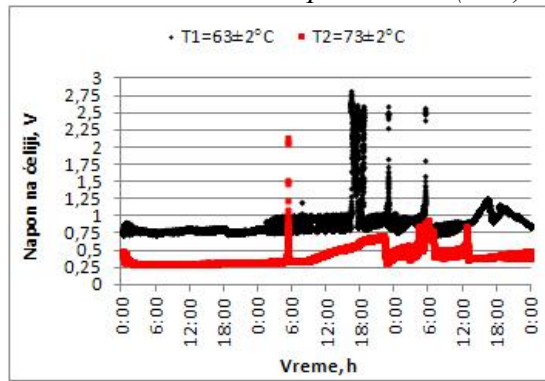
Slika 69. Zavisnost napon-vreme (A55)



Slika 72. Zavisnost napon-vreme (A58)



Slika 70. Zavisnost napon-vreme (A56)



Slika 73. Zavisnost napon-vreme (A66)

Sa slika se jasno uočava vrlo sličan trend promene napona na ćeliji za obe radne temperature čime se potvrđuje da temperatura nema bitan uticaj na proces rastvaranja anoda. Podaci za vreme koje označava: 1. kraj stabilne i početak oscilatorne faze; 2. kraj oscilatorne faze, 3. pojavu prve pasivacije anode i 4. pasivnu fazu kao i vrednosti napona na ćeliji i anodnog potencijala koje prate ove promene, prikazane su tabelarno (Tabela 15).

Tabela 15. Karakteristične vrednosti promene napona na ćeliji

<b>I eksperimentalna serija (T1=63 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A1	A10	A19	A28	A37	A46
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	6:14	4:31	6:08	5:24	5:58	6:26
Napon na ćeliji, V	0,698	0,738	0,747	0,645	0,413	0,464
Anodni potencijal, V	0,423	0,465	0,448	0,415	0,137	0,31
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	57:04	49:39	47:50	63:21	35:01	45:31
Napon na ćeliji (max), V	0,926	1,041	0,852	0,830	0,626	0,707
An. potenc. (max), V	0,57	0,506	0,604	0,617	0,225	0,263
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	27:40	30:57	/	24:47	30:02	33:18
Napon na ćeliji, V	2,557	2,772	/	2,579	2,415	2,77
Anodni potencijal, V	2,178	2,021	/	2,18	2,172	0,946
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>II eksperimentalna serija (T2=73 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A1	A10	A19	A28	A37	A46
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	53:49	/	/	2:16	/	1:43
Napon na ćeliji, V	0,822	/	/	0,704	/	0,465
Anodni potencijal, V	0,519	/	/	0,536	/	0,199
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	63:32	/	/	7:07	/	7:21
Napon na ćeliji (max), V	0,94	/	/	0,811	/	0,573
An. potenc. (max), V	0,52	/	/	0,519	/	0,208
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	42:04	/	/	24:22	/	/
Napon na ćeliji, V	2,569	/	/	2,449	/	/
Anodni potencijal, V	2,193	/	/	2,233	/	/
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>III eksperimentalna serija (T1=63 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A9	A18	A27	A36	A45	A54
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	1:23	5:39	27:46	1:06	1:04	/
Napon na ćeliji, V	0,762	0,82	0,889	0,603	0,465	/
Anodni potencijal, V	0,481	0,459	0,531	0,419	0,126	/
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	54:59	56:42	58:47	72:00	47:26	/
Napon na ćeliji (max), V	0,905	1,045	0,958	0,865	0,768	/
An. potenc. (max), V	0,507	0,467	0,57	0,558	0,165	/
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						

Vreme pojave pas., h	/	/	/	/	/	/
Napon na ćeliji, V	/	/	/	/	/	/
Anodni potencijal, V	/	/	/	/	/	/
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>IV eksperimentalna serija (T1=63 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A5	A14	A23	A32	A41	A50
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	21:36	25:02	28:02	43:27	42:19	/
Napon na ćeliji, V	0,675	0,715	0,744	0,643	0,413	/
Anodni potencijal, V	0,455	0,463	0,496	0,403	0,161	/
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	33:41	33:01	32:13	25:54	44:28	/
Napon na ćeliji (max), V	0,833	0,888	0,848	0,781	0,511	/
An. potenc. (max), V	0,482	0,478	0,523	0,435	0,167	/
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	/	/	/	52:22	51:49	/
Napon na ćeliji, V	/	/	/	2,444	2,225	/
Anodni potencijal, V	/	/	/	0,928	1,942	/
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>V eksperimentalna serija (T1=63 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A54(a)	A54(b)	A54(c)	A54(d)	A54(e)	A54(f)
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	41:45	35:49	50:37	48:53	41:03	41:43
Napon na ćeliji, V	0,676	0,799	0,72	0,622	0,35	0,413
Anodni potencijal, V	0,509	0,484	0,476	0,395	0,169	0,167
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	72:00	72:00	72:00	72:00	72:00	72:00
Napon na ćeliji (max), V	0,862	0,833	0,875	0,826	0,549	0,583
An. potenc. (max), V	0,544	0,442	0,523	0,426	0,174	0,185
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	/	/	/	/	/	/
Napon na ćeliji, V	/	/	/	/	/	/
Anodni potencijal, V	/	/	/	/	/	/
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>VI eksperimentalna serija (T1=63 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A55	A56	A57	A58	A65	A66
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	22:18	22:15	22:18	26:40	19:07	25:38
Napon na ćeliji, V	0,458	0,784	0,36	0,742	0,752	0,796
Anodni potencijal, V	0,212	0,55	0,165	0,567	0,465	0,56
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	42:12	38:26	39:24	45:01	49:29	59:01
Napon na ćeliji (max), V	0,689	0,969	0,54	0,911	0,867	0,912

An. potenc. (max), V	/	0,777	0,217	0,618	0,485	0,623
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	27:03	35:30	28:25	/	/	40:14
Napon na ćeliji, V	2,457	2,809	2,189	/	/	2,808
Anodni potencijal, V	0,768	2,592	1,887	/	/	2,441
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>VII eksperimentalna serija (T2=73 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A5	A14	A23	A32	A41	A50
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	25:50	26:40	29:36	/	/	/
Napon na ćeliji, V	0,479	0,801	0,701	/	/	/
Anodni potencijal, V	0,272	0,566	0,546	/	/	/
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	29:21	40:13	46:47	/	/	/
Napon na ćeliji (max), V	0,688	0,997	0,847	/	/	/
An. potenc. (max), V	0,271	0,574	0,549	/	/	/
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	/	/	/	45:45	/	/
Napon na ćeliji, V	/	/	/	2,046	/	/
Anodni potencijal, V	/	/	/	1,427	/	/
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>VIII eksperimentalna serija (T2=73 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A55	A56	A57	A58	A65	A66
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	32:36	/	35:58	35:36	32:14	48:02
Napon na ćeliji, V	0,406	/	0,348	0,346	0,331	0,449
Anodni potencijal, V	0,133	/	0,175	0,159	0,153	0,219
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	39:16	/	59:13	50:18	50:40	60:25
Napon na ćeliji (max), V	0,53	/	0,487	0,509	0,586	0,594
An. potenc. (max), V	0,221	/	0,192	0,184	0,159	0,381
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	/	/	/	/	/	29:11
Napon na ćeliji, V	/	/	/	/	/	2,144
Anodni potencijal, V	/	/	/	/	/	1,402
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>IX eksperimentalna serija (T2=73 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A9	A18	A27	A36	A45	A54
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	30:26	29:40	32:32	/	67:58	/
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Napon na ćeliji, V	0,34	0,372	0,314	/	0,34	/
Anodni potencijal, V	0,167	0,170	0,152	/	0,157	/

<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	50:53	55:58	65:08	/	72	/
Napon na ćeliji (max), V	0,521	0,527	0,558	/	0,537	/
An. potenc. (max), V	0,218	0,202	0,189	/	0,162	/
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	/	/	/	39:02	/	/
Napon na ćeliji, V	/	/	/	2,204	/	/
Anodni potencijal, V	/	/	/	0,935	/	/
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>X eksperimentalna serija (T1=63 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A3	A7	A13	A17	A26	A31
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	20:13	20:51	23:03	24:50	27:00	32:07
Napon na ćeliji, V	0,325	0,336	0,351	0,337	0,359	0,45
Anodni potencijal, V	0,154	0,154	0,149	0,167	0,169	0,145
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	47:43	34:12	29:40	44:13	54:40	64:46
Napon na ćeliji (max), V	0,504	0,556	0,535	0,521	0,492	0,751
An. potenc. (max), V	0,208	0,206	0,178	0,204	0,176	0,433
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	/	/	/	/	/	35:11
Napon na ćeliji, V	/	/	/	/	/	2,287
Anodni potencijal, V	/	/	/	/	/	1,76
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>XI eksperimentalna serija (T2=73 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A3	A7	A13	A17	A26	A31
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	28:40	31:44	27:20	/	42:22	42:19
Napon na ćeliji, V	0,384	0,64	0,425	/	0,375	0,442
Anodni potencijal, V	0,192	0,205	0,176	/	0,154	0,169
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	48:08	43:12	40:52	/	48:08	58:55
Napon na ćeliji (max), V	0,566	0,619	0,632	/	0,565	1,372
An. potenc. (max), V	0,239	0,231	0,236	/	0,158	1,21
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	/	/	/	/	/	29:10
Napon na ćeliji, V	/	/	/	/	/	2,24
Anodni potencijal, V	/	/	/	/	/	1,598
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>XII eksperimentalna serija (T1=63 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A2	A34	A39	A43	A48	A52
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	21:31	41:57	40:18	43:16	43:51	42:56



Napon na ćeliji, V	0,393	0,438	0,433	0,345	0,364	0,401
Anodni potencijal, V	0,179	0,17	0,168	0,198	0,159	0,139
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	49:38	72:00	72:00	72:00	66:53	72:00
Napon na ćeliji (max), V	0,594	0,525	0,541	0,526	0,469	0,607
An. potenc. (max), V	0,227	0,177	0,182	0,177	0,188	0,157
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	/	54:39	/	45:02	57:31	51:50
Napon na ćeliji, V	/	2,336	/	2,213	2,801	2,766
Anodni potencijal, V	/	1,912	/	0,942	0,853	0,201
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/
<b>XIII eksperimentalna serija (T<sub>2</sub>=73 ±2°C)</b>						
<b>Anoda</b>	A2	A34	A39	A43	A48	A52
<b>1. Stabilna faza: kraj stabilne i početak oscilatorne faze</b>						
Trajanje faze, h	27:49	/	43:14	41:33	53:11	42:38
Napon na ćeliji, V	0,449	/	0,409	0,41	0,382	0,448
Anodni potencijal, V	0,245	/	0,199	0,204	0,194	0,218
<b>2. Oscilatorna faza: kraj oscilatornog perioda</b>						
Trajanje faze, h	53:05	/	72:00	72:00	72:00	72:00
Napon na ćeliji (max), V	0,599	/	0,555	0,581	0,505	0,621
An. potent. (max), V	0,249	/	0,215	0,266	0,221	0,293
<b>3. Prva pasivacija anode</b>						
Vreme pojave pas., h	/	35:31	/	/	/	39:32
Napon na ćeliji, V	/	2,16	/	/	/	2,284
Anodni potencijal, V	/	2,031	/	/	/	1,104
<b>4. Pasivna faza: početak trajne pasivacije anode</b>						
Vreme početka pas., h	/	/	/	/	/	/

Na osnovu podataka prikazanih u ovoj tabeli, utvrđeno je da se ni jedna anoda nije trajno pasivirala tokom procesa rafinacije, da je kod određenog broja anoda došlo do pojave pasivacije ali da su anode nakon kraćeg vremena nastavile da se rastvaraju, da je kod svih anoda prisutna stabilna faza a da je oscilatorna faza prisutna kod većeg broja anoda. Izvedeni zaključci odnose se na obe radne temperature elektrolita.

Analizom podataka o vremenu trajanja stabilne faze kod anoda sa 10 % Ni može se reći da je u većini slučajeva ovo vreme duže kod anoda koje su rafinisane pri višoj radnoj temperaturi elektrolita (T<sub>2</sub>=73 ±2°C), dok kod tri od ukupno šesnaest anoda nije ni došlo do pojave oscilatorne faze (Tabela 15). Maksimalno vreme trajanja stabilne faze od 42:22 h zabeleženo kod anode sa 10,598 % Ni+Pb+Sn+Sb (A26). Najkraće vreme trajanja stabilne faze iznosilo je 1:23 h i registrovano je kod anode sa 10,971 %

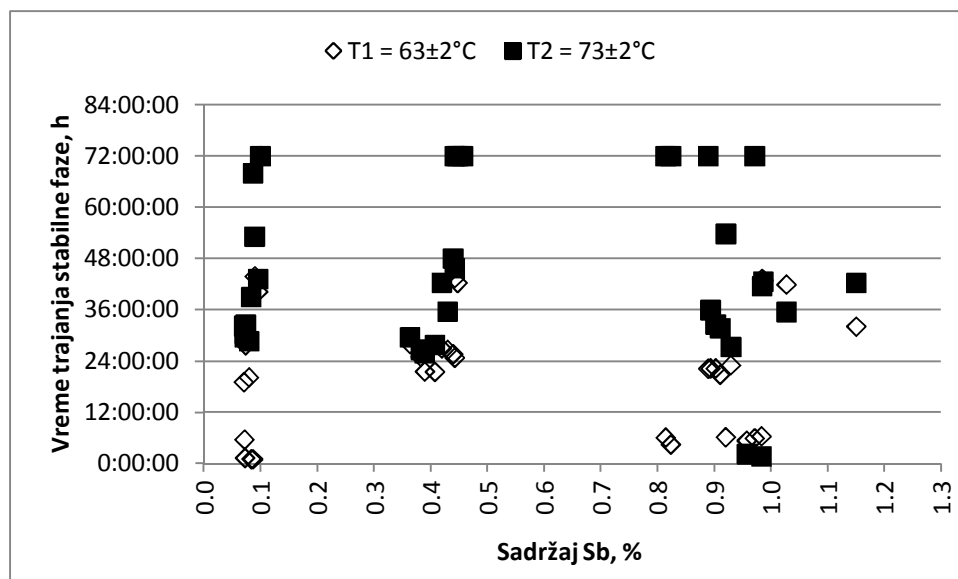
Ni+Pb+Sn+Sb od (anoda A9). Karakteristično za ove dve anode je visok sadržaj Pb u anodi A9 (0,785 %) a nizak sadržaj Pb u anodi A26 (0,163 %).

Rezultati za anode sa 5 % Ni pokazuju da je kod 43,75 % anoda došlo do pojave oscilatorne faze pri obe radne temperature i da je ovaj procenat manji nego kod anoda sa 10 % Ni (81,25 %). Napon na ćeliji je stabilniji kod anoda sa 5 % Ni na višoj temperaturi što se potvrđuje dužim vremenom trajanja stabilne faze. Najduži period stabilne faze u trajanju od 67:58 h registrovan je kod anode sa 5,442 % Ni+Pb+Sn+Sb (A45). I za slučaj anoda sa sadržajem Ni od oko 7,5 % vreme trajanja stabilne faze duže je kod eksperimenata kod kojih je temperatura radnog rastvora bile viša.

Analizirajući podatke za prvu pojavu pasivacije anoda, evidentno je da do ove pojave češće dolazi kod anoda sa nižim sadržajem Ni, kod kojih je u 75 % slučajeva zabeležena pojava pasivacije, dok je kod anoda sa 10 % Ni ova pojava zabeležena kod samo dve anode (12,5 %). Posmatrano u odnosu na različite temperature elektrolita, manji broj anoda se pasivira na višim temperaturama, tako se kod anoda sa 5 % Ni na  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$  pasivira 62,5 % anoda a na temperaturi  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$ , pasivira se 43,75 % anoda. Takođe, i kod anoda sa 10 % Ni, veći je procenat anoda koje se pasiviraju prilikom rafinacije na nižoj temperaturi – 12,5 % od ukupnog broja anoda, dok se pri temperaturi  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$  pasivira samo jedna anoda (6,25%). Rezultati ispitivanja pasivacije anoda različitog hemijskog sastava sprovedenih od strane autora Moats i Hiskey [84] pokazali su da se dužina trajanja karakterističnih regiona dobijenih galvanostatskim merenjima, menja u zavisnosti od hemijskog sastava anoda i elektrolita što je u saglasnosti sa ispitivanjima izvedenim u okviru ove disertacije.

#### **4.2.3.1. Uticaj sadržaja nečistoća iz anode na vreme trajanja stabilne faze**

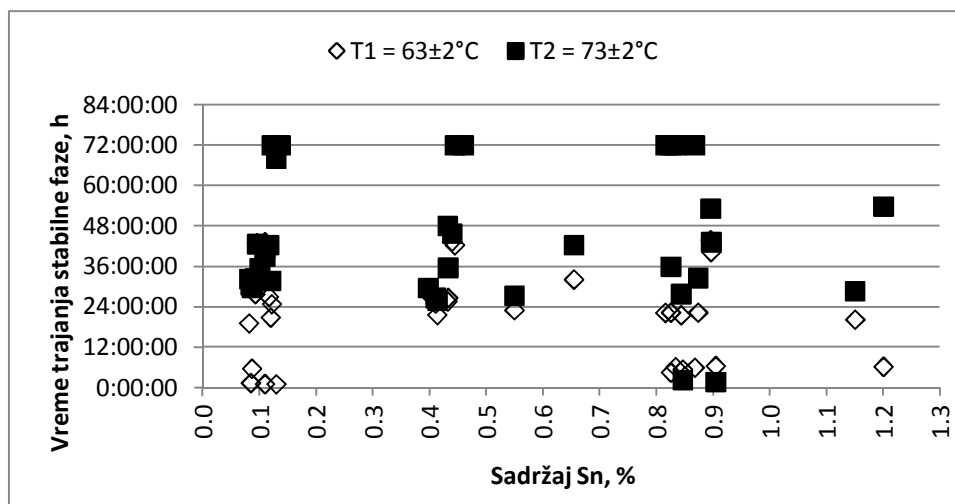
Vrednosti prikazane u tabeli 15 korišćene su za prikaz zavisnosti vremena trajanja stabilne faze od sadržaja pojedinačnih nečistoća iz anoda koje su rafinisane u otpadnom sumporno-kiselom rastvoru sa povećanim sadržajem Cu, Ni i As, pri različitim radnim temperaturama (slike 74-76).



Slika 74. Zavisnost vremena trajanja stabilne faze od sadržaja Sb u anodama

Sa slike se vidi da je trajanje stabilne faze kraće kod testova izvedenih pri nižoj temperaturi. Maksimalno vreme trajanja ove faze iznosilo je 43:51:00 h za sadržaj Sb od 0,089 % (anode sa projektovanim sadržajem Sb od 0,1 %); 43:27:00 h za 0,442 % Sb (anode sa projektovanim sadržajem Sb od 0,5 %) i 43:16:00 h za 0,984 % Sb (anode sa projektovanim sadržajem Sb od 1 %). Sve tri vrednosti za maksimalno trajanje stabilne faze su veoma bliske pa se može reći da sadržaj Sb u opsegu od 0,1-1 % nema bitan uticaj na dužinu trajanja ove faze. Podaci o anodama kod kojih nije došlo do pojave oscilatorne faze, pokazuju da se radi o sedam anoda sa sadržajem Sb većim od 0,45 %, pri  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Sa slike 75 kojom je prikazana zavisnost vremena trajanja stabilne faze od sadržaja Sn u anodama, utvrđeno je da su kod anoda sa sadržajem Sn u opsegu od 0,397 % do 0,432 %, za  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$ , dobijene bliske vrednosti vremena trajanja stabilne faze. Pri višoj temperaturi radnog rastvora, najujednačenije vrednosti su dobijene kod anoda sa planiranim sadržajem Sn od 0,1 %. Kod testova kod kojih nije registrovana pojava oscilatorne faze, sadržaj Sn se kretao u opsegu od 0,121 do 0,867 % ali nije uočena nikakva pravilna zavisnost.

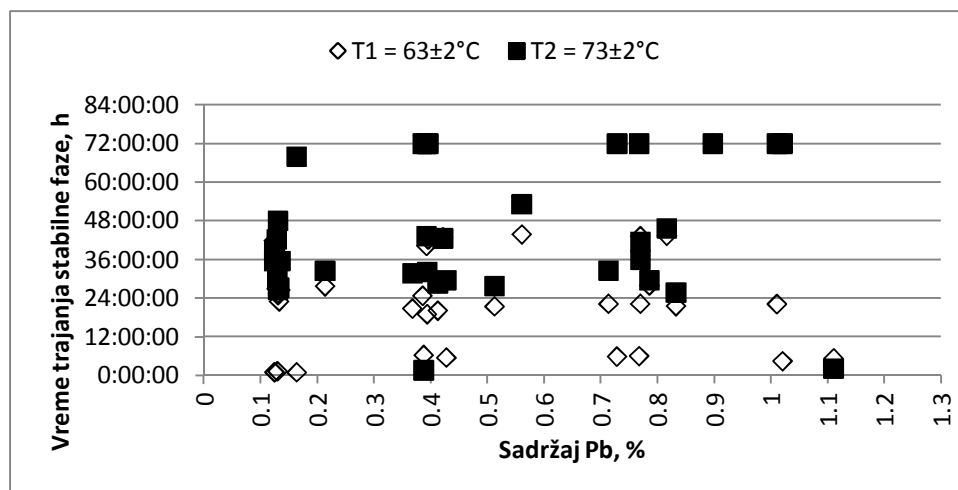


Slika 75. Zavisnost vremena trajanja stabilne faze od sadržaja Sn u anodama

Posmatrajući odvojeno grupu anoda sa sadržajem Ni od 5 %, vidi se da su pri višoj temperaturi vremena trajanja stabilne faze ujednačenija. Izdvajaju se anode sa 0,846 % Sn i 0,904 % Sn kod kojih su za obe radne temperature zabeležena jako kratka vremena trajanja ove faze i to: 2:16 h pri  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$  i 5:24 h pri  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$  za anodu sa 0,846 % Sn i 1:43 h za  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$  i 6:26 h za  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$  kod anode sa 0,904 % Sn.

Kod anoda sa 10 % Ni, vreme trajanje stabilne faze je duže nego kod anoda sa 5 % Ni. Prva pojava oscilatorne faze za testove pri  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$  registrovana je nakon 24 h od starta testa dok je kod anoda rafiniranih pri nižoj temperaturi, maksimalna vrednost trajanja stabilne faze bila oko 24 h za sve vrednosti sadržaja Sn u anodama.

Pojava oscilatorne faze karakteristična je za sve anode (različiti sadržaj Pb) pri nižoj radnoj temperaturi elektrolita, (slika 76). Pri višoj radnoj temperaturi, za sadržaj Pb u anodi iznad 0,4 %, minimalno trajanje stabilne faze je 24 h a kod nekih testova nije ni došlo do oscilacije napona za više od 0,2 V. Maksimalno trajanje stabilne faze od 43:27 h registrovano je kod anode sa 0,816 % Pb, pri nižoj temperaturi dok je pri višoj temperaturi najduže vreme trajanja stabilne faze (53:11 h) zabeleženo kod anode sa 0,56% Pb.



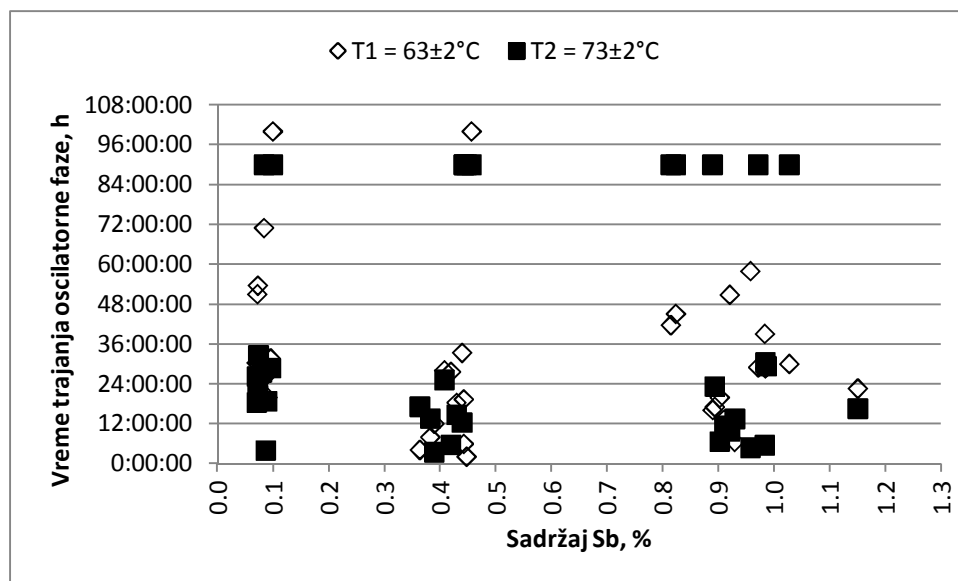
Slika 76. Zavisnost vremena trajanja stabilne faze od sadržaja Pb u anodama

Kod seta anoda sa 5 % Ni, pojava oscilatorne faze nije zabeležena kod anoda sa sadržajem Pb (%): 0,392 (A54); 0,395 (A41); 0,728 (A37) i 0,897 (A50) za više radne temperature elektrolita dok je kod ostalih anoda pojava oscilatorne faze registrovana posle 36 h za obe radne temperature.

Za set anoda sa 10 % Ni, karakteristično je da su vrednosti dosta ujednačene za sadržaj Pb u granicama 0,13-0,427 % pri nižoj temperature, dok su pri višoj temperaturi vrednosti ujednačene za sve sadržaje Pb, ukoliko se izuzmu anode kod kojih nije registrovana pojava oscilatorne faze (anode A17, A19 i A10). Hemijski sastav ispitivanih anoda prikazan je u tabeli broj 7.

#### 4.2.3.2. Uticaj sadržaja nečistoća iz anode na vreme trajanja oscilatorne faze

Slikom 77 prikazana je zavisnost vremena trajanja oscilatorne faze od sadržaja Sb u anodama sa 5 i 10 % Ni, za različite temperature. Uticaj sadržaja Sn i Pb diskutovan je na osnovu prikaza podataka u tabeli 15, kako bi se izbeglo nepotrebno ponavljanje. Vrednosti za vremensko trajanje ukupnog oscilatornog perioda tokom svakog testa, dobijene su računskim putem korišćenjem podataka iz tabele 15.



Slika 77. Zavisnost trajanja oscilatorne faze od sadržaja Sb u anodama (vrednosti od 100:00:00 h i 90:00:00 h su usvojene za prikaz testova kod kojih nije registrovana pojava oscilatorne faze na  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$  i  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$ , respektivno)

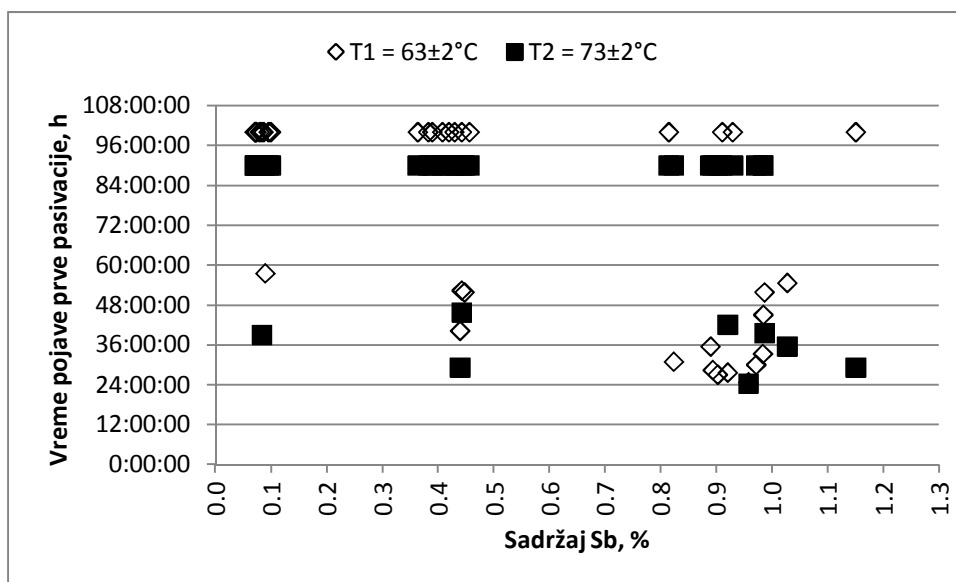
Kod anoda sa sadržajem Sb od 0,1 % vreme trajanja oscilatorne faze je duže za testove pri nižoj temperaturi i za veći broj anoda kretao se do vrednosti od 34:00 h. Testovi gde je sadržaj Sb bio u opsegu od 0,35 do 0,44 % trajanje oscilatorne faze bilo je ujednačenije za svaku temperaturu pojedinačno. Kod anoda sa sadržajem Sb u vrednosti od 0,814 do 1,15 %, trajanje oscilatorne faze je duže kod testova elektrolize rađenih na nižoj temperature rastvora. Kod grupe anoda sa sadržajem Sb u vrednosti od 0,442 do 0,889 %, pri  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$ , nije registrovano postojanje oscilatorne faze.

Rafinacijom anoda sa 0,1 % Sn trajanje oscilatornog perioda je duže kod testova rađenih na nižoj temperature, a kod anoda sa 0,5 % Sn, vreme trajanja oscilatorne faze je blisko za obe temperature. Kod anoda sa sadržajem Sn od 0,8 do 1,2 % oscilatorna faza duže traje kod testova elektrolize pri nižoj temperaturi radnog rastvora. Poredjenjem rezultata za anode sa 5 i 10 % Ni (tabela 15), potvrđeno je da je elektrolitički proces stabilniji za testove kod kojih su korišćene anode sa 5 % Ni pri višoj temperaturi elektrolita.

Poredjenjem podataka za sadržaj Pb kod anoda sa različitim sadržajem Ni, uočava se da je trajanje oscilatorne faze duže kod testova kod kojih su korišćene anode sa 10 % Ni.

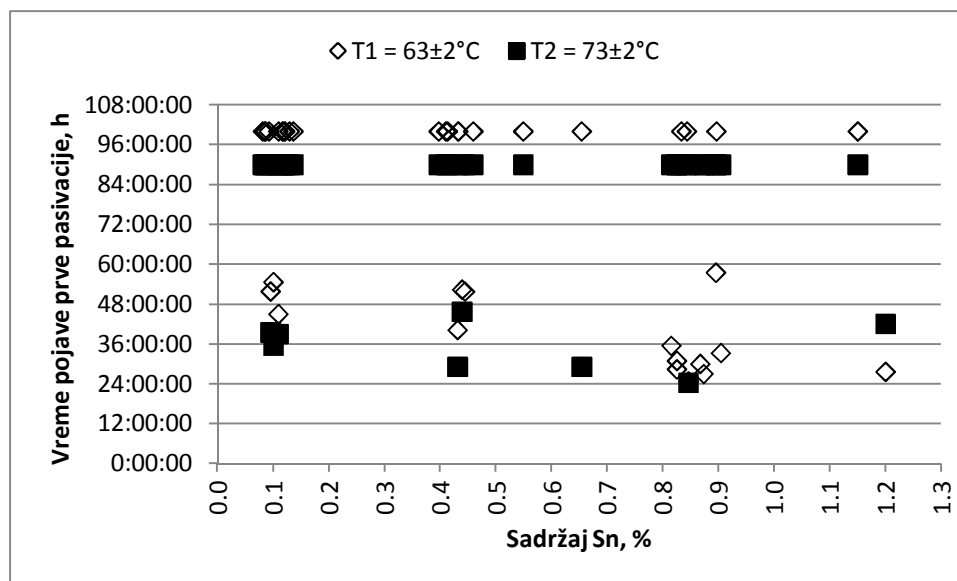
#### 4.2.3.3. Uticaj sadržaja nečistoća iz anode na pojavu prve pasivacije anode

Podaci iz tabele 15 korišćeni su za prikaz zavisnosti vremena pojave prve pasivacije od sadržaja Sb u anodama (slika 78). Vrednosti od 100:00:00h i 90:00:00h su usvojene za prikaz testova kod kojih nije registrovana pasivacija pri  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$  i  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$ , respektivno. Rezultati pokazuju da je vreme do pojave prvog pika pasivizacije kraće kod anoda rafinisanih pri višoj temperaturi elektrolita. Od ukupnog broja testova pri  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$ , kod 22,22 % anoda je zabeležena pojava pasivizacije dok je kod testova izvedenih pri  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$  taj procenat 41,66 %. Najkraće vreme do pojave prve pasivizacije bilo je 24:22 h i registrovano je kod anode sa oko 0,85 % Sb.



Slika 78. Zavisnost pojave prve pasivacije od sadržaja Sb u anodama

Broj testova kod kojih je registrovana pojava prve pasivacije se povećava sa povećanjem sadržaja Sb u anodama. Za sadržaj Sb od 0,1 % kao i za 0,5 % broj testova bez pojave pasivizacije jednak je na obe radne temperature. Na osnovu podataka iz tabele 15, za anode sa 1 % Sb u 62,5 % od ukupnog broja anoda registrovana je pojava pasivacije pri višoj temperature a kod 73,3 % pri nižoj vrednosti temperature radnog rastvora. Posmatrajući u odnosu na sadržaj Ni u anodama, kod anoda sa 5 % Ni i 1 % Sb, pri temperaturi  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$ , kod najvećeg broja anoda registrovana je pojava pasivacije tokom elektrolize. Kod anoda sa 10 % Ni, pojava pasivacije je zabeležena samo kod anoda sa sadržajem antimona od 1 %.

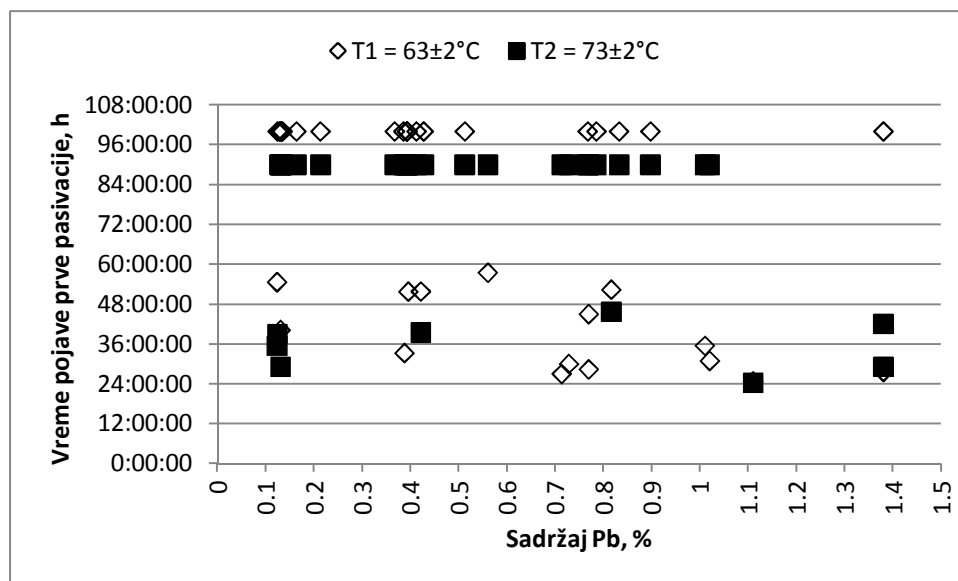


Slika 79. Zavisnost pojave prve pasivacije od sadržaja Sn u anodama

Sa povećanjem sadržaja Sn u anodama povećava se broj anoda kod kojih je zabeležena pojava pasivacije, a najveći broj anoda pasiviran je pri vrednostima Sn većim od 0,8 % pri  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$  (slika 79). Za anode sa 0,1 % Sn i 0,5 % Sn, broj anoda kod kojih je registrovana pojava pasivacije bio je sličan za različite temperature radnog rastvora i gotovo da se nije razlikovao (za sadržaj Sn od 0,5 % jedna anoda više je pasivirana). Kod anoda sa 5 % Ni, pojava pasivacije registrovana je kod anoda sa svim projektovanim vrednostima sadržaja Sn (0,1; 0,5 i 1 %), dok je kod anoda sa 10 % Ni registrovana samo kod anode sa 1 % Sn. Vreme do pojave prve pasivacije kraće je kod anoda sa 5 % Ni u poređenju sa vremenom do pojave prve pasivacije kod anoda sa 10 % Ni.

Posmatrajući prvu pojavu pasivacije kod anoda sa različitim sadržajem Pb vidi se da se broj anoda kod kojih je registrovana pasivacija povećava sa porastom sadržaja Pb pri  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$  (slika 80). Uticaj Pb na pasivaciju anode kod testova pri  $T_2=73 \pm 2^\circ\text{C}$  je minimalan za 0,5 % Pb (samo kod jedne anode je registrovana pojava pasivacije). Kod anoda sa 5 % Ni, pik pasivacije je registrovan za sve vrednosti sadržaja Pb u anodama dok je kod anoda sa 10 % Ni pasivizacija registrovana kod testova kod kojih su korišćene anode sa sadržajem Pb većim od 1 %.





Slika 80. Zavisnost pojave prve pasivacije od sadržaja Pb u anodama

#### 4.2.4. Elektrolit

Koncentracija jona Cu, Ni, As i Sb u elektrolitu određivana je na startu, nakon 24 h, 48 h i na kraju procesa (72 h), a vrednosti su prikazane u tabeli 16.

Tabela 16: Koncentracija jona Cu, Ni, As i Sb u radnom rastvoru

I i II serija eksperimenata									
		T1 = 63±2°C				T2 = 73±2°C			
Elementi		Cu	Ni	As	Sb	Cu	Ni	As	Sb
Sadržaj, g/dm <sup>3</sup>									
Elektrolit: start		32,5	20,5	4,0	0,3	32,5	20,5	4,0	0,3
Anoda	Vreme								
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
A1	24 h	19,1	29,4	4,0	0,60	20,4	31	3,87	0,68
A10	24 h	20,5	30,2	3,94	0,42	22	29	3,90	0,48
A19	24 h	19,8	29,6	3,88	0,48	20,6	28,5	3,90	0,66
A28	24 h	24,6	26,2	4,1	0,56	25	26,2	3,84	0,50
A37	24 h	25	26,4	3,96	0,64	26,8	25,8	3,96	0,72
A46	24 h	24,4	25,6	3,96	0,54	26,6	25,8	3,96	0,55
A1	48h	8,5	42,4	2,4	0,81	8	41	2,28	0,82
A10	48h	9,6	42	2,6	0,64	8,2	40,4	2,52	0,68
A19	48h	10,4	39	2,8	0,51	9,6	38	2,82	0,85
A28	48h	18,6	28	3,4	0,65	17,2	31,4	3,15	0,56
A37	48h	16,2	29,6	3,4	0,87	17	30,5	2,94	0,94
A46	48h	16	30	3,5	0,9	14	32,6	2,85	0,86
A1	72h	1,4	48,4	1,2	0,98	1,5	50,2	0,86	1,18

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
A10	72h	1,9	48,8	1,35	0,76	1,5	50	1,24	0,84
A19	72h	2,2	49	1,4	0,8	1,8	49	1,20	1,1
A28	72h	10,2	38,5	1,4	0,72	10	39	1,32	0,64
A37	72h	8,6	39	1,4	0,92	7,8	37,6	1,32	1,46
A46	72h	8	39	1,2	0,88	6,9	37	0,86	1,04
III i IX serija eksperimenata									
T1 = 63±2°C					T2 = 73±2°C				
Elementi		Cu	Ni	As	Sb	Cu	Ni	As	Sb
Sadržaj, g/dm <sup>3</sup>									
Elektrolit: start		31,4	19,6	3,9	0,29	31,4	19,6	3,9	0,29
Anoda	Vreme								
A9	24 h	22,1	29,4	3,6	0,251	21,5	30	4	0,35
A18	24 h	21,5	30,4	3,9	0,287	21,5	29,5	4	0,35
A27	24 h	21,8	29,7	3,6	0,243	22	30	4	0,35
A36	24 h	32,6	24,4	3,7	0,280	26	24,5	4	0,35
A45	24 h	32,6	24,7	3,5	0,285	25,5	24	3,5	0,5
A54	24 h	33,3	24,6	3,7	0,245	27	24,5	3,4	0,35
A9	48h	14,9	41,1	3,5	0,255	10,5	38,5	3,5	0,65
A18	48h	14,2	40,2	3,4	0,252	15,8	39,5	3,5	0,3
A27	48h	15,2	40,6	3,6	0,262	12	39,5	3,5	0,3
A36	48h	25,4	29,8	3,5	0,304	21	29,5	3,5	0,4
A45	48h	26,2	29,7	3,5	0,285	22,5	32	3,7	0,45
A54	48h	26,8	30,0	3,5	0,270	22	30,5	3,6	0,55
A9	72h	2,4	48,7	2,1	0,274	1	51	1,5	0,52
A18	72h	3,6	49,8	2,7	0,198	3,8	48,5	2,6	0,26
A27	72h	4,2	46,2	2	0,264	5,5	46,5	2,6	0,2
A36	72h	19,6	34,9	3,4	0,416	16	36	3,5	0,45
A45	72h	22,2	33,6	3,4	0,400	16,5	35	3,5	0,5
A54	72h	14,2	34,6	3,3	0,291	13,6	37	3,5	0,45
IV i VII serija eksperimenata									
T1 = 63±2°C					T2 = 73±2°C				
Elementi		Cu	Ni	As	Sb	Cu	Ni	As	Sb
Sadržaj, g/dm <sup>3</sup>									
Elektrolit: start		32,5	20,5	4,0	0,3	32,5	20,5	4,0	0,3
Anoda	Vreme								
A5	24 h	20,5	29	3,8	0,238	18	30,5	3,5	0,306
A14	24 h	21	28,5	3,6	0,295	18	31	3,5	0,294
A23	24 h	19,5	30,5	3,6	0,226	18,5	31,5	3,5	0,306
A32	24 h	24	26,5	3,6	0,284	22	25	3,5	0,260
A41	24 h	23,8	25,6	3,7	0,292	22,5	25,5	3,5	0,237
A50	24 h	24,5	23,2	3,8	0,229	23,5	26	3,5	0,190
A5	48 h	8	38,6	2,6	0,242	11,5	39,5	1,5	0,260
A14	48 h	10,4	33,5	2,8	0,302	12,5	41	2,5	0,288
A23	48 h	9,5	38,4	2,5	0,240	14	38,5	3	0,185
A32	48 h	12,4	30,5	2,5	0,296	16,4	30,5	2,5	0,317

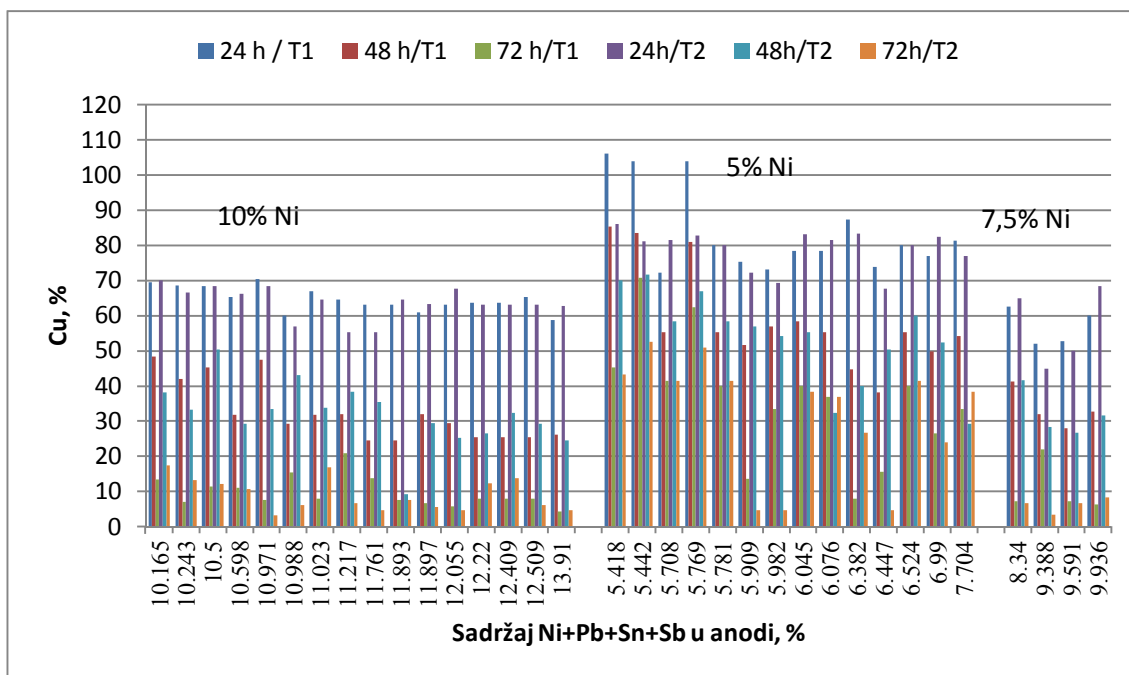
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
A41	48 h	18,5	29,4	2,7	0,300	17,6	31	2,6	0,237
A50	48 h	16,8	27,6	2,7	0,240	18,5	31	2,5	0,294
A5	72 h	4,5	48,7	0,3	0,194	1,5	44	1	0,213
A14	72 h	6,8	43,6	0,5	0,188	2,2	47	0,8	0,24
A23	72 h	5,0	45,9	0,4	0,097	2	44,5	1,5	0,133
A32	72 h	5,1	35,8	1,6	0,178	1,5	36,5	0,5	0,173
A41	72 h	10,9	32,7	1,9	0,217	1,5	36,5	1	0,156
A50	72 h	4,4	36,5	1,8	0,136	1,5	37	1	0,182
V serija eksperimenata									
T1 = 63±2°C									
Elementi	Cu	Ni	As	Sb	/	/	/	/	/
Sadržaj, g/dm <sup>3</sup>									
Elektrolit: start	32,5	20,5	4,0	0,3	/	/	/	/	/
Anoda	Vreme								
A54(a)	24 h	33,5	23,5	4,0	0,35	/	/	/	/
A54(b)	24 h	33	24,9	3,96	0,346	/	/	/	/
A54(c)	24 h	33,6	23,2	3,94	0,337	/	/	/	/
A54(d)	24 h	33,4	23,8	3,98	0,32	/	/	/	/
A54(e)	24 h	33	22,9	3,92	0,36	/	/	/	/
A54(f)	24 h	33	22,4	3,92	0,36	/	/	/	/
A54(a)	48 h	22,6	28,8	3,8	0,36	/	/	/	/
A54(b)	48 h	24,4	26,2	3,82	0,37	/	/	/	/
A54(c)	48 h	24,8	26,8	3,78	0,362	/	/	/	/
A54(d)	48 h	26	26	3,80	0,348	/	/	/	/
A54(e)	48 h	25,8	27,4	3,72	0,340	/	/	/	/
A54(f)	48 h	23,4	27,6	3,7	0,368	/	/	/	/
A54(a)	72 h	14,5	35,4	3,4	0,346	/	/	/	/
A54(b)	72 h	15,2	34,8	3,4	0,357	/	/	/	/
A54(c)	72 h	15,4	35,6	3,4	0,380	/	/	/	/
A54(d)	72 h	16	33,9	3,4	0,390	/	/	/	/
A54(e)	72 h	15,4	34,6	3,3	0,355	/	/	/	/
A54(f)	72 h	13,3	35,7	3,5	0,365	/	/	/	/
VI i VIII serija eksperimenata									
T1 = 63±2°C									
T2 = 73±2°C									
Elementi	Cu	Ni	As	Sb	Cu	Ni	As	Sb	Sb
Sadržaj, g/dm <sup>3</sup>									
Elektrolit: start	30	20,5	4,0	0,7	30	20,5	4,0	0,7	0,7
Anoda	Vreme								
A55	24 h	15,6	27	3,2	0,901	13,5	29	3	0,5
A56	24 h	15,8	28,2	3,6	0,455	15	28	3,5	0,8
A57	24 h	18	30,4	3,56	0,532	20,5	28,5	3,5	0,65
A58	24 h	18,8	28,6	3,7	0,536	19,5	27,5	3,5	1
A65	24 h	20,6	29	3,7	0,317	20	30	3,5	0,65
A66	24 h	26,2	25,4	3,9	0,415	25	26	4	0,25
A55	48 h	9,6	37,4	2,4	0,526	8,5	35	2	0,3

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
A56	48 h	8,4	36,8	2,4	0,362	8	34	2	0,35
A57	48 h	9,8	36	2,8	0,365	9,5	35	2,5	0,65
A58	48 h	12,4	36,5	3,2	0,282	12,5	34,5	3	0,65
A65	48 h	12,6	39	3,4	0,186	10	40,5	3,5	0,15
A66	48 h	13,4	32	2,6	0,286	12	30	2,5	0,25
A55	72 h	6,6	42,1	0,4	0,156	1,0	43	0,3	0,5
A56	72 h	2,2	39,1	0,4	0,165	2	37	1,5	0,1
A57	72 h	1,9	42,6	0,2	0,167	2,5	45	1,5	0,15
A58	72 h	2,2	44,3	0,7	0,07	2,0	40	2	0,1
A65	72 h	2,1	51,2	2,2	0,036	4	54	3	0,2
A66	72 h	2,4	47,6	1,7	0,068	8	37	2,5	0,05
X i XI serija eksperimenata									
T1 = 63±2°C					T2 = 73±2°C				
Sadržaj (g/dm <sup>3</sup> )									
Elementi	Cu	Ni	As	Sb	Cu	Ni	As	Sb	
Sadržaj, g/dm <sup>3</sup>									
Elektrolit: start	32,5	20,5	4	0,3	32,5	20,5	4,0	0,25	
Anoda	Vreme								
A3	24 h	20,5	31,5	3,5	0,25	20,5	30	3,5	0,25
A7	24 h	20	32	4	0,85	20,5	31,5	4	0,8
A13	24 h	20	31,5	3,5	0,8	20,5	32	3,5	0,75
A17	24 h	21	31	4	0,65	21	31	4	0,6
A26	24 h	20,5	31	4	0,65	21,5	31	4	0,6
A31	24 h	25,5	26	3,5	0,7	25	26	3,5	0,65
A3	48 h	8	41,5	3	0,2	9,5	41	3	0,2
A7	48 h	8	43,5	3,5	0,75	10,5	43	3,5	0,6
A13	48 h	7	43,5	2,5	0,45	8,6	42,5	3	0,3
A17	48 h	10	43	4	0,6	11	42	4	0,55
A26	48 h	10	42	3,5	0,85	9,5	42	4	0,35
A31	48 h	17	31	3	0,75	15	31,5	3	0,75
A3	72 h	2,5	54,5	1,8	0,18	2	51,5	0,5	0,12
A7	72 h	2,5	56	1,5	0,1	4,5	49,5	2,5	0,45
A13	72 h	2,5	57	1,6	0,25	4	47,5	2	0,55
A17	72 h	2,5	56	2,5	0,45	5,5	47,5	2,5	0,2
A26	72 h	3,5	52,5	3,5	0,4	3,5	50	2	0,1
A31	72 h	10,5	37,5	2,5	0,85	12,5	35,5	2,5	0,85
XII i XIII serija eksperimenata									
T1 = 63±2°C					T2 = 73±2°C				
Elementi	Cu	Ni	As	Sb	Cu	Ni	As	Sb	
Sadržaj, g/dm <sup>3</sup>									
Elektrolit: start	32,5	20,5	4	0,25	32,5	20,5	4	0,25	
Anoda	Vreme								
A2	24 h	20,5	31	3,5	0,5	21	30	3,5	0,45
A34	24 h	26	26,5	4	0,8	26	25	4	0,75
A39	24 h	25,5	25,5	3,5	0,2	26,5	26,5	3,5	0,25

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
A43	24 h	25,5	25,5	4	0,8	27	26	4	0,8
A48	24 h	23,5	22	3	0,2	26,5	25	3,5	0,25
A52	24 h	26	26	4	0,8	26	25	3,5	0,8
A2	48 h	8	42	3	0,4	3	39,5	3	0,4
A34	48 h	18	32	3,5	1	19,5	30	3,5	0,75
A39	48 h	18	31,5	2,5	0,2	10,5	30	2,5	0,25
A43	48 h	19	31,5	3,5	1	18	30	3,5	0,95
A48	48 h	18	31	2,5	0,25	19	30,5	2,5	0,25
A52	48 h	18	30,5	3,5	1	19	29	3,5	1
A2	72 h	2,5	54,5	0,5	0,2	2,5	47,5	1,5	0,15
A34	72 h	13	37,5	3	1	13,5	35,5	3	0,95
A39	72 h	12	37	2	0,2	12	35	1,5	0,2
A43	72 h	13	36,5	3	1	12,5	34,5	3	1
A48	72 h	13,5	36,5	2	0,3	13,5	34,5	1,5	0,25
A52	72 h	13	37	3	1	13,5	34	3	1

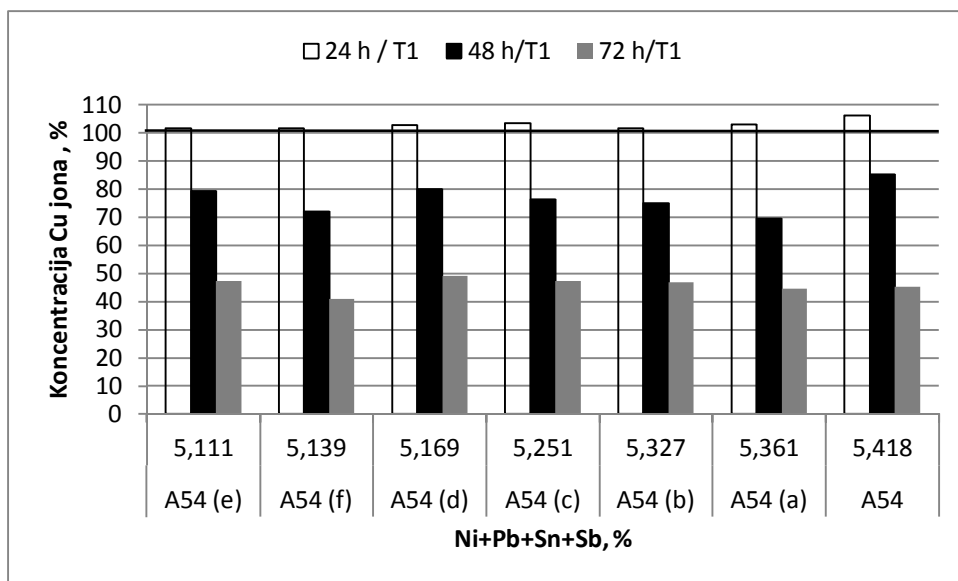
Koncentracija bakarnih jona na kraju svakog eksperimenta bila je niža od polazne koncentracije dok je koncentracija niklovih jona, bila viša od početne.

Praćenjem promene koncentracije bakarnih jona za anode sa 10 % Ni uočava se da vrednosti opadaju sa vremenom. Najveće smanjenje iznosilo je 97 % i registrovano je kod anode A9 sa sadržajem Ni+Pb+Sn+Sb od 10,971 % (slika 81). Smanjenje koncentracije bakarnih jona u rastvoru, direktno ukazuje na činjenicu da tokom procesa dolazi i do elektroekstrakcije jona bakra iz tretiranog rastvora. Identična pojava karakteristična je i za testove elektrolize sa anodama kod kojih je sadržaj Ni 5 i 7,5% (slika 81). Izvesno odstupanje zabeleženo je kod anoda A36, A45 i A54 i grupe anoda A54 (a) do A54 (f) (hemijski sastav prikazan u tabeli 8) kod kojih je nakon prvih 24 sata došlo do povećanja koncentracije bakarnih jona, ali posle ovog vremena beleži se smanjenje koncentracije (slike 81 i 82). Za ove anode zajedničko je to da je sadržaj Sb i Sn oko 0,2 %. Sa slike 81 uočava se i da je kod anoda sa 5 % Ni, smanjenje koncentracije Cu jona manje nego kod anoda sa 10 % Ni dok je kod anoda sa 7,5 % Ni promena koncentracije uporediva sa promenom koncentracije kod anoda sa 10 % Ni. Promena temperature elektrolita nema direktan uticaj na promenu sastava elektrolita što se vidi sa slike 81.



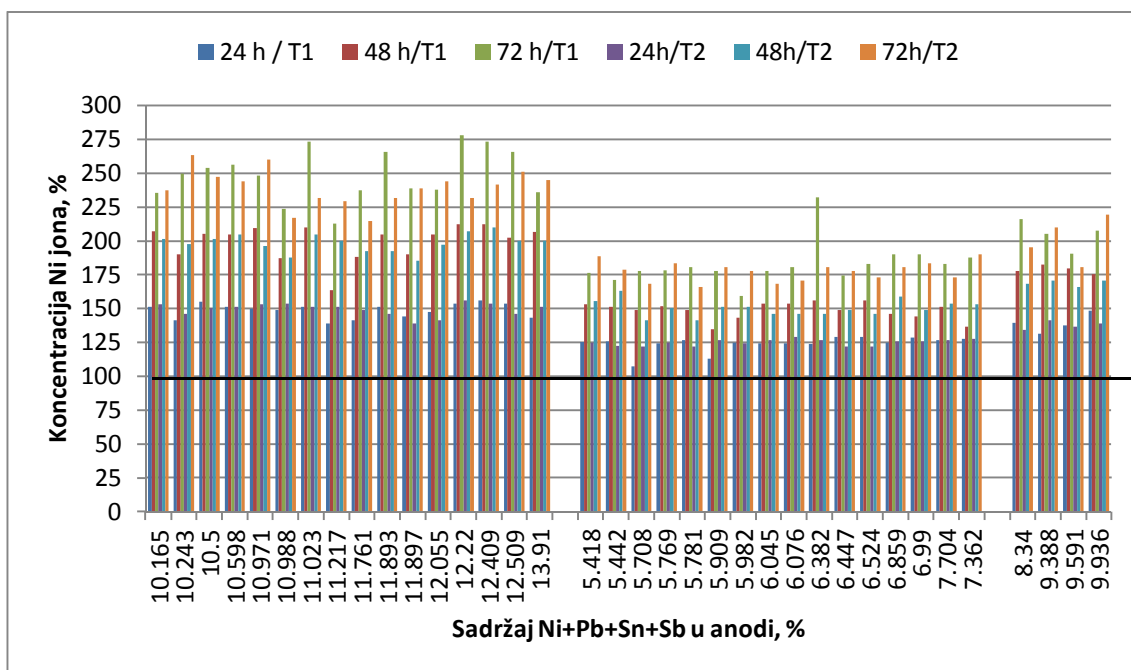
Slika 81. Promena koncentracije bakarnih jona u odnosu na polaznu vrednost za anode sa 5; 7,5 i 10 % Ni, na  $T1 = 63 \pm 2^\circ C$  i  $T2 = 73 \pm 2^\circ C$

Na slici 82 prikazan je odnos promene koncentracije bakarnih jona na kraju procesa i polazne koncentracije koja je predstavljena sa 100 %, za V seriju eksperimenata tokom koje su za ispitivanja korišćene anode A54 i A54 (a) – A54 (f) (hemijski sastav dat u tabeli 8). Uočava se da su koncentracije Cu jona za sve anode seta A54 (a) do A54 (f) i anodu A54 na kraju procesa za oko 50 % niže u odnosu na polaznu vrednost i da su bliske za sve anode. Navedene karakteristike radnog rastvora, posmatrano u odnosu na sadržaj bakra, objašnjavaju se sličnim hemijskim sastavom korišćenih anoda pri čemu je sadržaj Ni oko 5% a zbirna vrednost sadržaja Pb, Sb i Sn kreće se u granicama od 0,111 % do 0,418 % Pb+Sn+Sb.



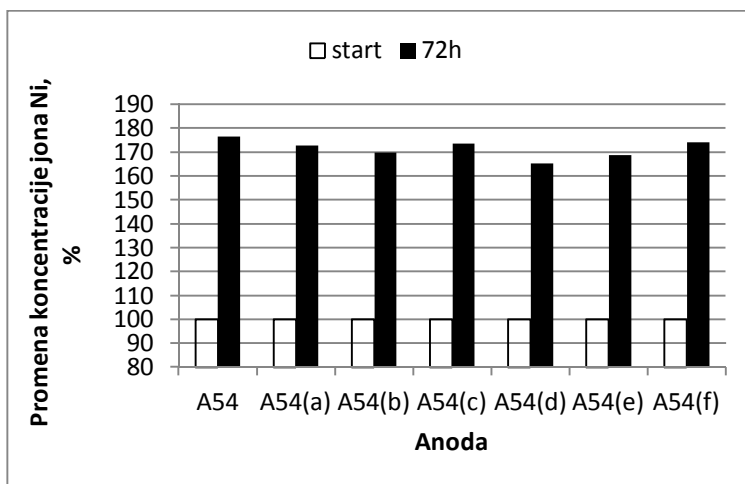
Slika 82: Promena koncentracije Cu jona u odnosu na polaznu vrednost, na T1 = 63±2°C

Promena koncentracije niklovih jona tokom testa elektrolize, za različite temperature rastvora, prikazana je na slici 83. Polazna vrednost koncentracije jona nikla označena je sa 100 %.



Slika 83: Promena koncentracije jona Ni u odnosu na polaznu vrednost za anode sa 5; 7,5 i 10 % Ni, na T1 = 63±2°C i T2 = 73±2°C

Sa slike 83 vidi se da za sve anode, na obe radne temperature, koncentracija jona nikla raste. Porast koncentracije je veći kod anoda sa 10 % Ni što je u saglasnosti sa većim smanjenjem koncentracije Cu jona (slika 81). Najveće prosečno povećanje koncentracije Ni jona registrovano je kod anoda sa 10 % Ni i to, za prva 24 sata postignuto je povećanje koncentracije u vrednosti od 48,2 %, za 48 h povećanje je oko 100 %, a na kraju procesa prosečno povećanje je oko 150 %. Povećanje koncentracije niklovih jona u radnom rastvoru se smanjuje sa smanjenjem sadržaja nikla u anodama. Na osnovu podataka sa slike 83 izvodi se zaključak da na promenu koncentracije jona Ni sadržaj Pb+Sn+Sb nema direktan uticaj. Poređenjem podataka za promenu koncentracije na različitim temperaturama, uočava se da je na nižoj temperaturi prosečno povećanje bilo veće za 10 % u odnosu na povećanje na višoj temperaturi. Koncentracija jona Ni (slika 84) na kraju procesa elektrolitičke rafinacije anoda A54 i A54 (a) – A54 (f) u otpadnom sumporno-kiselom rastvoru, bila je veća u proseku za oko 72 %. Startne vrednosti koncentracije jona nikla na dijagramu su označene sa 100 %.

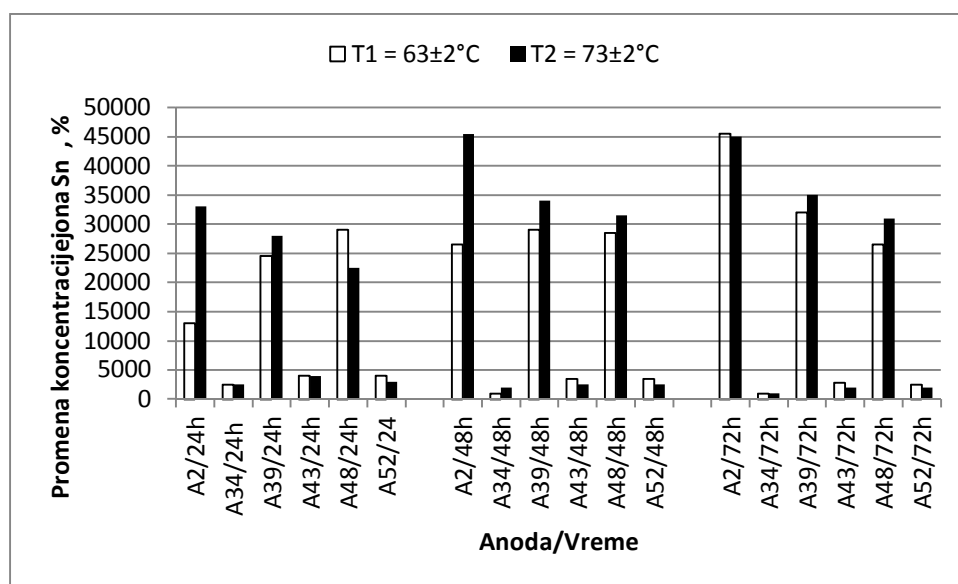


Slika 84: Promena koncentracije jona Ni, na  $T1 = 63 \pm 2^\circ C$

Analizom podataka za koncentraciju jona Sb (tabela 16) utvrđeno je, da je rafinacijom svake anode, koncentracija povećana u odnosu na polaznu vrednost što se objašnjava činjenicom da je Sn nečistoća sa negativnijim elektrodnim potencijalom od Cu koja prelazi u elektrolit tokom elektrohemijskog rastvaranja anoda. Promena koncentracije



jona Sn u elektrolitu, izražena u procentima, za anode A2, A34, A39, A43, A48 i A52, čiji je hemijski sastav prikazan u tabeli 8, na različitim temperaturama prikazana je na slici 85. Najintezivnija promena koncentracije Sn registrovana je tokom prvih 24 sata procesa, nakon čega koncentracija Sn varira zavisno od sadržaja u anodi. Promena koncentracije Sn u rastvoru odgovara sadržaju Sn u anodi. Elektrohemijским tretmanom anoda A2, A39 i A48, kod kojih je sadržaj Sn oko 1 %, povećanje koncentracije bilo je deset puta veće nego kod anoda A34, A43 i A52 kod kojih je sadržaj Sn oko 0,1%. Tokom procesa formira se  $\text{SnSO}_4$  koji lako hidrolizuje i formira slabo rastvorne osnovne soli koje ostaju u anodnom mulju [12] što je i potvrđeno prisustvom kalaja u uzorcima mulja dobijenim nakon procesa elektrolize svake anode pojedinačno. Promena koncentracije jona Sn kod testova elektrolize rađenim pri višoj temperaturi rastvora, ima isti trend kao i pri nižoj temperaturi tako da neće biti posebno analizirana. Hemijski sastav anodnog mulja biće prikazan u delu koji se odnosi na anodni mulj.

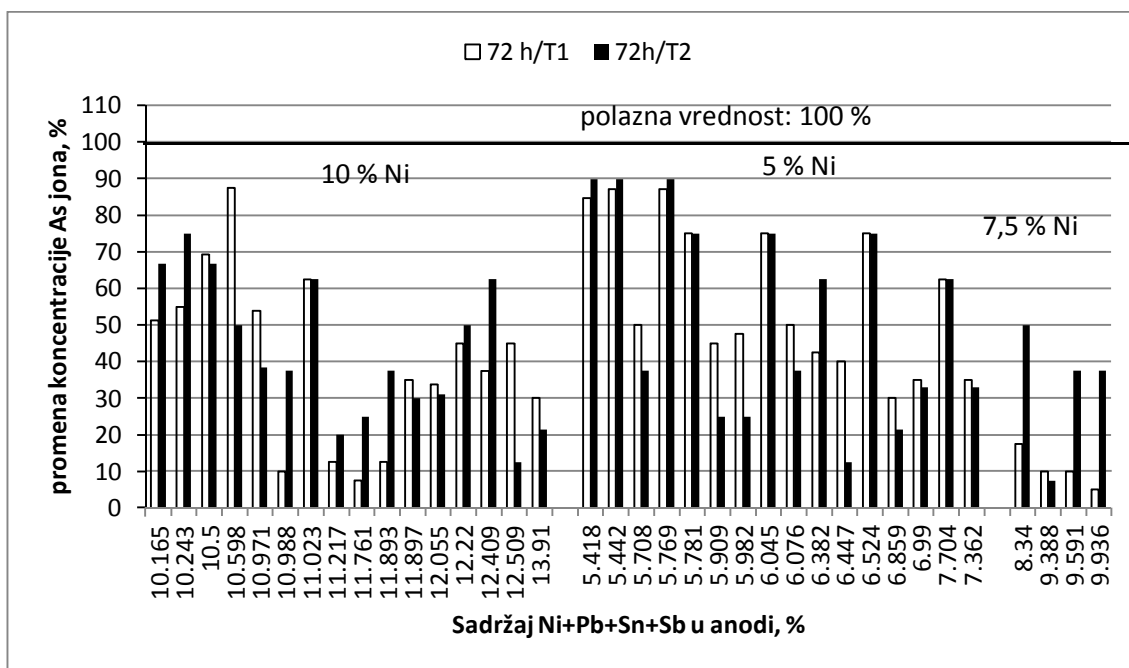


Slika 85. Promena koncentracije jona Sn u odnosu na polaznu vrednost za anode sa 5, 7,5 i 10 % Ni

Grupa elemenata: As, Sb i Bi je mnogo opasnija za proces elektrolize, jer ovi elementi samo delimično prelaze u anodni mulj i uglavnom se nagomilavaju u elektrolitu. Antimon zajedno sa arsenom, formira jedinjenje tipa  $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ , sa promenljivim stepenom rastvorljivosti u temperaturnom opsegu 50-60°C. Jedinjenja ovog tipa imaju karakterističnu promenu iz rastvornog u fino dispergovano čvrsto stanje, poznato kao

"lebdeći mulj". Koncentracija As se kod svih eksperimenata smanjuje u odnosu na početnu (tabela 16) što je potvrđeno i rezultatima ispitivanja drugih autora i to ili kao posledica formiranja lebdećeg mulja ili uključivanjem u katodni talog [7]. Koncentracija bakra u granicama od 3-5 g/dm<sup>3</sup> omogućava elektrolitičko izdvajanje Cu<sub>3</sub>As. Odnos mase bakra i mase arsena neophodnog za formiranje jedinjenja Cu<sub>3</sub>As je 2,5 gCu/gAs [6]. Kako je rastvorljivost Sb mnogo manja od rastvorljivosti As, sa povećanjem koncentracije jona As dolazi do smanjenja rastvorljivosti Sb, što je jedan od načina da se smanji rastvorljivost Sb čije prisustvo u elektrolitu dovodi do formiranja lebdećeg mulja [6]. Takođe, i odgovarajući molarni odnos As/Sb sprečava formiranje lebdećeg mulja. Beauchemin i saradnici [49] su tokom istraživanja došli do zaključka da odnos As/Sb treba da bude veći od 2 da bi se sprečilo formiranje lebdećeg mulja. Molarni odnos As/Sb za sve anode korišćene za ispitivanja u okviru ove disertacije kretao se u opsegu od 0,034 do 0,34 što upućuje na zaključak da će doći do formiranja lebdećeg mulja.

Najniže vrednosti koncentracije jona As registrovane su kod anoda sa približno 1% Sb i 1% Sn (anode A55, A56, A57, A46), za nižu temperaturu elektrolita. Vrednosti su se kretale u granicama od 0,2 do 1,4 g/dm<sup>3</sup> As pri čemu je koncentracija bakarnih jona bila manja od 8 g/dm<sup>3</sup> (slika 86).



Slika 86. Promena koncentracije jona As u odnosu na polaznu vrednost, za anode sa 5;

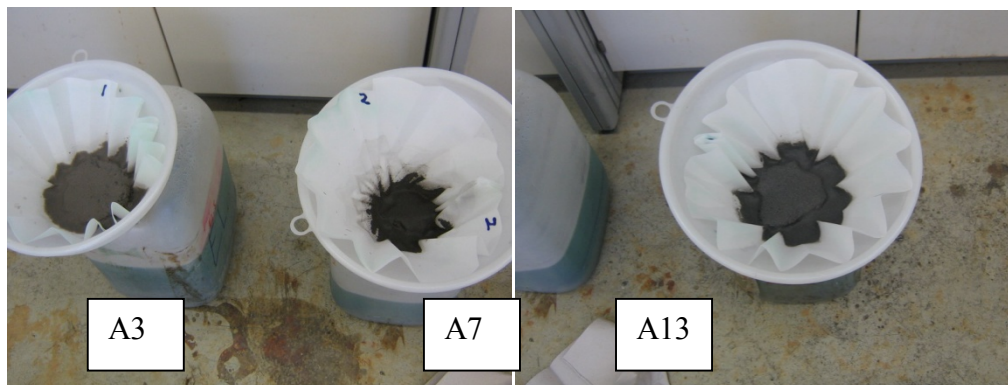
7,5 i 10 % Ni, na T1 = 63±2°C i T2 = 73±2°C

Sa slike 86 vidi se da je kod svih anoda sadržaj jona As na kraju eksperimenta bio niži od polazne vrednosti, da je smanjenje veće kod anoda sa 10 % Ni, da sadržaj Pb+Sn+Sb nema bitan uticaj na ponašanje As a da je stepen smanjenja koncentracije niži pri višim temperaturama.

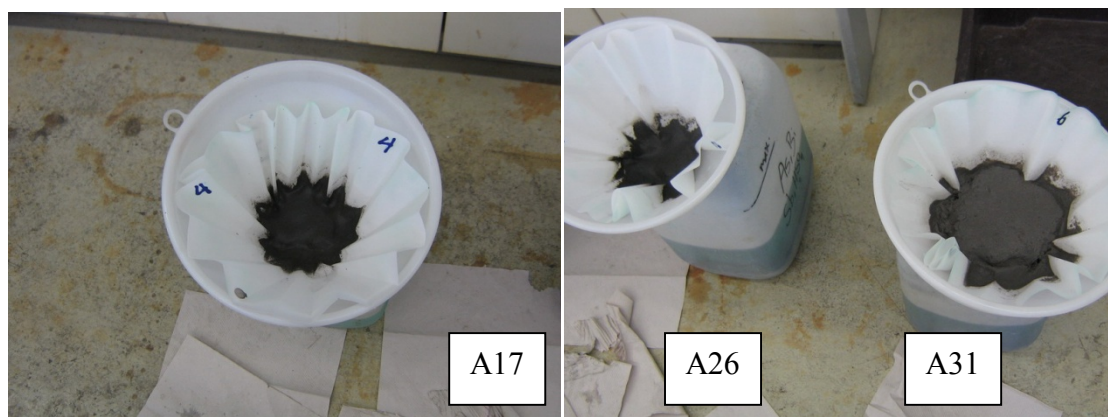
Nakon prva 24 sata procesa registrovano je povećanje koncentracije jona antimona u elektrolitu. Nastavkom procesa, kod jednog broja anoda koncentracija Sb nastavlja da se povećava a kod nekih dolazi do smanjenja. Niža vrednost koncentracije Sb u odnosu na teorijski preračunatu vrednost koja se tokom eksperimenta može da rastvori iz anode, objašnjava se formiranjem lebdećeg mulja a sam molarni odnos As/Sb u anodama, koji je manji od 2, takođe potvrđuje da tokom procesa dolazi do formiranja lebdećeg mulja.

#### 4.2.5. Anodni mulj

Mulj formiran u procesu elektrolitičke rafinacije sastoji se od čestica različite konfiguracije, veličine i sastava i nastaje kao rezultat elektrohemijskih i hemijskih procesa na anodi i u masi elektrolita. Hemijskom analizom 78 uzoraka anodnog mulja određen je sadržaj Cu, Ni, Pb, Sn, Sb i As u ovim uzorcima. Na slici 87 prikazani su uzorci anodnog mulja dobijenog tokom XI eksperimentalne serije. Uzorci potiču iz elektrolitičke ćelije. Na kraju svakog testa elektrolize, posebno je filtriran anodni mulj sa površine anode, a posebno iz ćelije i nakon pranja i sušenja, pojedinačno meren u cilju poredjenja mase mulja prisutne u masi rastvora i sa anodnih površina. Za hemijsku analizu, korišćeni su kompozitni uzorci anodnog mulja.



a) Anode A3, A7 i A13



b) Anode A17, A26 i A31

Slika 87. Uzorci anodnog mulja iz elektrolitičke ćelije (XI eksperimentalna serija)

Sadržaj Pb, Sn, Sb, As, Ni i Cu u anodnom mulju, masa anodnog mulja sa površine anode, masa anodnog mulja iz elektrolitičke ćelije i ukupna masa anodnog mulja za svaku anodu, prikazane su u Tabeli 17. Podaci su objedinjeni po eksperimentalnim serijama. Podaci za ukupnu masu anodnog mulja i masu rastvorene korespondentne anode korišćeni su za izračunavanje procenta anodnog mulja u odnosu na masu rastvorene anode.

Tabela 17: Hemijski sastav anodnog mulja, masa anodnog mulja, procenat anodnog mulja u odnosu na masu rastvorene anode i učešće Cu i nečistoća u anodnom mulju

<b>I eksperimentalna serija (T1 = 63±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A1	A10	A19	A28	A37	A46
Cu, %	23,1	44,2	17,8	6,7	7,8	19,4
Ni, %	4,1	3,0	4,1	4,3	4,0	3,3
Pb, %	15,2	7,6	4,7	18,1	12,2	4,2
Sn, %	10,1	7,3	6,0	11,1	9,2	5,7
Sb, %	8,6	8,6	13,2	13,0	14,6	14,4
As, %	8,1	7,8	13,1	10,9	13,4	12,8
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	12,25	47,3	15,6	8,73	15,3	9,6
Masa iz ćelije, g	119,8	93,4	59,1	96,81	68,9	78,4
Ukupna masa, g	132,05	140,7	74,7	105,54	84,2	88,0
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1785	1747	1613	1795	1790	1752

Mulj sa anode, %	0,69	2,71	0,97	0,49	0,85	0,55
Mulj iz ćelije, %	6,71	5,35	3,66	5,39	3,85	4,47
Ukupno, %	7,40	8,05	4,63	5,88	4,70	5,02
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	1,71	3,49	0,8	0,36	0,34	0,9
Ni, %	2,5	2,07	1,63	4,52	3,41	2,58
Pb, %	69,83	135,52	143,49	118,58	119,42	137,21
Sn, %	53,38	61,07	28,59	66,08	42,82	27,18
Sb, %	60,31	72,13	64,39	68,45	60,64	63,08
<b>II eksperimentalna serija (T2 = 73±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A1	A10	A19	A28	A37	A46
Cu, %	6,6	16,5	17,8	8,7	26,9	3,7
Ni, %	3,3	3,2	2,4	3,2	2,3	2
Pb, %	22,3	13	5,4	19,9	10,5	5,2
Sn, %	12,6	9,6	2,9	13,1	8,3	2
Sb, %	11,3	12,6	13	12,5	10,3	17,6
As, %	13,7	13,9	17,5	13,1	12,8	19
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	24,6	13,71	6,55	8,2	17,57	7,04
Masa iz ćelije, g	63,1	68,18	59,6	76,4	71,51	62,72
Ukupna masa, g	87,7	81,89	66,15	84,6	89,08	69,74
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1750	1743	1684	1422	1720	1740
Mulj sa anode, %	1,41	0,79	0,39	0,58	1,02	0,40
Mulj iz ćelije, %	3,61	3,91	3,54	5,37	4,16	3,60
Ukupno, %	5,01	4,70	3,93	5,95	5,18	4,01
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	0,43	1,13	1,56	0,67	1,62	0,28
Ni, %	1,77	1,92	1,83	4,76	2,71	2,92
Pb, %	90,28	201,81	319,42	174,34	142,58	278,55
Sn, %	58,67	69,91	26,76	110,28	53,56	15,65
Sb, %	68,59	92,02	122,86	93,02	59,32	126,54
<b>III eksperimentalna serija (T1 = 63±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A9	A18	A27	A36	A45	A54
Cu, %	3	34,8	7,9	2,6	5,8	7,4
Ni, %	0,2	0,4	1,2	0,7	1,0	0,2
Pb, %	54,7	39,2	25,6	49,7	37,1	23,7
Sn, %	2,1	3,1	8,5	4,3	6,9	8,5
Sb, %	1,4	1,6	4,3	3,0	4,1	6,1
As, %	3,1	4,4	11,5	4,5	7,2	12,3

<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	2,46	8,62	4,64	8,66	5,57	6,68
Masa iz čelije, g	28,7	17,92	5,56	26,23	16,23	7,80
Ukupna masa, g	31,16	25,64	10,2	34,89	21,8	14,48
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1766	1744	1752	1771	1592	1762
Mulj sa anode, %	0,14	0,49	0,26	0,49	0,35	0,38
Mulj iz čelije, %	1,63	1,03	0,32	1,48	1,02	0,44
Ukupno, %	1,76	1,47	0,58	1,97	1,37	0,82
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	0,06	0,593	0,051	0,054	0,084	0,107
Ni, %	0,035	0,061	0,071	0,295	0,285	0,033
Pb, %	122,95	113,068	106,363	109,155	118,973	91,514
Sn, %	44,124	56,741	53,717	77,734	73,233	51,498
Sb, %	34,323	34,300	34,266	71,204	65,241	50,763
<b>IV eksperimentalna serija (T1 = 63±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A5	A14	A23	A32	A41	A50
Cu, %	14,4	16,9	18,9	19,4	5,9	14,1
Ni, %	1,0	1,3	0,3	0,7	0,9	11,3
Pb, %	34,7	19,2	15,6	29,7	17,1	13,7
Sn, %	0,9	1,2	1,3	1,2	0,5	0,9
Sb, %	15,9	12,8	8,2	7,9	21,6	6,1
As, %	8,0	8,0	7,0	6,9	10,1	1,3
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	2,46	4,86	1,96	2,76	2,08	2,24
Masa iz čelije, g	158,6	122,4	83,4	84,26	57,82	60,12
Ukupna masa, g	161,06	127,26	85,36	87,02	59,9	62,36
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1536	1367	1455	1781	1688	1631
Mulj sa anode, %	0,16	0,36	0,13	0,15	0,12	0,14
Mulj iz čelije, %	10,33	8,95	5,73	4,73	3,43	3,69
Ukupno, %	10,49	9,31	5,87	4,89	3,55	3,82
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	1,714	1,776	1,248	1,015	0,223	0,573
Ni, %	1,029	1,202	0,177	0,721	0,812	8,894
Pb, %	218,17	270,82	256,67	177,84	144,13	191,17
Sn, %	22,856	27,297	19,217	13,303	4,003	7,481
Sb, %	428,619	311,949	132,526	87,271	171,504	51,096
<b>V eksperimentalna serija (T1 = 63±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A54 (a)	A54 (b)	A54 (c)	A54 (d)	A54 (e)	A54 (f)

Cu, %	6,4	8,4	6,6	7,7	7,4	28,6
Ni, %	1,3	3,9	2,1	1,6	1,5	2,6
Pb, %	22,8	22,0	23,3	24,2	22,5	17,8
Sn, %	9,7	8,7	9,2	8,6	9,5	7,7
Sb, %	6,4	5,7	4,7	4,6	6,4	4,7
As, %	11,9	9,5	10,4	10,6	11,1	7,3
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	5,29	5,62	4,62	4,66	5,98	4,98
Masa iz ćelije, g	8,95	8,30	8,81	10,41	9,23	12,30
Ukupna masa, g	14,24	13,92	13,43	15,07	15,21	17,28
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1760	1692	1759	1757	1737	1760
Mulj sa anode, %	0,3	0,33	0,26	0,26	0,34	0,28
Mulj iz ćelije, %	0,51	0,49	0,5	0,59	0,53	0,7
Ukupno, %	0,8	0,82	0,76	0,86	0,87	0,98
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	0,10	0,073	0,053	0,070	0,068	0,296
Ni, %	0,21	0,640	0,324	0,282	0,278	0,533
Pb, %	111,91	122,967	120,246	136,653	132,148	113,99
Sn, %	58,08	70,802	71,346	85,079	82,902	74,095
Sb, %	51,19	53,668	42,140	49,075	60,061	50,562
<b>VI eksperimentalna serija (T1 = 63±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A55	A56	A57	A58	A65	A66
Cu, %	34,3	32,6	18,5	52,6	5,9	26
Ni, %	3,5	3,6	3,8	0,5	0,5	3,5
Pb, %	7,2	4,5	14,1	4,6	42,6	8,5
Sn, %	4,7	5,5	4,8	7,1	4,2	6,6
Sb, %	4,6	5,6	5,0	5,3	2,7	6,2
As, %	5,3	6,5	5,7	9,6	6,0	7,3
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	8,29	10,86	7,46	4,56	4,29	7,66
Masa iz ćelije, g	59,6	178,61	138,76	39,78	30,2	82,54
Ukupna masa, g	67,89	189,47	146,22	44,34	34,29	90,2
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1495	1495	1267	1617	1757	1726
Mulj sa anode, %	0,55	0,73	0,59	0,28	0,24	0,44
Mulj iz ćelije, %	3,99	11,95	10,95	2,46	1,72	4,78
Ukupno, %	4,54	12,67	11,54	2,74	1,95	5,23
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	1,722	4,576	2,375	1,576	0,128	1,453
Ni, %	2,125	6,066	5,859	0,185	0,100	3,912
Pb, %	265,905	155,458	223,547	97,795	212,139	53,412
Sn, %	24,443	85,522	67,158	45,097	101,195	79,984

Sb, %	23,128	79,834	64,610	33,876	75,610	73,776
<b>VII eksperimentalna serija (T2 = 73±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	<b>A5</b>	<b>A14</b>	<b>A23</b>	<b>A32</b>	<b>A41</b>	<b>A50</b>
Cu, %	22,1	13,6	12,1	16,8	27,1	31,3
Ni, %	1,2	1,7	1,5	1,6	1,7	1,3
Pb, %	28,0	21,3	10,6	26,6	15,1	7,9
Sn, %	7,2	11,6	16,2	9,6	10,6	13,6
Sb, %	4,5	6,6	9,5	5,6	5,9	6,0
As, %	8,3	13,0	17,5	9,4	10,4	12,6
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	7,54	5,34	4,87	5,74	10,84	10,49
Masa iz ćelije, g	40,43	29,28	20,63	63,1	60,81	42,58
Ukupna masa, g	47,97	34,62	25,5	68,84	71,65	53,07
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1380	1442	1406	1762	1779	1772
Mulj sa anode, %	0,55	0,37	0,35	0,32	0,61	0,6
Mulj iz ćelije, %	2,93	2,03	1,47	3,58	3,42	2,40
Ukupno, %	3,48	2,40	1,81	3,91	4,05	3,00
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	0,872	0,368	0,247	0,702	1,162	0,997
Ni, %	0,405	0,408	0,268	1,314	1,468	0,801
Pb, %	126,555	132,745	150,000	127,278	144,459	176,49
Sn, %	60,847	67,997	73,988	85,456	96,203	88,774
Sb, %	40,238	41,394	47,414	49,435	53,194	39,356
<b>VIII eksperimentalna serija (T2 = 63±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	<b>A55</b>	<b>A56</b>	<b>A57</b>	<b>A58</b>	<b>A65</b>	<b>A66</b>
Cu, %	9,1	10,9	3,7	7,7	5,8	9,3
Ni, %	3,0	3,5	2,5	1,4	0,2	2,4
Pb, %	10,4	7,4	22,1	9,8	44,9	21,5
Sn, %	14,7	13,0	11,9	16,0	4,2	7,7
Sb, %	12,5	9,6	12,3	11,3	1,0	6,1
As, %	14,2	11,3	11,3	17,4	6,2	8,3
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	4,52	23,58	23,17	7,97	6,91	14,67
Masa iz ćelije, g	40,95	69,77	63,67	19,61	17,31	79,33
Ukupna masa, g	45,47	93,35	86,84	27,58	24,22	94,00
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1745	1326	1780	1518	1758	1787
Mulj sa anode, %	0,26	1,78	1,30	0,52	0,39	0,82
Mulj iz ćelije, %	2,35	5,26	3,58	1,29	0,98	4,44

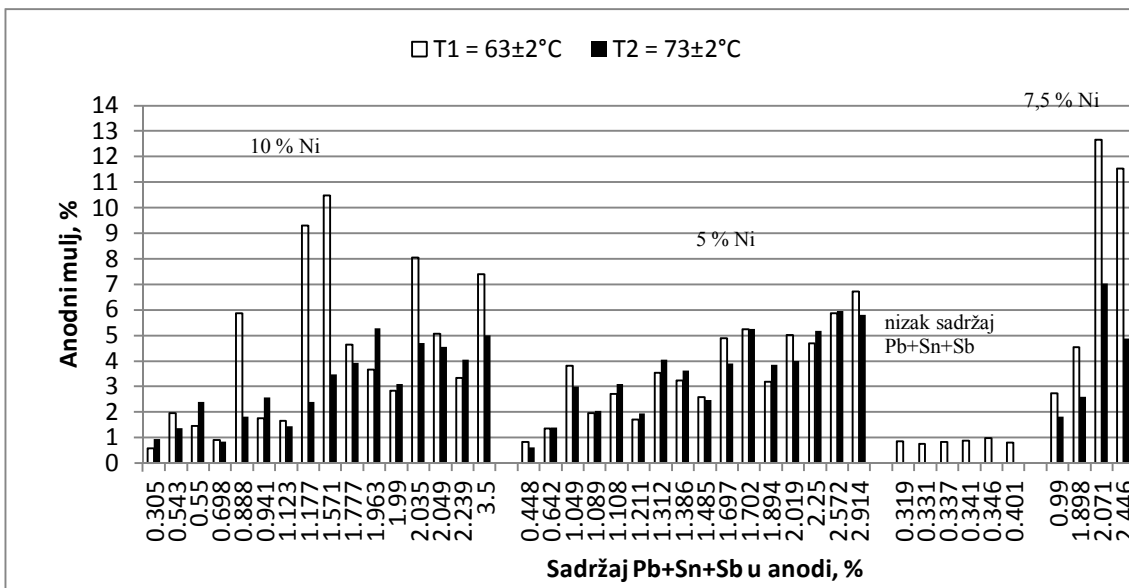


Ukupno, %	2,61	7,04	4,88	1,82	1,38	5,26
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	0,262	0,849	0,201	0,153	0,089	0,523
Ni, %	1,041	3,279	1,628	0,350	0,029	2,702
Pb, %	135,930	142,006	148,082	137,896	157,742	135,93
Sn, %	94,002	112,303	70,344	67,246	71,629	94,002
Sb, %	73,04	76,010	67,191	47,912	19,496	73,040
<b>IX eksperimentalna serija (T2 = 73±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A9	A18	A27	A36	A45	A54
Cu, %	/	66,7	14,9	3,8	4,0	7,3
Ni, %	/	< 0,10	0,3	0,5	0,8	0,3
Pb, %	/	14,8	23,2	49,0	38,8	24,4
Sn, %	/	1,9	8,2	4,2	6,9	9,0
Sb, %	/	0,5	2,1	1,7	2,7	4,2
As, %	/	2,7	12,4	4,2	7,1	12,6
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	12	12,44	5,44	8,91	4,67	3,21
Masa iz ćelije, g	33,36	28,99	9,45	27,55	20,11	7,47
Ukupna masa, g	45,36	41,43	14,89	36,46	24,78	10,68
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1764	1736	1565	1774	1768	1763
Mulj sa anode, %	0,68	0,72	0,35	0,50	0,26	0,18
Mulj iz ćelije, %	1,89	1,67	0,6	1,55	1,14	0,42
Ukupno, %	2,57	2,39	0,95	2,05	1,40	0,61
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	/	1,782	0,158	0,083	0,059	0,047
Ni, %	/	/	0,029	0,220	0,234	0,037
Pb, %	/	89,880	157,667	112,269	127,363	69,395
Sn, %	/	52,724	84,790	79,179	74,959	40,088
Sb, %	/	16,800	27,381	42,107	44,017	25,700
<b>X eksperimentalna serija (T1 = 63±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A3	A7	A13	A17	A26	A31
Cu, %	6,9	59,0	44,1	9,2	10,4	10,4
Ni, %	0,6	1,2	2,2	2,1	1,4	3,8
Pb, %	33,1	17,5	13,7	35,9	19,0	16,7
Sn, %	10,6	1,3	4,9	3,7	5,2	6,5
Sb, %	0,9	6,3	9,3	9,8	19,0	9,7
As, %	10,6	2,5	5,5	6,0	12,8	7,8
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	3,47	14,25	4,59	7,48	3,9	18,34

Masa iz ćelije, g	55,9	74,32	45,52	21,75	10,37	102,2
Ukupna masa, g	59,37	88,57	50,11	29,23	14,27	120,54
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1775	1749	1768	1765	1567	1790
Mulj sa anode, %	0,19	0,81	0,26	0,42	0,25	1,02
Mulj iz ćelije, %	3,15	4,25	2,57	1,23	0,66	5,71
Ukupno, %	3,34	5,06	2,83	1,66	0,91	6,73
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	0,265	3,407	1,427	0,172	0,106	0,760
Ni, %	0,195	0,587	0,610	0,351	0,129	5,342
Pb, %	109,616	86,883	75,839	106,167	106,150	101,31
Sn, %	30,830	55,321	25,297	50,641	40,823	66,929
Sb, %	38,105	35,059	28,373	36,719	41,295	74,953
<b>XI eksperimentalna serija (T2 = 73±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A3	A7	A13	A17	A26	A31
Cu, %	30,3	59,8	7,3	5,9	11,7	5,3
Ni, %	0,9	1,4	4,3	2,1	2,3	3,0
Pb, %	19,4	16,9	18,4	35,9	21,4	20,6
Sn, %	8,1	1,4	8,5	4,5	6,4	8,1
Sb, %	1,0	6,4	13,9	10,7	11,9	14,6
As, %	8,8	2,1	9,8	7,0	9,6	8,8
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	9,04	33,12	9,02	7,66	7,92	12,69
Masa iz ćelije, g	62,74	39,12	39,44	15,61	6,25	87,27
Ukupna masa, g	71,78	72,24	48,46	23,27	14,17	99,96
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1767	1583	1561	1613	1679	1722
Mulj sa anode, %	0,51	2,09	0,58	0,47	0,47	0,74
Mulj iz ćelije, %	3,55	2,47	2,53	0,97	0,37	5,07
Ukupno, %	4,06	4,56	3,10	1,44	0,84	5,80
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	1,412	3,112	0,259	0,096	0,111	0,334
Ni, %	0,356	0,617	1,305	0,306	0,196	3,636
Pb, %	78,049	75,611	111,565	92,484	110,801	107,73
Sn, %	28,624	53,688	48,065	53,652	46,563	71,895
Sb, %	51,450	32,095	46,449	34,924	23,969	73,697
<b>XII eksperimentalna serija (T1 = 63±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A2	A34	A39	A43	A48	A52
Cu, %	7,2	13,1	2,4	11,1	2,8	8,4
Ni, %	1,9	3	0,5	2,9	0,3	2,8

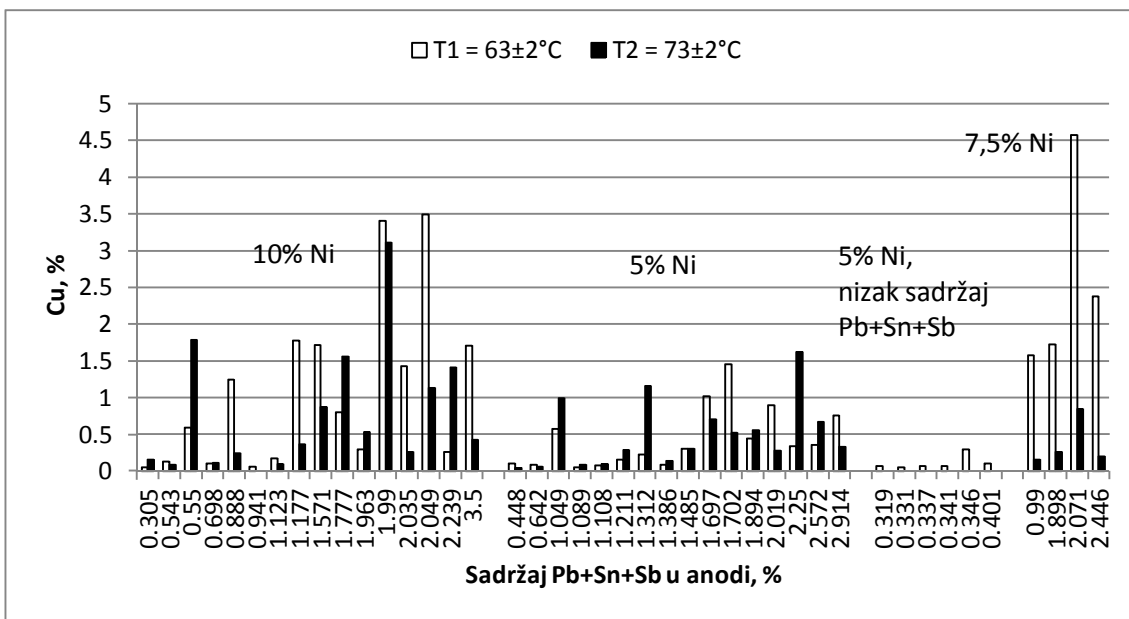
Pb, %	27,3	31,9	16,9	22,3	6,5	9,7
Sn, %	10,4	2,8	21,1	3,5	26,2	4,5
Sb, %	4,3	19,7	2,9	24,7	3,4	32,1
As, %	10,2	6,2	19,4	8,2	22,9	10,7
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	4,71	2,2	21,27	18,6	5,51	9,28
Masa iz ćelije, g	60,39	54,7	36,1	27,38	42,21	20,89
Ukupna masa, g	65,1	56,9	57,37	45,98	47,72	30,17
<b>Procenat anodnog mulja</b>						
Rastvorena anoda, g	1777	1787	1772	1774	1768	1769
Mulj sa anode, %	0,26	0,12	1,20	1,05	0,31	0,52
Mulj iz ćelije, %	3,40	3,06	2,04	1,54	2,39	1,18
Ukupno, %	3,66	3,18	3,24	2,59	2,70	1,70
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	0,300	0,447	0,083	0,307	0,080	0,152
Ni, %	0,701	2,063	0,345	1,648	0,176	1,045
Pb, %	140,271	132,429	138,519	147,446	141,485	127,25
Sn, %	45,196	89,155	76,242	83,226	79,013	80,785
Sb, %	38,705	61,078	98,832	65,060	103,111	55,523
<b>XIII eksperimentalna serija (T2 = 73±2°C)</b>						
<b>Hemijski sastav anodnog mulja</b>						
Element	Anoda					
	A2	A34	A39	A43	A48	A52
Cu, %	8,8	14,7	3,7	11,5	3,0	13,8
Ni, %	1,8	3,2	0,7	2,7	0,8	2,8
Pb, %	21,8	29,2	15,4	20,5	6,0	9,2
Sn, %	12,8	3,1	21,1	4,0	24,0	4,3
Sb, %	4,4	17,6	3,0	23,8	3,9	29,8
As, %	13,1	5,8	19,7	8,2	22,8	9,9
<b>Masa anodnog mulja</b>						
Masa sa anode, g	23,43	8,47	10,32	17,17	11,02	9,91
Masa iz ćelije, g	62,93	54,32	54,21	27,02	43,9	24,61
Ukupna masa, g	86,36	63,06	64,53	44,19	54,92	34,52
<b>Procenat anodnog mulja u odnosu na masu rastvorene anode</b>						
Rastvorena anoda, g	1639	1789	1780	1782	1763	1771
Mulj sa anode, %	1,43	0,52	0,58	0,96	0,62	0,56
Mulj iz ćelije, %	3,84	3,31	3,05	1,52	2,49	1,39
Ukupno, %	5,27	3,85	3,62	2,48	3,11	1,95
<b>Prelaz Cu i nečistoća iz anode u anodni mulj</b>						
Cu, %	0,527	0,555	0,143	0,304	0,099	0,286
Ni, %	0,955	2,436	0,541	1,468	0,542	1,194
Pb, %	161,102	134,193	141,340	129,683	150,733	137,94
Sn, %	80,005	109,271	95,372	91,002	83,535	88,226
Sb, %	56,963	60,407	114,483	59,979	136,506	58,910

Slikom 88 prikazana je zavisnost procenta anodnog mulja od ukupnog sadržaja Pb+Sn+Sb u anodama. Podaci se odnose na sve anode rafinisane na različitim temperaturama radnog rastvora. Generalno, veći procenat anodnog mulja dobijen je rastvaranjem anoda na nižoj temperaturi. Tako je od 36 anoda koje su ispitane na obe radne temperature, kod 24 anoda veći sadržaj mulja registrovan u procesu rafinacije anoda u rastvoru niže temperature što predstavlja 66,7 % u odnosu na ukupan broj anoda. Maksimalna vrednost od 12,67 % dobijena je rafinacijom anode A56 sa 2,07 % Pb+Sn+Sb pri  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$  a minimalna vrednost od 0,58 %, rafinacijom anode A27 sa 0,305 % Pb+Sn+Sb pri istoj temperaturi elektrolita (slika 88). Poređenjem rezultata za pojedine grupacije anoda (anode sa 10 % Ni, 5% Ni, anode sa 5 % Ni i niskim sadržajem Pb+Sn+Sb i anode sa 7,5 % Ni) uočava se da su kod grupe anoda sa 5 % Ni (0,448-2,914 % Pb+Sn+Sb) dobijene najujednačenije procentne vrednosti anodnog mulja na obe radne temperature. Posmatrajući iste vrednosti u odnosu na ukupan sadržaj nečistoća, jasno je da se ove vrednosti razlikuju od grupe do grupe anoda. Ovakvo ponašanje anoda može se objasniti različitom rastvorljivošću pojedinih elemenata iz anoda, prvenstveno Pb i Sb. Kod anoda kod kojih je sadržaj Pb+Sn+Sb približno isti, procentualne vrednosti anodnih muljeva bile su veoma bliske što ukazuje na činjenicu da su se anode tokom testa elektrolize vrlo slično ponašale. Ovakav zaključak potvrđuje se i rezultatima iz tabele 17, koji se odnose na procenat prelaska pojedinih elemenata iz anode u anodni mulj.



Slika 88. Zavisnost procenta anodnog mulja od ukupnog sadržaja nečistoća Pb+Sn+Sb

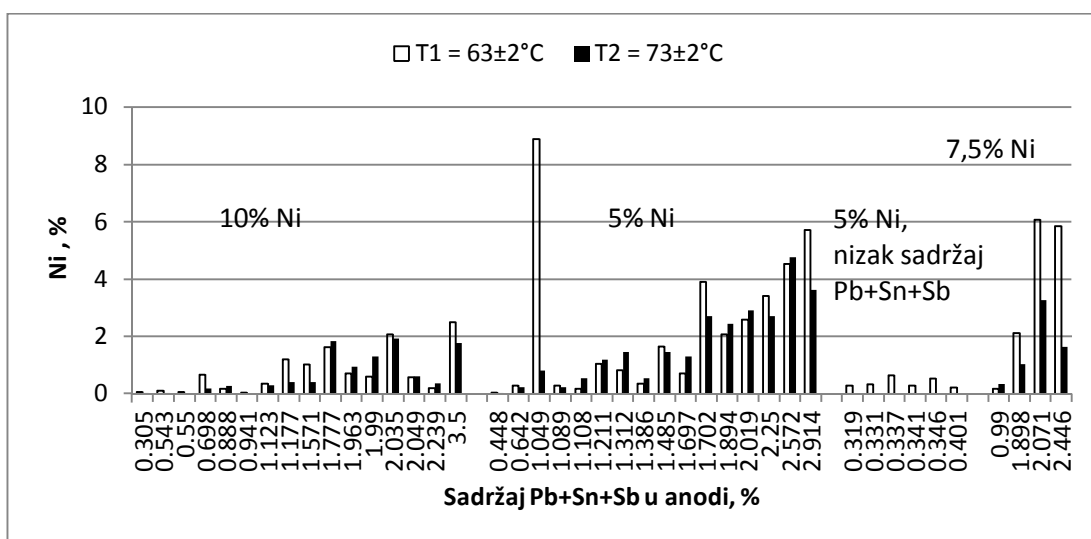
Procenat prelaza Cu i Ni iz anode u anodni mulj u odnosu na ukupan sadržaj nečistoća Pb+Sn+Sb i odgovarajući sadržaj Ni, prikazan je na slikama 89 i 90.



Slika 89. Procenat prelaska Cu iz anode u anodni mulj u odnosu na ukupan sadržaj nečistoća Pb+Sn+Sb

Procenat prelaska bakra u anodni mulj kod svih anoda raste sa porastom sadržaja Pb+Sn+Sb. Za grupu anoda sa 5 % Ni i niskim sadržajem Pb+Sn+Sb karakteristično je

da su ove vrednosti približno iste (oko 0,05%) za sve anode. Poređenjem sa vrednostima za anodu A54 koja je sličnog hemijskog sastava kao i ovih 6 anoda, vidi se da su veoma bliske. Visok sadržaj bakra u nekim uzorcima anodnih muljeva najverovatnije je posledica prisustva elementarnog bakra koji tokom procesa elektrolize spada sa katodne površine. Uzrok samostresanja bakra sa katode je niska koncentracija bakarnih jona u prikatodnom sloju što se potvrđuje rezultatima hemijskih analiza elektrolita na sadržaj Cu (tabela 16). Karakteristično za anode sa većim sadržajem Ni (primer: anoda A13 sa 10 % Ni i 1,995 % Pb+Sn+Sb, procenat prelaza Cu u anodni mulj veći je od 3 % za obe radne temperature elektrolita) je da koncentracija Cu u radnom rastvoru tokom procesa brže opada nego kod anoda sa nižim sadržajem Ni u anodi (tabela 16). Smanjenjem koncentracije jona bakra u prikatodnom sloju, dolazi do formiranja spužvaste, dendritne i praškaste strukture bakra. Karakteristično za taloge ovakve strukture je da vrlo slabo ili u opšte ne prijanjaju na katodnu površinu. Veća masa bakra prešla je u anodni mulj rafinacijom anoda na nižoj temperaturi.

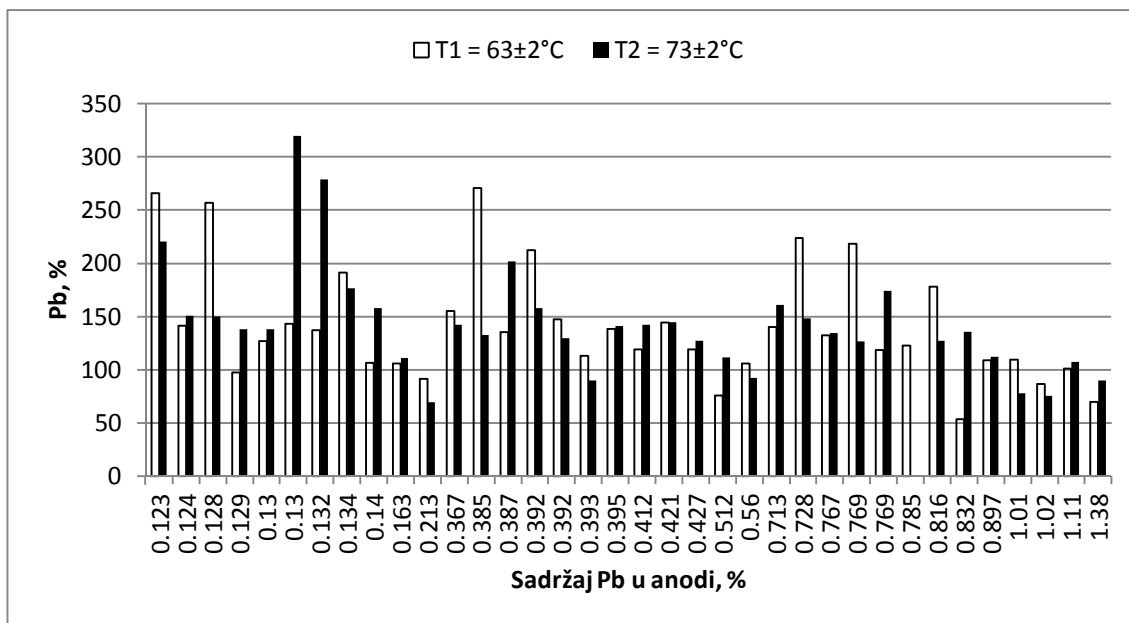


Slika 90. Procenat prelaska Ni iz anode u anodni mulj u odnosu na ukupan sadržaj nečistoća Pb+Sn+Sb

Procenat prelaska Ni iz anode u anodni mulj raste sa porastom sadržaja nečistoća, posmatrajući grupe anoda sa istim sadržajem Ni (slika 90). Da temperatura nema bitan uticaj potvrđuje se bliskim vrednostima sadržaja Ni na različitim temperaturama za većinu anoda. Maksimalna vrednost od 8,89 % Ni dobijena je rafinacijom anode sa 4,86

% Ni (anoda A50), pri temperaturi  $T1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$  i može se objasniti prisustvom soli nikel-sulfata.

Slikama 91-93 prikazana je zavisnost stepena prelaska Pb, Sn i Sb u anodni mulj u odnosu na sadržaj ovih elemenata u anodama.



Slika 91. Procenat prelaska Pb u anodni mulj u odnosu na sadržaj Pb u anodama

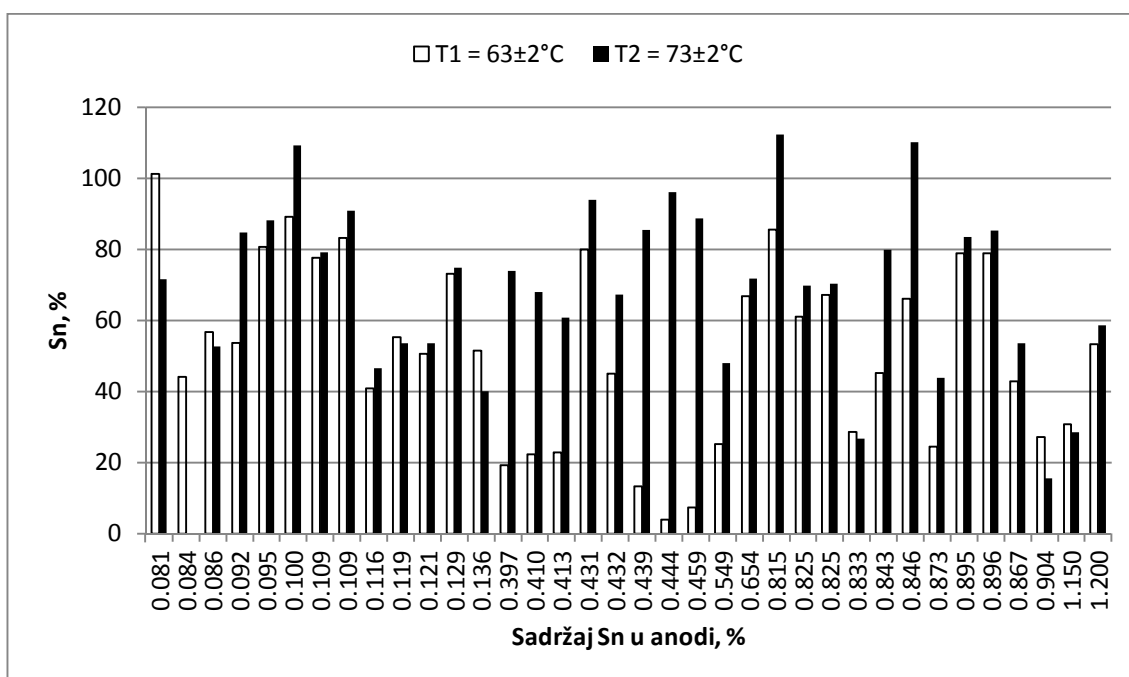
Sa slike 91 vidi se da je stepen prelaska olova iz anode u anodni mulj za veliki broj anoda veći od 100 %. Maksimalna vrednost od 319,42 % Pb registrovana je kod uzorka anodnog mulju dobijenog rafinacijom anode A19 (0,13 % Pb) na temperaturi radnog rastvora od  $73 \pm 2^\circ\text{C}$ , a minimalna vrednost od 53,4 % Pb, rafinacijom anode A66 (0,832 % Pb) na nižoj temperaturi. Podaci sa slike 91 korišćeni su i za proračun prosečnih vrednosti za grupe anoda sa različitim projektovanim sadržajem olova.

Za grupu anoda sa projektovanim sadržajem od 0,1 % Pb u anodi, srednja vrednost sadržaja Pb u anodama je 0,133 % Pb. Preračunate su i srednje vrednosti procenta prelaza Pb u anodni mulj i one iznose: 157,35 % Pb za  $T1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$  i 184 % Pb za  $T2 = 73 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Srednja vrednost procenta prelaska Pb u anodni mulj, dobijenog rafinacijom anoda na nižoj temperature, iznosi 139,47 % a dobijenog rafinacijom istih anoda na višoj temperature, vrednost je 130,3 %. Srednja vrednost sadržaja Pb u ovim anodama je

0,407 %. Za prosečnu vrednost od 0,892 % Pb u anodi (projektovana vrednost je 1 % Pb) u proseku 128 % Pb iz anode pređe u anodni mulj rafinacijom na nižoj temperaturi, a 122,62 % rafinacijom anoda na višoj temperaturi.

Prikazani rezultati pokazuju da je najveće odstupanje registrovano kod anoda sa najnižim sadržajem Pb (0,1%), na višoj radnoj temperaturi, dok je najujednačenija raspodela postignuta kod anoda sa 1% Pb.



Slika 92. Procenat prelaska Sn u anodni mulj u odnosu na sadržaj Sn u anodama

Maksimalna vrednost procenta prelaska Sn u anodni mulj od 112,30 % registrovana je kod anode A56 (0,815 % Sn) za temperaturu  $T_2=73\pm 2^\circ\text{C}$ , a minimalna vrednost od 4 % zabeležena je kod anode A41 (0,444 % Sn) pri temperaturi  $T_1 = 63\pm 2^\circ\text{C}$ .

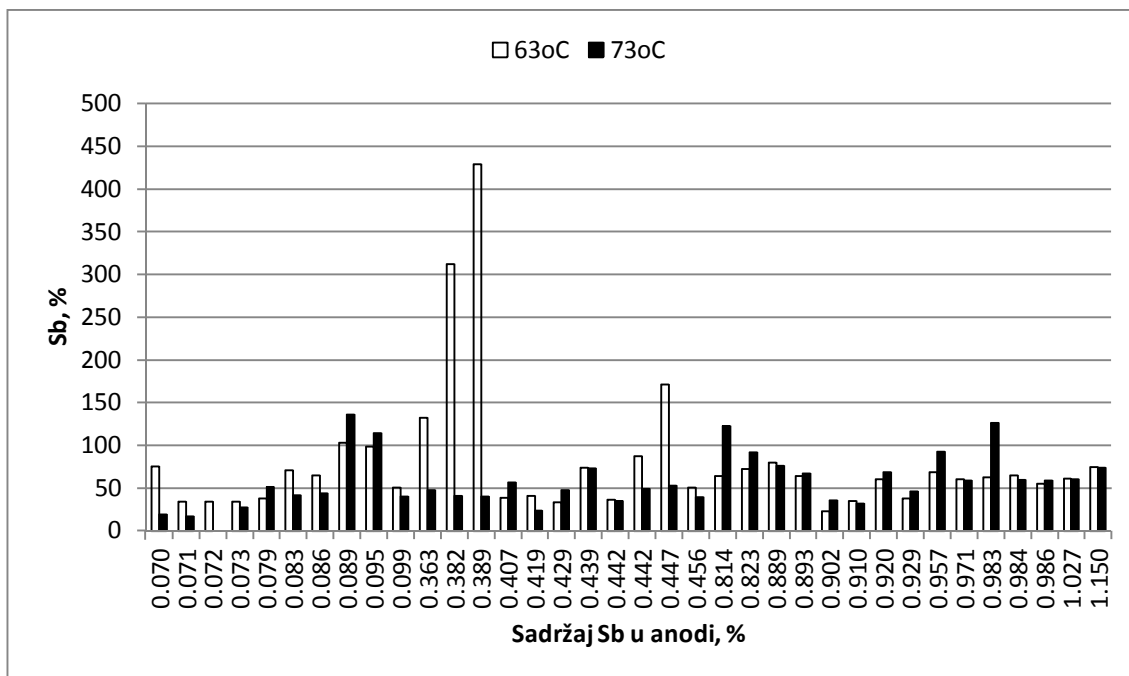
Prosečan sadržaj kalaja u grupi anoda kod kojih je projektovana vrednost 0,1 % Sn, bila je 0,106 %. Srednja vrednost procenta prelaska Sn u anodni mulj je 66,01 % prilikom rafinacije na nižoj temperaturi, a 70,48 % za testove na višoj temperaturi.

Kod anoda sa projektovanim sadržajem Sn od 0,5 %, srednja vrednost je 0,463 % Sn, a prosečna vrednost procenta prelaska Sn u anodni mulj je 30,65 % Sn za eksperimente na  $T_1 = 63\pm 2^\circ\text{C}$  i 75,45 % Sn za eksperimente na  $T_2 = 73\pm 2^\circ\text{C}$ .

Za anode sa projektovanim sadržajem Sn u anodama od 1%, srednja vrednost je 0,906 % Sn a prosečna vrednost procenta prelaza Sn u a anodni mulj je 53,1 % za



eksperimente rađene na nižoj temperaturi i 64,528 % za eksperimente rađene na višoj temperaturi.



Slika 93. Procenat prelaska Sb u anodni mulj u odnosu na sadržaj Sb u anodama

U saglasnosti sa prikazanim rezultatima (slika 93), računski dobijeni podaci za srednje vrednosti procenta prelaska Sb iz anode u anodni mulj su 64,43 % za testove rafinacije na nižim temperaturama i 57,60 % za testove rafinacije na višim temperaturama. Proračun je izveden bez dve ekstremno visoke vrednosti procenta prelaska Sb iz anode u anodni mulj (428,62% i 311,95%, na temperaturi  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Nehomogena struktura uzoraka anodnog mulja može biti objašnjenje za ovako visoke vrednosti procenta prelaska Sb u anodni mulj.

Srednje vrednosti procenta prelaza Sb u anodni mulj kod anoda sa srednjim sadržajem Sb od 0,082 % su 60,61 % Sb (za eksperimente na  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$ ) i 49,248 % Sb za  $T_2 = 73 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Kod anoda sa prosečnim sadržajem od 0,427 % Sb srednje vrednosti procenta prelaza Sb u anodni mulj iznose 74,085 % i 47,356 % za  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$  i  $T_2 = 73 \pm 2^\circ\text{C}$ , respektivno.

Antimon iz anoda sa prosečnim sadržajem od 0,942 % Sb, u anodni mulj prelazi u vrednosti od 59,108 % i 71,545 % na  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$  i  $T_2 = 73 \pm 2^\circ\text{C}$ , respektivno.

#### 4.2.6. Katodni talog

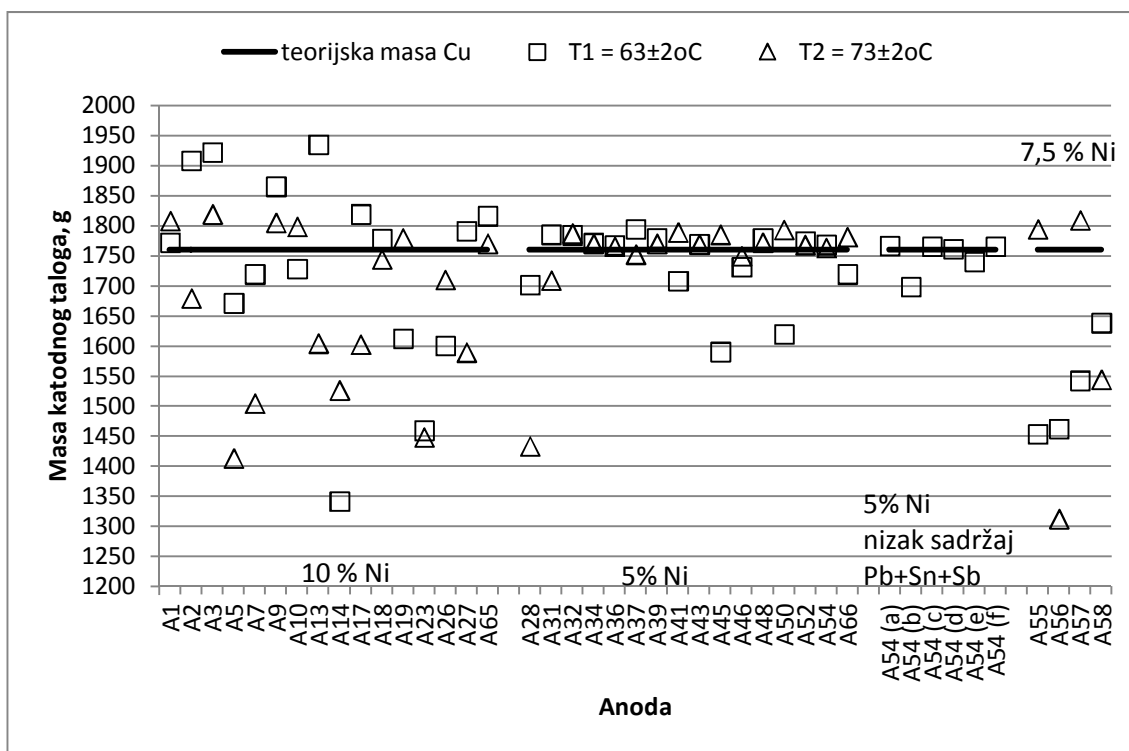
Rezultati merenja mase katodnog taloga dobijenog u procesu elektrolitičkog tretmana otpadnog sumporno-kiselog rastvora sa visokim sadržajem Cu, Ni i As korišćenjem bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava prikazani su u tabeli 18.

Tabela 18. Masa katodnog taloga

Anode sa 10% Ni	Masa katodnog taloga, g		Anode sa 5% Ni	Masa katodnog taloga, g	
	T1 = 63±2°C	T2 = 73±2°C		T1 = 63±2°C	T2 = 73±2°C
A1	1772	1808	A28	1701	1433
A2	1908	1679	A31	1785	1709
A3	1922	1819	A32	1784	1787
A5	1671	1413	A34	1771	1770
A7	1719	1504	A36	1767	1765
A9	1865	1805	A37	1794	1752
A10	1728	1798	A39	1779	1770
A13	1935	1604	A41	1708	1789
A14	1341	1526	A43	1769	1769
A17	1819	1602	A45	1590	1785
A18	1778	1744	A46	1731	1749
A19	1612	1779	A48	1779	1772
A23	1459	1448	A50	1619	1793
A26	1600	1710	A52	1774	1768
A27	1791	1589	A54	1768	1763
A65	1816	1770	A66	1719	1781
Anode sa 7,5% Ni	Masa katodnog taloga, g		Anode sa 5% Ni i niskim sadržajem Pb+Sn+Sb	Masa katodnog taloga, g	
	T1 = 63±2°C	T2 = 73±2°C		T1 = 63±2°C	T2 = 73±2°C
A55	1453	1794	A54 (a)	1766	
A56	1462	1312	A54 (b)	1698	
A57	1542	1809	A54 (c)	1765	
A58	1638	1544	A54 (d)	1761	
			A54 (e)	1740	
			A54 (f)	1765	

Analizom podataka iz tabele 18 vidi se da je kod anoda sa 10 % Ni, rafinacijom 11 anoda (68,75%) na nižoj temperaturi dobijena veća masa katodnog taloga nego pri višoj temperaturi. Za anode sa 5 % Ni, karakteristično je da su vrednosti masa katodnih taloga veoma bliske na različitim temperaturama.

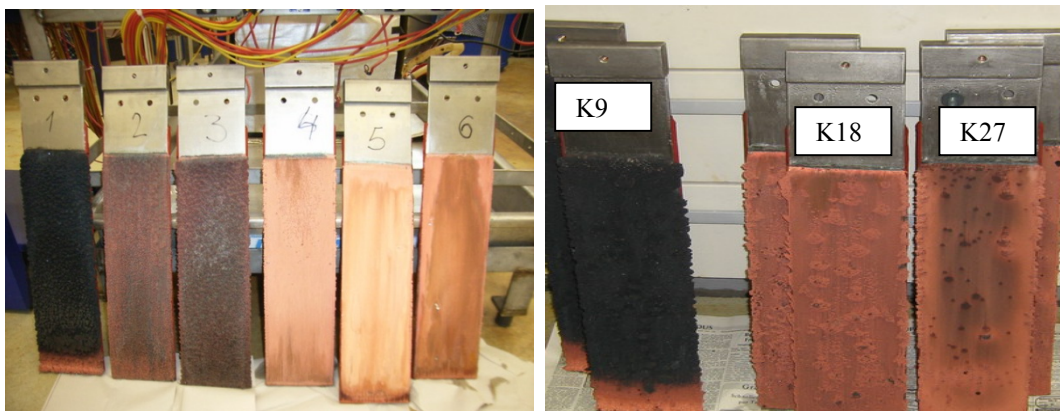
U cilju poređenja podataka iz tabele 18 i teorijske vrednosti mase katodnog taloga bakra dobijenog pri istim uslovima elektrolize, na slici 94 prikazan je odnos mase katodnog taloga rafinisanih anoda i teorijske vrednosti mase bakra. Teorijska vrednost mase bakra je 1760,4 g i dobijena je računskim putem pri čemu je vrednost za jačinu struje bila 20,62 A, a vreme trajanja elektrolize iznosilo je 72 h.



Slika 94. Odnos mase katodnog taloga rafinisanih anoda i teorijske vrednosti mase bakra pri istoj jačini struje

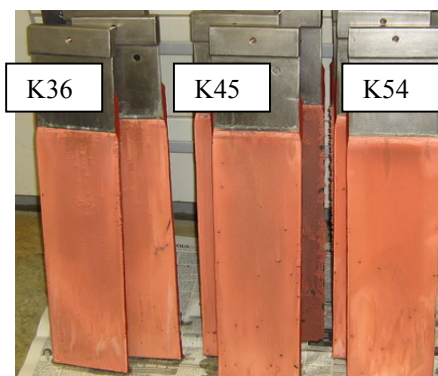
Sa slike 94 vidi se da su mase katodnog taloga dobijenog rafinacijom anoda sa 5 % Ni, bliske teorijskoj vrednosti mase bakra. Veće slaganje uočava se kod anoda koje su rafinisane pri višoj temperaturi radnog rastvora. Za set anoda sa 5 % Ni i niskim sadržajem Pb+Sn+Sb (oko 0,3 %), vrednosti su takođe bliske. Isto važi i za anodu A54 koja ima sličan hemijski sastav (tabela 8) kao i anode iz navedenog seta.

Fizički izgled katodnog taloga potvrđuje da je talog delom kompaktan, a delom sunderast. Forma taloga zavisi od tehnoloških parametara, a najviše uticaja ima granična difuziona gustina struje taloženja bakra, koja je funkcija koncentracije bakarnih jona u radnom rastvoru i temperature. Sa smanjenjem koncentracije bakarnih jona u radnom elektrolitu smanjuje se kompaktnost taloga koji se deponuje na katodi. Izgled katodne površine je različit za anode različitog hemijskog sastava, a može se objasniti promenom koncentracije bakarnih jona u rastvoru. Na slikama 95-99 prikazan je katodni talog koji ima oznaku K i broj anode, dobijen tokom testova elektrolize na dve različite temperature.



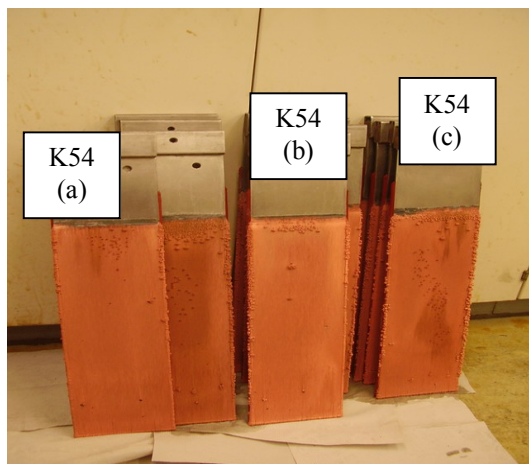
a) Katode K9,18,27,36,45,54  
(oznake na slici: 1,2,3,4,5,6)  
pri  $T_1 = 63 \pm 2^\circ C$

b) Katode K9, K18 i K27 pri  $T_2 = 73 \pm 2^\circ C$

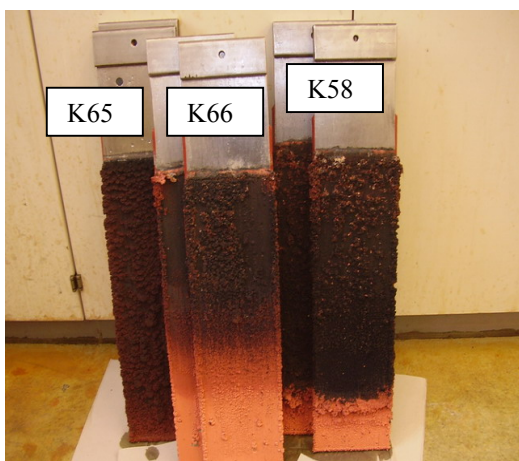


c) Katode K36, K45 i K54 pri  $T_2 = 73 \pm 2^\circ C$

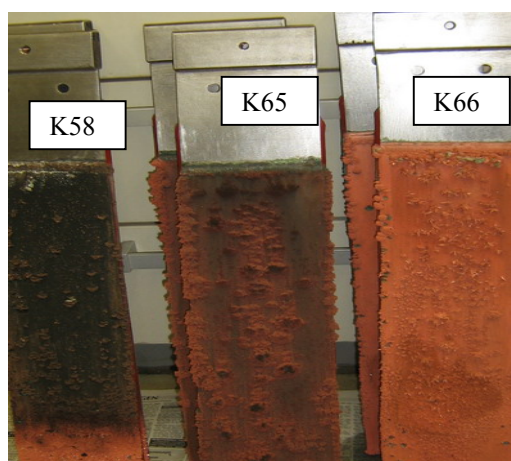
Slika 95. Katodni talog dobijen elektrolitičkom rafinacijom anoda A9,18,27,36,45,54 na različitim temperaturama (III i IX eksperimentalna serija)



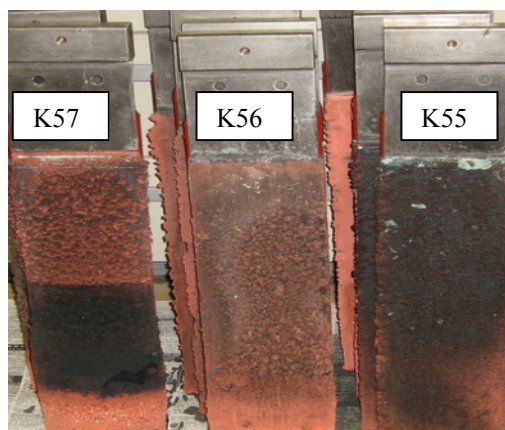
Slika 96. Katodni talog dobijen elektrolitičkom rafinacijom anoda A54 (a) – A54 (f) na  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$  (V eksperimentalna serija)



a) Katode K58, K65 i K66,  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$



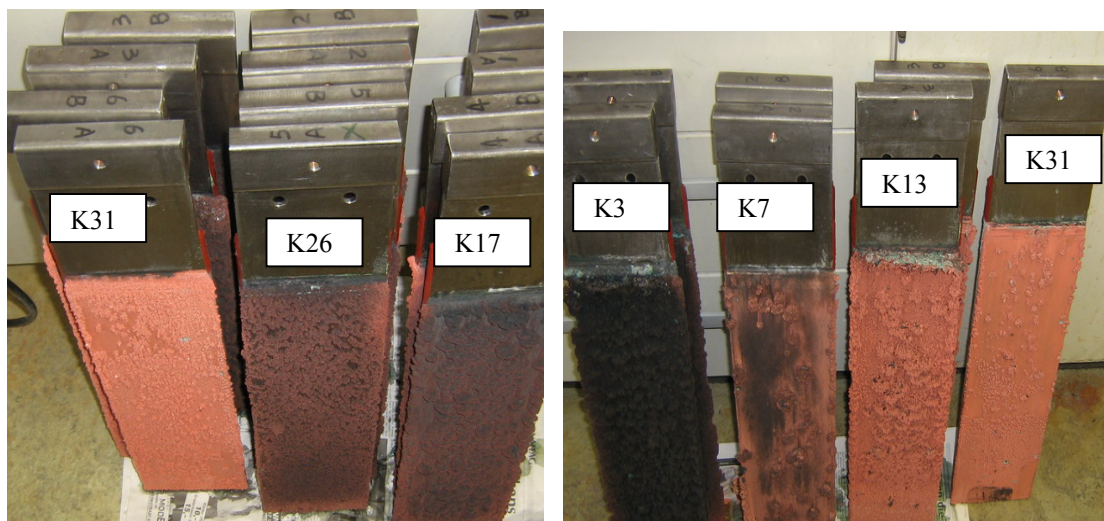
b) Katode K58, K65 i K66,  $T_2 = 73 \pm 2^\circ\text{C}$



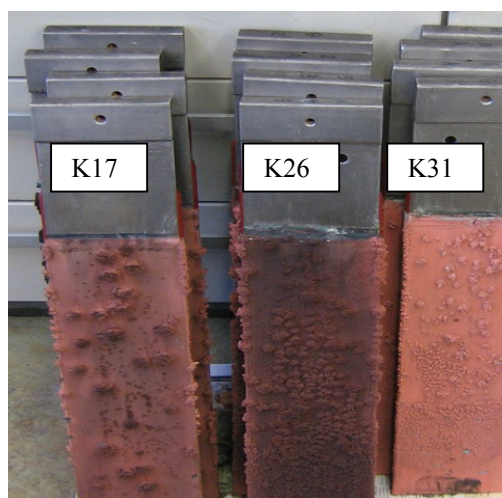
c) Katode K55, K56 i K57,  $T_2 = 73 \pm 2^\circ\text{C}$

Slika 97. Katodni talog dobijen elektrolitičkom rafinacijom anoda A55, A56, A57, A58, A65 i A66 pri različitim temperaturama (VI i VIII eksperimentalna serija)



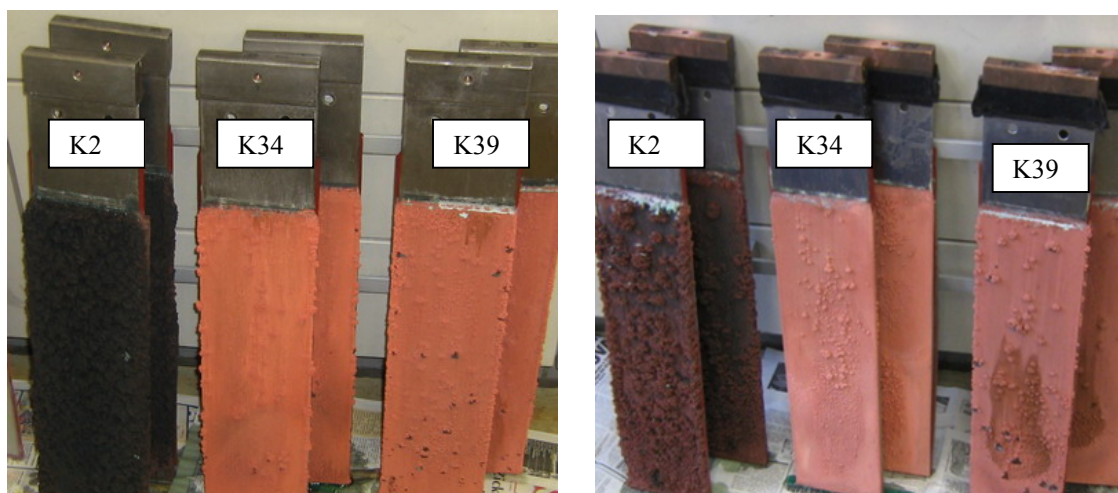
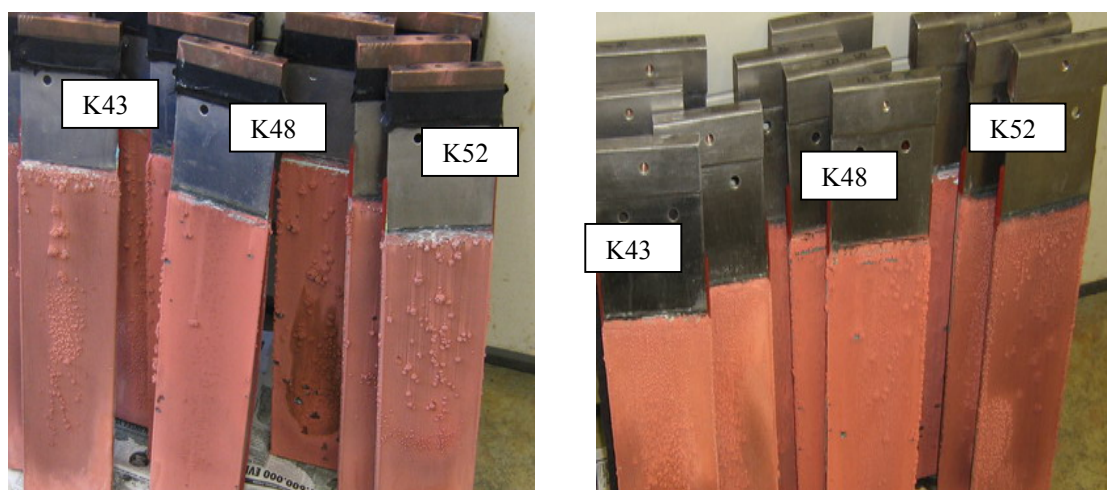


a) Katode K17, K26 i K31,  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$     b) Katode K3, K7, K13 i K31,  $T_2 = 73 \pm 2^\circ\text{C}$



c) Katode K17, K26 i K31,  $T_2 = 73 \pm 2^\circ\text{C}$

Slika 98. Katodni talog dobijen elektrolitičkom rafinacijom anoda A3, A7, A13, A17, A26 i A31 pri različitim temperaturama (X i XI eksperimentalna serija)

a) Katode K2, K34 i K39,  $T_1 = 63 \pm 2^\circ C$ b) Katode K2, K34 i K39,  $T_2 = 73 \pm 2^\circ C$ c) Katode K43, K48 i K52,  $T_1 = 63 \pm 2^\circ C$ d) Katode K43, K48 i K52,  $T_2 = 73 \pm 2^\circ C$ 

Slika 99. Katodni talog dobijen elektrolitičkom rafinacijom anoda A2, A34, A39, A43, A48 i A52 pri različitim temperaturama (XII i XIII eksperimentalna serija)

Karakterističan fizički izgled katodnog taloga dobijenog rafinacijom anoda sa 10 % Ni (anode A1-A27 i anoda A65) je sunderasta, nehomogena struktura, talog je crne boje. Ovakav izgled taloga karakterističan je za proces elektrolitičkog odbakrivanja komercijalnog elektrolita i posledica je niske koncentracije jona bakra u radnom rastvoru [85]. Podaci iz tabele 16 potvrđuju da se koncentracija bakarnih jona tokom procesa smanjuje a to smanjenje je intezivnije kod anoda sa 10 % Ni. Katodni talog dobijen rafinacijom anoda A36, A45 i A54 (slika 95 c)) je homogenije strukture sa

manje bubuljica, dendrita i šupljina. Ovakva pojava objašnjava se nešto višom koncentracijom bakarnih jona u rastvoru, a na kraju testova elektrolize, koncentracija se kreće u granicama od 12 do 22 g/dm<sup>3</sup> (tabela 16). Izgled katodnog taloga dobijenog rafinacijom anoda sa 5 % Ni i niskim sadržajem Pb+Sn+Sb (oko 0,3%) (slika 96) potvrđuje da je pri višoj koncentraciji bakarnih jona struktura taloga homogenija. Ovi rezultati su istovremeno i potvrđuju rezultata dobijenih rafinacijom anode A54 za koju je karakteristično da pored 5 % Ni sadrži i oko 0,3 % Pb+Sn+Sb (hemijski sastav anoda prikazan je u tabeli 8).

Katodni talog dobijen rafinacijom anoda A34, A39, A43, A48 i A52 (slika 99) također je bolje strukture nego katodni talog dobijen rafinacijom anoda sa 10 % Ni iako se na površini katoda uočava precipitat soli nikla i jasno je uočljiv anodni mulj uključen u kristalnu strukturu.

Struktura katodnog taloga predstavljala je problem za uzimanje adekvatnog uzorka za hemijsku analizu (deo katodnog bakra bio je u metalnoj formi a deo u sunderastoj i praškastoj formi). Iz navedenih razloga, ICP-AES metodom, u hemijskoj laboratoriji IME instituta, analizirano je samo šest (6) uzoraka: katodni talog K2, K34, K39, K43, K48 i K52 dobijen rafinacijom korespondentnih anoda tokom XIII eksperimentalne serije.

Tabela 19. Sadržaj Ni, Sb, Sn, Pb, As i Fe u katodnom talogu dobijenom pri T<sub>2</sub> = 73±2°C

Katodni talog	Sadržaj, mg					
	Ni	Sb	Sn	Pb	As	Fe
K2	0,37	0,47	504	<5	1,08	<5
K34	<50	<20	<20	<5	<20	<5
K39	<50	90	<20	<5	64	<5
K43	<50	250	<20	<5	<20	<5
K48	<50	<20	<20	<5	27	<5
K52	<50	170	<20	<5	<20	<5

Rezultati ukazuju na činjenicu da je sadržaj Sn, Pb i Fe u svim uzorcima ispod granice osetljivosti korišćene hemijske metode. Povećani sadržaj Ni, As i Sb kod pojedinih uzoraka posledica je prisustva precipitata i mulja na površini katodnog bakra ili uključenja anodnog mulja i elektrolita u kristalnu strukturu taloga.



#### 4.2.7. Bilans materijala

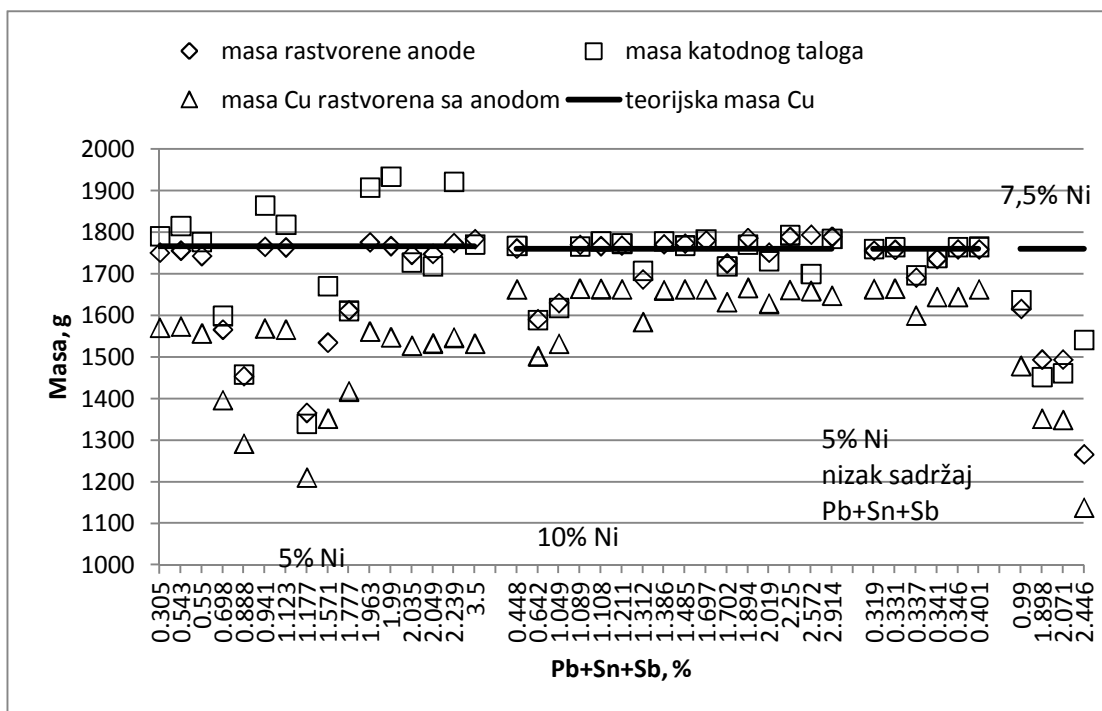
Na osnovu podataka o masi rastvorenih anoda (tabela 17) i sadržaju bakra u anodama (tabela 8) izračunate su vrednosti rastvorenog bakra tokom elektrolitičke rafinacija bakarnih anoda pri različitim temperaturama elektrolita.

Tabela 20. Masa rastvorenog bakra

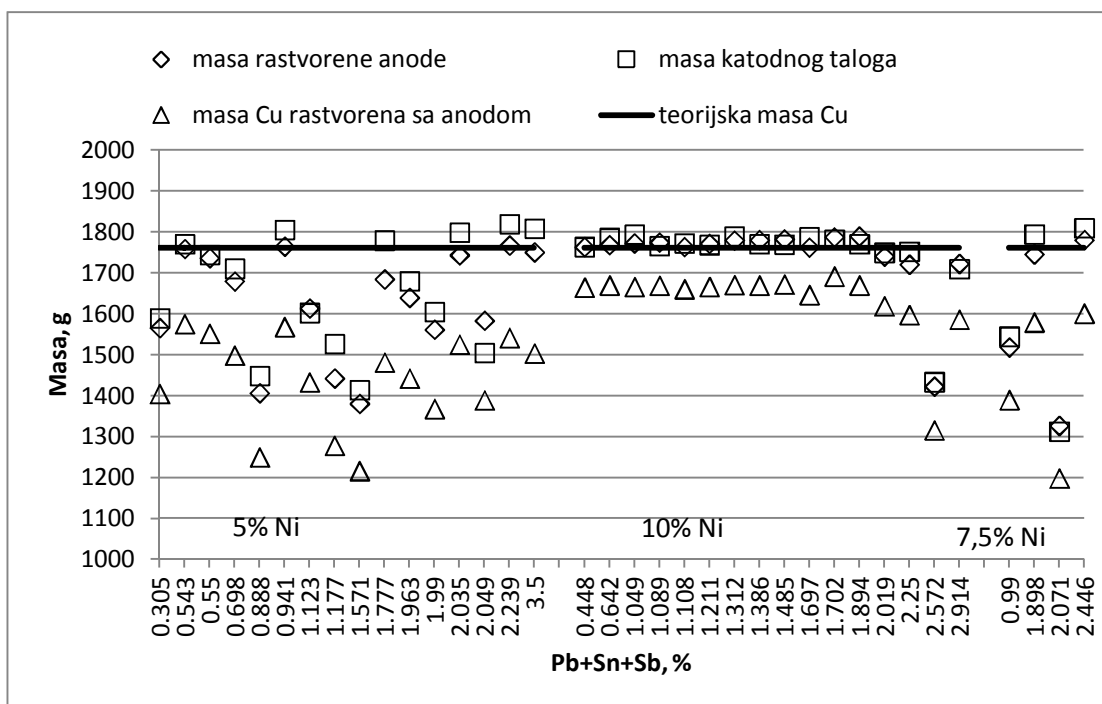
Anode sa 10% Ni	Masa rastvorenog Cu iz anode, g		Anode sa 5% Ni	Masa rastvorenog Cu iz anode, g	
	T1 = 63±2°C	T2 = 73±2°C		T1 = 63±2°C	T2 = 73±2°C
A1	1533,32	1503,25	A28	1659,84	1314,92
A2	1562,69	1441,34	A31	1648,59	1585,96
A3	1547,80	1540,82	A32	1663,63	1645,88
A5	1353,22	1215,78	A34	1667,45	1669,32
A7	1533,87	1388,29	A36	1665,80	1668,62
A9	1569,44	1567,67	A37	1662,02	1597,02
A10	1528,28	1524,78	A39	1661,60	1669,11
A13	1548,77	1367,44	A41	1584,86	1670,30
A14	1211,16	1277,61	A43	1663,83	1671,34
A17	1567,32	1432,34	A45	1503,01	1669,17
A18	1558,09	1550,94	A46	1629,36	1618,20
A19	1418,47	1480,91	A48	1664,75	1660,04
A23	1292,48	1248,95	A50	1532,81	1665,33
A26	1397,76	1497,67	A52	1663,92	1665,80
A27	1571,54	1403,81	A54	1663,33	1664,27
A65	1574,10	1574,99	A66	1633,31	1691,04
Anode sa 7,5% Ni	Masa rastvorenog Cu iz anode, g		Anode sa 5% Ni i niskim sadržajem Pb+Sn+Sb	Masa rastvorenog Cu iz anode, g	
	T1 = 63±2°C	T2 = 73±2°C		T1 = 63±2°C	T2 = 73±2°C
A55	1352,53	1578,70	A54 (a)	1663,90	
A56	1349,99	1197,38	A54 (b)	1600,97	
A57	1139,16	1600,40	A54 (c)	1665,77	
A58	1479,72	1389,12	A54 (d)	1664,58	
			A54 (e)	1645,46	
			A54 (f)	1645,25	

Masa rastvorene anode (tabela 17), masa odgovarajućeg katodnog taloga (tabela 18) i masa rastvorenog bakra iz iste anode (tabela 20), korišćene su za prikaz odnosa ovih

veličina i ukupne koncentracije nečistoća Pb+Sn+Sb za anode sa različitim sadržajem Ni, za različite temperature radnog rastvora (slike 100 i 101).



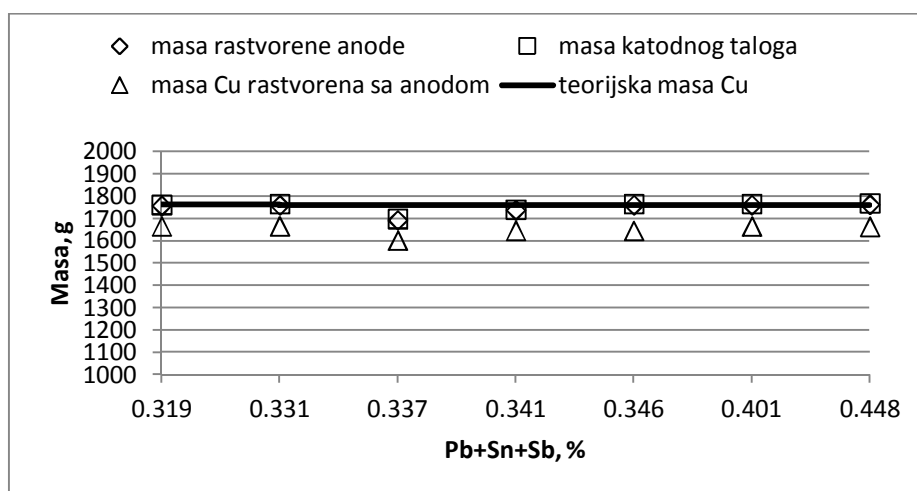
Slika 100. Odnos mase rastvorene anode, mase katodnog taloga i mase bakra rastvorenog iz anode i sadržaja Pb+Sn+Sb, za  $T1 = 63 \pm 2^\circ C$



Slika 101. Odnos mase rastvorene anode, mase katodnog taloga i mase bakra rastvorenog iz anode i sadržaja Pb+Sn+Sb, za  $T2 = 73 \pm 2^\circ C$

Masa katodnog taloga je veća od mase bakra koja se rastvorila iz svih ispitanih anoda (slike 100 i 101), a kod određenog broja anoda masa katodnog taloga je veća i od teorijske vrednosti mase Cu koja se može istaložiti pri istoj vrednosti jačine struje. Vrednosti za mase rastvorenih anoda kao i mase katodnog taloga su ujednačenije kod anoda sa 5 % Ni pri višoj temperaturi radnog rastvora, što potvrđuje da sadržaj Pb+Sn+Sb nema direktan uticaj na ponašanje anoda. Posmatrajući odnos mase rastvorene anode i mase dobijenog katodnog taloga (slike 100 i 101) vidi se da na ove vrednosti ukupan sadržaj Pb+Sn+Sb nema direktan uticaj, veća masa katodnog taloga dobijena je za gotovo sve zbirne vrednosti olova, kalaja i antimona.

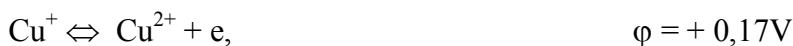
Rastvorljivost anoda sa 7,5 i 10 % Ni u većini slučajeva je manja nego kod anoda sa 5 % Ni što se i potvrđuje karakterističnim vrednostima promene napona na ćeliji tokom procesa (tabela 15). Sa slika 100 i 101 evidentno je i da je masa katodnog taloga kod pojedinih eksperimenata veća nego masa rastvorene anode što odgovara vrednostima dobijenim rafinacijom anoda sa 10% Ni. Ovakva pojava se objašnjava elektroekstrakcijom bakarnih jona iz rastvora što je i potvrđeno smanjenjem koncentracije bakarnih jona u rastvoru (tabela 17). Poređenjem rezultata dobijenih za set anoda sa 5% Ni i niskim sadržajem Pb+Sn+Sb (oko 0,3%) sa rezultatima za anodu A54 koja je bliskih hemijskih karakteristika, vidi se da su mase rastvorenih anoda gotovo identične sa masama katodnog taloga. Karakteristično i za ovu grupu anoda je da su mase katodnih taloga veće od masa koje realno mogu da se dobiju rastvaranjem anoda.



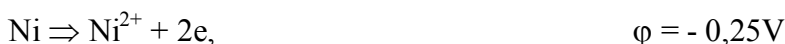
Slika 102. Odnos mase rastvorene anode, mase katodnog taloga i mase bakra rastvorenog iz anoda sa 5 % Ni i 0,3% Pb+Sn+Sb i anode A54, za  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$

Slike 100-102 potvrđuju rezultate dobijene analizom elektrolita a to je da se Cu i Ni rastvaraju tokom procesa elektrolize sa anoda, da se Cu taloži na katodnoj osnovi (tabela 18) a da joni Ni zaostaju u rastvoru (tabela 17). Rastvaranje Cu i Ni, kao glavnih komponenti anode, dešava se istovremeno, a sa druge strane, na katodi se taloži samo Cu.

Tokom procesa elektrohemijskog rastvaranja bakarne anode, nekoliko reakcija rastvaranja Cu iz anode i prelaza u elektrolit, odvija se pri sledećim vrednostima standardnih potencijala:



U isto vreme, rastvaranje Ni sa anode odvija se prema sledećoj reakciji:



Potencijal Ni je mnogo negativniji od potencijala Cu, pa Ni prelazi u rastvor tokom rastvaranja anode. Procenat prelaza Ni u katodu je veoma nizak zbog negativnog elektrodnog potencijala pa se Ni nagomilava u rastvoru u obliku sulfatne soli. Rastvorena so  $\text{NiSO}_4$ , učestvuje u transferu električne struje i formiranju neželjenih uslova za izdvajanje Cu jona, čime se smanjuje njegova koncentracija u okolini katodnih površina.

Prilikom prelaza Ni u rastvor, anodna površina se prekriva sa teško rastvorljivom naslagom mulja, koja izaziva pasivizaciju i neuniformno rastvaranje što je i potvrđeno rezultatima koji se odnose na promenu napona na ćeliji (slike 26-31). Opna spada sa površine anode i javlja se opasnost mehaničkog uključivanja u katodni talog i prelaska u anodni mulj. Katode koje se dobijaju u prisustvu elektrolita sa visokim sadržajem Ni imaju mnogo bubuljica i dendrita, što je i potvrđeno slikama anoda sa 7,5 i 10 % Ni (slike 95-99).

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovih istraživanja bio je da se iz otpadnog, sumporno kiselog rastvora iz komercijalne rafinacije bakra, koji sadrži povećane količine bakra, nikla i arsena, izdvoji katodni bakar, poveća koncentracija jona nikla i smanji koncentracija jona bakra i arsena u rastvoru.

- Dokazano je da je primenom bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava smanjena koncentracija jona bakra i arsena, a značajno povećana koncentracija niklovihi jona u rastvoru.

- Ispitivanjem rastvorljivosti bakarnih anoda sa povećanim sadržajem Ni, Pb, Sn i Sb, metodom anodne linearne promene potencijala, dokazano je da je kod svih anoda došlo do pojave pasivacije ali da se vrednosti gustine struje rastvaranja pri kojima dolazi do pasivacije, razlikuju. Ispitivanjem anoda sa istim sadržajem nikla (5; 7,5 ili 10 % Ni) utvrđeno je da anode sa većim sadržajem ukupnih nečistoća (Pb+Sn+Sb, %) u pasivnu oblast ulaze pri nižim vrednostima gustine struje rastvaranja. Najmanja gustina struje rastvaranja ( $220 \text{ mA/cm}^2$ ) karakteriše ponašanje anodnog bakra komercijalnog kvaliteta kod koga je sadržaj kiseonika 1200 ppm i koji prvi ulazi u pasivnu oblast. Sadržaj kiseonika je u gotovo svim bakarnim anodama manji od 100 ppm, a vrednosti (od najveće do najmanje) odgovaraju i redosledu sklonosti ka pasivaciji. Gustina struje rastvaranja bakarnih anoda nestandardnog hemijskog sastava, koja se kreće i do  $360 \text{ mA/cm}^2$ , veća je od gustine struje rastvaranja anodnog bakra komercijalnog kvaliteta čime je potvrđeno da je ove anode moguće elektrolitički rafinisati pri vrednostima gustine struje koje se koriste u komercijalnom procesu elektrolitičke rafinacije bakra.

- Rezultati dobijeni ispitivanjima elektrolitičke prerade otpadnog sumporno-kiselog rastvora sa visokim sadržajem Cu, Ni i As na opremi uvećanog laboratorijskog tipa predstavljaju realnu osnovu za proveru istih u poluindustrijskim i industrijskim uslovima.

- Testovi elektrolize rađeni su u uslovima konstantnog galvanostatskog pulsa ( $25 \text{ mA/cm}^2$ ), na dve različite temperature radnog rastvora ( $T_1=63\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $T_2=73\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ), u trajanju od 72 h, masa svake anode bila je oko 7 kg. Merenjem promene napona na ćeliji na svakih 10 s tokom 72 h trajanja pojedinačnog eksperimenta, utvrđeno je da se ni jedna anoda nije trajno pasivirala tokom procesa. Podaci za mase rastvorenih anoda su potvrdili da se sve anode rastvaraju tokom procesa elektrolitičke rafinacije.

- 
- Veći stepen rastvorljivosti anoda postignut je pri nižoj temperaturi radnog rastvora. Utvrđeno je i da je srednja vrednost mase rastvorenih anoda sa 10 % Ni manja nego kod anoda sa 5 % Ni (1683 g i 1747 g, respektivno), da su vrednosti mase rastvorenih anoda sa 5 % Ni ujednačene bez obzira na sadržaj ostalih nečistoća, da je kod anoda sa 10 % Ni ujednačenije rastvaranje postignuto kod anoda sa manjim sadržajem nečistoća.
  - Promena napona na ćeliji sa vremenom odvija se kroz nekoliko faza kojima se objašnjava ponašanje bakarnih anoda tokom elektrolitize. Karakteristične faze su: stabilna faza, oscilatorna faza, prva pasivacija anode, trajna pasivacija anode.
  - Na osnovu podataka koji definišu karakteristične faze promene napona, utvrđeno je: da se ni jedna anoda nije trajno pasivirala, da je kod određenog broja anoda došlo do pojave pasivacije ali da su anode nakon kraćeg vremena nastavile da se rastvaraju, da je stabilna faza registrovana kod svih anoda a oscilatorna faza kod većeg broja anoda. Izvedeni zaključci važe za testove izvedene na obe temperature radnog rastvora.
  - Rafinacijom anoda sa 5% Ni na obe radne temperature, pojava oscilatorne faze registrovana je kod 43,75 % anoda što je manje u poređenju sa anodama sa 10 % Ni. Najduži period trajanja stabilne faze od 67 h i 58 min registrovan je kod anode A45 sa 5,442 % Ni+Pb+Sn+Sb prilikom rafinacije na višoj temperaturi rastvora. I prilikom rafinacije anoda sa 7,5 % Ni, vreme trajanja stabilne faze bilo je duže kod eksperimenata rađenih pri višoj temperaturi rastvora.
  - Ispitivanjima je utvrđeno da do pojave pika pasivacije dolazi kod 75 % anoda sa 5 % Ni dok je kod anoda sa 10 % Ni ova pojava zabeležena kod samo dve anode (12,5 %). Posmatrano u odnosu na različite temperature elektrolita, manji broj anoda se pasivira na višim temperaturama. Rezultati merenja promene napona na ćeliji sa vremenom su pokazali da se na nižoj temperaturi pasivira 62,5 % anoda sa 5 % Ni, a 43,75 % na višoj temperaturi. Slično se ponašaju i anode sa 10 % Ni, pri čemu se 12,5 % od ukupnog broja anoda pasivira prilikom rafinacije na nižoj temperaturi a samo jedna anoda (6,25%) rafinacijom na višoj temperaturi. Bitna činjenica koja je utvrđena je da je kod svih anoda pasivacija trajala veoma kratko, od nekoliko minuta do četrdesetak minuta. Ekstremni slučaj pasivacije anode u trajanju od nepunih 9 h registrovan je kod anode A56 sa 7,5 % Ni, 1 % Sb, 1% Sn i 0,5 % Pb, na višoj radnoj temperaturi. Utvrđeno je da se sa povećanjem sadržaja Pb u anodi povećava i broj anoda kod kojih je registrovana pasivacija pri  $T_1=63 \pm 2^\circ\text{C}$ . Uticaj Pb na pasivizaciju anode kod testova pri višoj

temperaturi rastvora je minimalan za sadržaj Pb od 0,5 % (samo kod jedne anode je registrovana pojava pasivacije). Kod anoda sa 5 % Ni, pik pasivacije je registrovan kod svih anoda bez obzira na sadržaj Pb dok je kod anoda sa 10 % Ni, pasivacija registrovana kod testova kod kojih su korišćene anode sa sadržajem Pb od 1 %.

- Koncentracija bakarnih jona na kraju svakog eksperimenta bila je niža od polazne dok se koncentracija jona nikla u rastvoru povećala. Smanjenje koncentracije jona bakra u rastvoru posledica je odvijanja i procesa elektroekstrakcije bakra iz rastvora što se potvrđuje i masom katodnog taloga koja je veća od teorijske vrednosti mase rastvorenog bakra iz anode. Najveće smanjenje koncentracije jona bakra za anode sa 10 % Ni iznosilo je oko 97 %. Smanjenje koncentracije Cu jona manje je kod anoda sa 5 % Ni. Rezultati za anode sa 10 % Ni i 7,5 % Ni su bliski. Utvrđeno je da promena temperature elektrolita nema direktan uticaj na promenu koncentracije Cu u rastvoru.

- Promena koncentracije niklovihi jona najveća je prilikom rafinacije anoda sa 10 % Ni. Na kraju prvih 24 h postignuto je povećanje koncentracije u vrednosti od 48,2 %, za 48 h povećanje je oko 100 %, a na kraju procesa prosečno povećanje je oko 150 %. Povećanje koncentracije jona Ni smanjuje se sa smanjenjem sadržaja Ni u anodama, a na nižoj temperaturi povećanje koncentracije je za oko 10 % veće od vrednosti dobijenih pri  $T_2 = 73 \pm 2^\circ\text{C}$ .

- Rafinacijom svake anode, koncentracija jona Sn povećana je u odnosu na polaznu vrednost. Najveća promena koncentracije uočava se u prvih 24 h procesa nakon čega koncentracija varira od anode do anode. Elektrolitičkom rafinacijom anoda A2, A39 i A48 koje sadrže 1 % Sn, koncentracija u rastvoru je 10 puta više povećana u odnosu na koncentraciju jona kalaja nakon rafinacije anoda A34, A43 i A52 kod kojih je sadržaj Sn 0,1%.

- Koncentracija jona As na kraju svakog eksperimenta smanjena je u odnosu na polaznu vrednost. Molarni odnos As/Sb bio je manji od 2 za sve ispitane anode i kretao se u opsegu od 0,034 do 0,34 što upućuje na zaključak da su postojali realni uslovi za formiranje lebdećeg mulja čime bi se As preveo u nerastvorne forme. Najniže vrednosti koncentracije As, u granicama od 0,2 do 1,4 g/dm<sup>3</sup>, za koje je koncentracija jona Cu bila ispod 8 g/dm<sup>3</sup>, registrovane su kod anoda sa 1 % Sb i 1 % Sn koje su rafinisane na nižoj temperaturi rastvora.

- 
- Koncentracija jona antimona se povećava u prvih 24 h procesa a posle ovog vremena koncentracija je promenljiva, u nekim slučajevima raste a u nekim se smanjuje.
  - Veći procenat anodnog mulja dobijen je rafinacijom anoda na nižoj temperaturi. Od 36 ispitanih anoda, masa anodnog mulja je u 66,7 % veća kod anoda rafinisanih pri nižoj temperaturi. Maksimalna vrednost od 12,67 % anodnog mulja dobijena je rafinacijom anode A56 sa 2,07 % Pb+Sn+Sb na  $T_1 = 63 \pm 2^\circ\text{C}$ , a minimalna vrednost od 0,58 %, rafinacijom anode A27 sa 0,3 % Pb+Sn+Sb pri istoj vrednosti temperature rastvora. Procenat prelaza bakra i nikla u anodni mulj raste sa povećanjem sadržaja Pb+Sn+Sb u anodi i ovo važi za sve anode.
  - Mase katodnih taloga dobijenih rafinacijom anoda sa 10 % Ni u 68,75 % su veće kada je rafinacija rađena u rastvoru niže temperature. Rafinacijom anoda sa 5 % Ni, na različitim temperaturama, dobijeni su katodni talozi čije su mase bile sličnih vrednosti. Odnos mase katodnog taloga i teorijske vrednosti mase bakra za anode sa 5 % Ni, blizak je jedinici.
  - Za sve anode i obe radne temperature, masa katodnog taloga je veća od mase bakra koja se rastvorila iz anode, a kod određenog broja anoda masa katodnog taloga je veća i od teorijske vrednosti mase Cu koja se može istaložiti u galvanostatskim uslovima za vrednost jačine struje od 20,62 A i vreme trajanja procesa od 72 h.
  - Masa katodnog taloga dobijenog rafinacijom anoda sa 10 % Ni je kod jednog broja anoda veća od mase rastvorenih anoda. Ovakva pojava se objašnjava elektroekstrakcijom bakarnih jona iz rastvora što je i potvrđeno smanjenjem koncentracije bakarnih jona u rastvoru. Fizički izgled katodnog taloga potvrđuje da je katoda delom kompaktna a delom sunderaste strukture.
  - Morfologija katodne površine je različita za anode različitog hemijskog sastava i posledica je koncentracije jona bakra u rastvoru. Katodni talozi su mnogo lošije strukture što je koncentracija jona Cu u rastvoru niža (anode: A2, A3, A9, A65, A56-A58). Karakterističan izgled katodnog taloga dobijenog rafinacijom anoda sa 10 % Ni (anode A1-A27 i anoda A65) je nehomogena, sunderasta struktura, talog je crne boje.
  - Katodni talog dobijen rafinacijom anoda sa 5 % Ni je sa manje bubuljica, dendrita i šupljina, homogenije strukture. Prisustvo soli nikla i anodnog mulja jasno je vidljivo i na katodnim talozima dobijenim rafinacijom anoda sa 5 % Ni, ali u mnogo manjoj meri nego kod anoda sa 10 % Ni.



- Hemijska analiza katodnog taloga dobijenog rafinacijom anode A2 sa 10 % Ni pokazala je da je sadržaj Ni, Sb, Sn i As u ovoj katodi visok dok je sadržaj Pb ispod granice osetljivosti korišćene metode. Analiza katodnog taloga dobijenog rafinacijom anoda sa 5 % Ni, pokazala je da je sadržaj Ni i Pb kod svih uzoraka bio ispod granice osetljivosti korišćene metode dok je sadržaj As i Sb kod jednog broja uzoraka i dalje bio visok.
- Postignutim rezultatima utvrđeno je da je moguće smanjiti koncentraciju bakarnih i arsenovih jona i povećati koncentraciju niklovih jona u radnom rastvoru primenom elektrolitičkog tretmana. Otpadni rastvor je generisan u pogonima komercijalnog procesa elektrolize bakra, a za tretman su korišćene bakarne anode nestandardnog hemijskog sastava.
- Nastavak istraživanja biće usmeren na definisanje tehnoloških parametara za dobijanje katodnog taloga komercijalnog kvaliteta, tehnološkog postupka za izdvajanje korisnih komponenti iz anodnog mulja i izdvajanje nikla iz radnog rastvora.

---

**LITERATURA**

- [1] <http://www.eurocopper.org/copper/copper-usage.html>
- [2] <http://science.yourdictionary.com/articles/some-interesting-facts-about-copper.html>
- [3] F. Habasi, Copper. History & Metallurgy, (2009), Quebec City, Published by Metallurgie Extractive Quebec, 410.
- [4] <http://www.copper.org/environment/uk>
- [5] M.Moats, T.Robinson, W.Davenport, G.Karcas, S.Demetrio, "*Electrolytic Copper Refining 2007 World Tankhouse Operating Data*", In Copper-Cobre 2007 International Conference – Vol.V (Eds. G.E.Houlachi, J.D.Edwards and T.G.Robinson) (2007) 195-242.
- [6] E.Hoffman, "*The Purification of Copper Refinery electrolyte*", Journal of Metals/JOM, 56 (2004) 30-34.
- [7] Wang, X.W., Chen, Q.Y., Yin, Z.L., Wang, M.Y., Xiao, B.R., Zhang, F., "*Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining*", Hydrometallurgy 105 (2011a.) 355–358.
- [8] Konstantin Popov, Stojan Đokić, Branimir Grgur, Fundamental Aspects of Electrometallurgy (2002): Chapter 7:Electrorefining, January 01, (2002) <http://www.findtoyou.co.id/freepdf/download/Typc666D/chapterelectrorefining.ml>
- [9] ECI (2011) Personal communication. Secretariat of the European Copper Institute (2011) Brussels, Belgium (<http://www.eurocopper.org/copper/>)
- [10] T. T. Chen, J.E. Dutrizac, "*The mineralogy of copper electrorefining*", JOM (1990) 39–44.
- [11] T. T. Chen, J. E. Dutrizac, "*Mineralogical characterization of a copper anode and anode slimes from La Caridad Copper Refinery of Mexicana da Cobra*", Metall. and Mater. Trans. B 36B (2005) 229-240.
- [12] C. Wenzl, A. Filzweiser, H. Antrekowitsch, "*Review of anode casting-Part I: Chemical anode Quality*", Erzmetall, Vol.60, No.2 (2007) 77-83.
- [13] O.Forsen and K.Lilius, "*Solidification and Electrolysis of Copper Anodes Containing Nickel, Arsenic, Antimony and Bismuth*", The Electrorefining and Wining of Copper, A publication of the metallurgical Society (1987) 47-69.

- 
- [14] J.E. Dutrizac and T.T. Chen, "*The Control of Antimony and Bismuth in Copper Electrolytes by Lead Additions to the Anodes*", Copper 2003-Cobre 2003, Vol. V, Copper Electrorefining and Electrowinning, eds., J.E. Dutrizac and C.G. Clement, The Metallurgical Society of CIM, Montreal, Canada (2003) 249-272.
- [15] Z. Mubarok, H. Antrekowitsch, G. Mori, "*Problems in the Electrolysis of Copper Anodes with High Contents of Nickel, Antimony, Tin and Lead*", Cu 2007– volume V, Copper Electrorefining and Electrowinning (2007) 59-76.
- [16] Pletcher, Derek, *Industrial Electrochemistry*, Publisher: London; New York: Chapman and Hall, 1984, ©1982, 204
- [17] Zečević S., Gojković S., Nikolić B., "*Electrochemical Engineering (In Serbian)*", Belgrade: Faculty of Technology and Metallurgy, (2001).
- [18] [http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06631/5-b\\_copper.pdf](http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06631/5-b_copper.pdf)
- [19] S. Srinivasan, T. Bommaraju, *Fuell Cells, From Fundamentals to Application, Chapter 3: Electrochemical Technologies and Application*, (2006) 93-186.
- [20] <http://www.scribd.com/doc/58594356/Electrorefining-of-Copper>
- [21] Z. Mubarok, I. Filzwieser, P. Paschen, "*35-Electrochemical and Metallographic Characterization of Inhibitor Variation in Copper Refining Electrolysis*", Proceedings of EMC 2005, [www.mettop.com/info/papers\\_publications/index.htm](http://www.mettop.com/info/papers_publications/index.htm)
- [22] M. Schlesinger, M. King, K. Sole, W. Davenport, *Extractive Metallurgy of Copper, V<sup>th</sup> Edition*, Elsevier, 2011.
- [23] Z. Zheng: *Fundamental Studies of the Anodic Behaviour of Thiourea in Copper Electrorefining*, Doctoral Thesis, March 2001, The University of British Columbia
- [24] T. Subbaiah, S.C. Das, "*Physico-chemical properties of copper electrolytes*", Metallurgical Transactions B, Vol. 20B (1989) 375-379.
- [25] M. J. Nicol, *Electrowinning and electrorefining of metals. Short Course*. Perth, (2006) Australia: Murdoch University
- [26] E. Matisson and J.O.M. Bockris, *Galvanostatic Studies of the Kinetics of Deposition and Dissolution in the Copper – Copper Sulfate System*, Trans. Faraday Soc., 55 (1959) 1586-1601.
- [27] U. Bertocci, D. Turner, *Copper, Chapter II-6*, C.A. Hampel, Editor, Reinhold Publication Corp., New York, (1980) 383-49.

- 
- [28] J.Newman, *Electrochemical Systems*, 2<sup>nd</sup> edition, Prentice hall Englewood Cliffs, New Jersey, (1991).
- [29] J.H.Schloen and W.G.Davenport, "*Copper Electrefining – World Tankhouse operating Data, Simulating Industrial Conditions*", Copper 95/Cobre 95, Vol.III electrorefining and Hydrometallurgy of Copper, W.C.Copper, D.B.Dreisinger, J.E.Dutrizac, H.Hein and G.Ugarte, editors. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal (1995) 3-25.
- [30] J.O.M.Bockris and M.Enyo, *Mechanism of Electrodeposition and Dissolution Processes of Copper in Aqueous Solutions*, Trans. Faraday Soc., Vol.58 (1962) 1187-1202.
- [31] V.Bajmakov, A.Žurin, *Elektroliza u hidrometalurgiji*, Metallurgija, Moskva, (1977).
- [32] L.Mirkova, St.Rashkov, "*Anodic behaviour of copper during electrorefining using rotation ring-disc electrode*", Journal of Applied Electrochemistry, Vol 24, no.5 (1994) 420-425.
- [33] S.Abe, B.Burrows and V.A.Ettel, "*Anode Passivation in Copper Refining*", Canadian Metallurgical Quarterly, 1980, vol.19, 289 -296
- [34] M.Palaniappa, M.Jayalakshmi, P.M.Prasad, K.Balasubramanin, "*Chronopotentiometric studies on the passivation of industrial copper anode at varying current densities and electrolyte concentrations*", Int.J.electrochem.Sci., 3 (2008) 452-461.
- [35] J.P. Demaerel, "*The electrorefining and winning of copper*", The Met. Soc. Inc., New York (1987) 211.
- [36] M.L.Free, "*The fundamentals of electrometallurgy in aqueous media*", Journal of Metals/JOM, vol. 59, nr. 5 (2007) 28-33
- [37] T. Robinson, J.Quinn, W.G.Davenport, G.Karcas, *Electrolytic Copper Refining – 2003 World Tankhouse Operating Data, Proc. of Copper 2003 – Cobre 2003, Vol.5 Copper Electrefining and Electrowinning*, The Metallurgical Society of CIM, Montral Canada (2003) 3-66.
- [38] T.T Chen and J.E.Dutrizac, "*A Mineralogical Study of the Department of Impurities during the electrorefining of Secondary Copper anodes*", Proceedings

- of Copper 99 – Cobre 99, Vol.III: Electrorefining and Electrowining of Copper, The Mineral, Metals & Materials Society (1999) 437 – 460.
- [39] V.T. Isakov, *Elektroliz medi*, Metturgia, 2<sup>nd</sup> edition, Moskva, 1970.
- [40] F.Noguchi, T.Nakamura, Y.Ueda, "*Behaviour of Anode Impurities in Copper Electrorefining*", Proceedings of Copper91–Cobre 91 International Symposium, Vol. 3: Hydrometallurgy and Electrometallurgy of W.C.Copper, D.B.Dreisinger, J.E.Dutrizac and H.Hein, editors, Pergamon Press, New York (1991) 391-404.
- [41] Chen, T.T., Dutrizac, J.E., "*A Mineralogical overview of the behavior of nickel during copper electrorefining*", Metallurgical Transactions B, 21 (2) (1990) 229-238.
- [42] Anzinger A., Wallner J., Wobking H., "*Über die Bedeutung des Elementes Nickel für die Kupferraffinationselektrolyse einer Sekundärhütte*", Berg und Huttenmannische Monatshefte, 143 (1998) 82-85.
- [43] Antrekowitsch H. at all, "*Einfluss der Struktur und elementverteilung auf des auflösungsverhalten von kupferanoden*", ERZMETALL 52 (1999) 337-345.
- [44] S.Abe, Y.Takasawa, "*Prevention of Floating Slimes Precipitation in Copper Electrorefining*", The electrorefining and Winning of Copper. A publication of the Metallurgical Society, (1987) 87-98.
- [45] J.B.Hiskey and S.C.Campin, "*Morphological and XRD Characterization of Kupferglimmer in Copper anode Slimes*", Proceedings of Copper 2003 – Cobre 2003 international Conference, Vol. V: Electrorefining and Electrowining of Copper, 309-324.
- [46] M.S.Moats and J.B.Hiskey, "*Post-passivation reactions occurring at the anode during copper electrorefining*", Proc. of Copper 99-Cobre 99 International Conference, vol. III: Electrorefining and Electrowinning of Copper, 1999, 405-424.
- [47] O.Jarvinen and H.Virtanen, "*A New Hydrometallurgical Process for treating copper Anode Slimes*", Proceedings of Copper - Cobre 2003 international Conference, Vol.V: Electrorefining and Electrowining of Copper, 221-232
- [48] I.Juhasz, I.Constantin, V.Hotea, E.Pop, M.Podariu, "*Researches on the Electrolyte Purification and the Useful Elements Recovery in the Copper Electrolytic Refining Process*", Revue Roumaine de Chimie, 53 (5) (2008) 369-377

- 
- [49] S.Beauchemin, T.T.Chen, J.E.Dutrizac, "*Behaviour of Antimony and Bismuth in Copper Electrowinning Circuit*", Canadian Metallurgical Quarterly, 47 (1) (2008) 09-26.
- [50] Chen, T.T., Dutrizac, J.E., "*A Mineralogical Study of the Effect of the Lead Content of Copper Anodes on the Dissolution of Arsenic, Antimony and Bismuth during Copper Electrowinning*", Canadian Metallurgical Quarterly, 42 (4) (2003) 421-432
- [51] M.Buzatu, P.Moldovan, D.Bojin, M.Bufu, I.Juhasz, E.Pop, "*Characterization of the Products and By-products Obtained in the Electrolytic Refining of Copper Using Scraps*", Revista de Chimie, 59 , no.6 (2008) 664-668.
- [52] Suarez DF. and Olson F.A: "*Nodulation in Copper Cathodes by electrowinning Addition Agents Thiourea, Glue and Chloride Ions*", The Electrowinning and Winning of Copper, edited by J.E.Hoffmann et. all, The Metallurgical Society (1987) 145-170.
- [53] Tarallo A. and Heerman L.: "*Influence of thiourea on the Nucleation of Copper on Polycrystalline Platinum*", Journal of Applied electrochemistry 29 (1999) 585-591.
- [54] D.Schab, K.Hein, "*Problems of the anodic and cathodic mass transfer in copper refining electrolysis with increased current density*", Canadian Metallurgical Quarterly 31 (1992) 173-179.
- [55] Michael S. Moats, J. Brent Hiskey, Dale W. Collins, "*The effect of copper, acid, and temperature on the diffusion coefficient of cupric ions in simulated electrowinning electrolytes*", Hydrometallurgy 56 (2000) 255–268.
- [56] Z.Ling, Y.H.Gu, T.Y.Fahidy, "*Effect of operating Conditions on Anode passivation in the Electrowinning of Copper*", Journal of Applied Electrochemistry 24 (1994) 1109-1115.
- [57] G.Jarjoura, M.Muinonen, G.J.Kipouros, "*Physicochemical properties of nickel copper sulfate solutions*", Canadian Metallurgical Quarterly 42 (2003) 281-288.
- [58] Chen, T. T., & Dutrizac, J. E., "*A Mineralogical Study of Anode Passivation in Copper Electrowinning*", In W. C. Cooper, D. J. Kemp, G. E. Lagos & K. G. Tan (Eds.), Copper 91-Cobre 91, Vol. III:Hydrometallurgy and electrometallurgy, New York: Pergamon Press (1991) 369-389.

- 
- [59] Moats, M. S., & Hiskey, J. B., "*How Anodes Passivate in Copper Electrowinning*", In *Copper 2010*, Vol. 4: Electrowinning and-refining (2010) 1463-1482.
- [60] M. S. Moats and J. B. Hiskey, "*The Role of Electrolyte Additives on Passivation Behaviour during Copper Electrowinning*", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol 39, No 3, (2000) 297-306.
- [61] Wang, X.W., Chen, Q.Y., Yin, Z.L., Wang, M.Y., Tang, F., "*The role of arsenic in the homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte*", *Hydrometallurgy* 108 (2011b.) 199–204.
- [62] Navarro, P., Alguacil, F.J., "*Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrowinning solution onto activated carbon*", *Hydrometallurgy* 66 (2002) 101–105.
- [63] Navarro, P., Simpson, J., Alguacil, F.J., "*Removal of antimony (III) from copper in sulphuric acid solutions by solvent extraction with LIX 1104SM*", *Hydrometallurgy* 53 (1999) 121–131.
- [64] Hyvarinen, O.V.J., Process for selective removal of bismuth and antimony from an electrolyte, especially in electrolytic refining of copper, 1979, U.S. Patent: 4157946.
- [65] Riveros, P.A., "*The removal of antimony from copper electrolytes using aminophosphonic resins: improving the elution of pentavalent antimony*", *Hydrometallurgy* 105 (2010) 110–114.
- [66] Schuize, R., Process for preventing supersaturation of electrolytes with arsenic, antimony and bismuth, 1972, U.S. Patent No 3,696,012.
- [67] Wang, X.W., Chen, Q.Y., Yin, Z.L., Zhang, P.M., Long, Z.P., Su, Z.F., "*Removal of impurities from copper electrolyte with adsorbent containing antimony*", *Hydrometallurgy* 69 (2003) 39–44.
- [68] T.F. Krusmark, S.K. Young and J.L. Faro, "*Impact of Anode Chemistry on High Current Density Operation at Magma Copper's Electrolytic Refinery*", *Copper'95-Cobre'95*, Vol. III, Electrowinning and Hydrometallurgy of Copper, The Metallurgical Society of CIM, Montreal, Canada (1995) 189-206.

- 
- [69] R.G. Bautista, V.A. Ettl, V. Kudryk and R.J. Wesely, "Processes for Removing Impurities from Electrolyte", The Electrorefining and Winning of Copper, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, U.S.A., (1987) 99-116.
- [70] H.E. Tallert and M.G. King, "Twenty Years of Ongoing Improvement at the Amarillo Copper Refinery", Copper'95- Cobre'95, Vol. III, Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper, The Metallurgical Society of CIM, Montreal, Canada, (1995) 81-91.
- [71] D.B. Dreisinger and B.J.Y. Scholey, "Ion Exchange Removal of Antimony and Bismuth from Copper Refinery Electrolytes", Copper'95-Cobre'95, Vol. III, Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper, The Metallurgical Society of CIM, Montreal, Canada, (1995) 305-314.
- [72] Shijie Wang, "Impurity Control and Removal in Copper Tankhouse operations", Journal of Metals/JOM, 56 (2004) 34-37.
- [73] B.P. Kamath, A.K. Mitra, S. Radhakrishnan and K.P. Shetty, "Electrolyte Impurities Control at the Chinchpada Refinery of Sterlite Industries (India) Limited", Copper 2003-Cobre 2003, Vol. V, Copper Electrorefining and Electrowinning, The Metallurgical Society of CIM, Montreal, Canada, (2003) 137-150.
- [74] V. Baltazar, P.L. Claessens and J. Thiriar, "Effect of Arsenic and Antimony in Copper Electrorefining", The Electrorefining and Winning of Copper, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, (1987) 211-222.
- [75] J.E.Dutrizac, T.T.Chen, S.Beauchemin, "The Behaviour of Bismuth and Antimony in the Electrorefining of Copper", First Meeting on Minor Elements Contaminants in Copper Metallurgy (2007) Chile, 21-36.
- [76] Zoski Cynthia G., *Handbook of Electrochemistry* (2007.) Elsevier Science.
- [77] Bard Allen J., Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2000.) (2 ed.). Wiley.
- [78] C.Moller, M.Bayanmunkh, B.Friedrich, "Influence of As, Sb, Bi and O on Copper Anode Behaviour – Part I: Passivation Characteristics", ERZMETALL 61 (2008) 357-367.



- 
- [79] M.Bounoughaz, M.Manzini and G.Ghali, "*Behaviour of Copper Anode Containing Oxygen, Silver and Selenium Impurities during Electrorefining*", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.34, No.1. (1996) 21-26.
- [80] F.Noguchi et.al., "*Behaviour of Anode Impurities in Copper Electrorefining-Effect of Arsenic and Oxygen in Anode*", Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan, 104, (1197), (1987) 805-811.
- [81] V.D.Jović, R.M.Zejnilović, A.R.Despić, J.S.Stevanović, "*Characterization of Electrochemically Formed Thin Layers of Binary Alloys by Anodic Linear Sweep Voltammetry*", J.Appl.Electrochem. 18 (1988) 511-517
- [82] R.Marković, B.Friedrih, J.Stajić–Trošić, B.Jordović, B.Jugović, M.Gvozdenović, J. Stevanović, "*Behaviour of non-standard composition copper bearing anodes from the copper refining process*", Journal of Hazardous Materials, 182 (1-3) (2010) 55–63.
- [83] M.Moats, J.Hiskey, *The Effect of Electrolyte Composition on Passivation of Commercial Copper Electrorefining Anodes*, Cu 2007 – volume V, Copper Electrorefining and Electrowining (2007) 47-58.
- [84] X.Cheng and J.B.Hiskey, *Fundamental studies of copper anode passivation during the electrorefining, I-Development of techniques*, Metallurgical Transaction B, vol. 27B (1996) 393-398.
- [85] R.Marković, J.Stevanović, M.Gvozdenović, B.Jugović, A.Grujić, D.Nedeljković, J.Stajić-Trošić: "*Treatment of Waste Copper Electrolytes Using Insoluble and Soluble Anodes*", Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 7357 – 7370.

## BIOGRAFIJA

Radmila T. Marković (devojačko Lozanče) rođena je 27. 08. 1961. godine u Bitolju. Osnovnu i srednju školu završila je u Boru. Osnovne studije upisala je 1980. god. na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer hemijsko inženjerstvo, gde je i diplomirala 1986. god. sa prosečnom ocenom 8,34 i ocenom 10 na diplomskom radu.

Magistarsku tezu pod nazivom "Sinteza i fizičko mehaničke karakteristike Cu–oksidnih slojeva pri dobijanju superprovodnih materijala sistema Y-Ba-Cu-O" odbranila je 24.04.2001. god. na Tehnološko-metalurškom fakultetu i time stekla zvanje magistra tehničkih nauka.

U Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, radi od 10.11.1986. godine, na poslovima istraživanja, razvoja i primene novih tehnologija u procesima: elektrolitičke rafinacije metala iz primarnih i sekundarnih sirovina, dobijanja bakarnog praha i metala povećanog stepena čistoće, tretmana čvrstih i tečnih otpadnih materijala, u oblasti razvoja hidrometalurških procesa, na poslovima projektovanja u oblasti neorganske tehnologije i zaštite životne sredine.

Veći deo eksperimentalnih istraživanja u okviru ove doktorske disertacije, realizovala je u institutu IME – Process Metallurgy and Metal Recycling Department and Chair of RWTH u Aachenu, Nemačka, gde je bila angažovana u periodu oktobar 2006-april 2007.god.

Kao istraživač je učestvovala u realizaciji 3 projekta finansiranih od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije i to: 1. Hidrometalurški tretman anodnog mulja u cilju dobijanja plemenitih metala (ciklus 2005-2008); 2. Razvoj i primena mehano-hemijskih postupaka za valorizaciju mineralnog otpada (ciklus 2008-2010) i 3. Integralni tretman rudničkih voda i vanbilansnih delova ležišta ruda bakra u rudnicima bakra Bor (ciklus 2008-2010). Trenutno je angažovana na dva projekta koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (ciklus 2011-2014) i to: 1. Uticaj rudarskog otpada iz RTB-a Bor na zagađenje vodotokova sa predlogom mera i postupaka za smanjenje štetnog dejstva na životnu sredinu i 2. Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda.

U periodu 2004-2006. god., bila je angažovana na projektu iz grupe OP6 projekata koji su dobili finansiranje: Integrated treatment of industrial wastes towards prevention of regional water resources contamination (INTREAT).

U okviru IPA programa prekogranične saradnje, Bulgaria – Serbia IPA Cross-border Programme CCI Br. 2007CB16IPO006 (2011-2012) bila je angažovana kao ekspert na projektu: Selenium as an essential natural microelement for the human health protection - SENMHP.

Učestvovala je u izradi velikog broja studija i projekata kako za domaće tako i za inostrane klijente. Od projekata rađenih za inostrane klijente najznačajniji su Projekti za dobijanje katodnog bakra iz sekundarnih sirovina na osnovu kojih je izgrađeno postrojenje u Iraku.

Stručni ispit iz oblasti projektovanja tehnoloških procesa položila je 2002. god., a od 2004. god. poseduje licencu odgovornog projektanta tehnoloških procesa. Objavila je 6 radova u časopisima sa SCI liste, 4 poglavlja u monografijama međunarodnog značaja, 5 radova u vodećim časopisima nacionalnog značaja, 6 radova u časopisima nacionalnog značaja, 14 radova u nacionalnim časopisima. Ima 50 saopštenja na konferencijama međunarodnog značaja, 4 saopštenja na konferencijama nacionalnog značaja, 10 tehničkih rešenja, 10 citata u SCOPUS bazi podataka.

---

**RADOVI PROISTEKLI IZ REZULTATA DOKTORSKE DISERTACIJE****1. MONOGRAFIJA STUDIJA/POGLAVLJE U KNJIZI M12 ILI  
RAD U TEMATSKOM ZBORNIKU MEĐUNARODNOG  
ZNAČAJA****M14**

- 
- 1.1.** J. Stevanović, **R. Marković**, B. Friedrich, M. Gvozdenović, S. Šerbula, “*Treatment of the Waste Sulphur Acidic Solutions Obtained in the Conventional Electrolytic Copper Refining Process using the Soluble Anodes- (Part A)*“, Advances in Materials Science Research. Volume 11, Edited by Maryann C. Wythers, New York, Nova Science Publishers US, Part A: Chapter 6, (ISBN: 978-1-61470-594-9), (2012-April) 345-364.
- 1.2.** J. Stevanović, **R. Marković**, B. Jugović, Lj. Avramović, S. Šerbula, S. Pašalić, “*Treatment of the Waste Sulfur Acid Solution Obtained in the Standard Process of Copper Electrolysis using the Insoluble Anodes – (Part B)* “ Advances in Materials Science Research. Volume 11, Edited by Maryann C. Wythers, New York, Nova Science Publishers US, Part B: Chapter 7, (ISBN: 978-1-61470-594-9), (2012-April) 365-384.

**2. RAD U VODEĆEM MEĐUNARODNOM ČASOPISU****M21**

- 
- 2.1.** **R. Marković**, B. Friedrich, J. Stajić–Trošić, B. Jordović, B. Jugović, M. Gvozdenović, J. Stevanović, “*Behaviour of non-standard composition copper bearing anodes from the copper refining process*“, Journal of Hazardous Materials (ISSN: 0304-3894) 182 (1-3): (2010) 55–63 (IF=4.144, 2009).
- 2.2.** **R. Marković**, J. Stevanović, Lj. Avramović, D. Nedeljković, J. Stajić–Trošić, B. Jugović, M. Gvozdenović, “*Copper-Sulphate Pentahydrate as a Product of the Waste Sulfuric Acid Solution Treatment*”, Metallurgical and Materials Transactions B (ISSN: 1073-5615), Vol. 43B, Dec. 2012, pp. 1388—1392, doi: 10.1007/s11663-

---

012-9721-8,(IF=0.903, 2011).

**3. RAD U ISTAKNUTOM MEĐUNARODNOM ČASOPISU M22**

---

- 3.1. Radmila Marković, Jasmina Stevanović, Milica Gvozdenović, Branimir Jugović, Aleksandar Grujić, Dragutin Nedeljković, Jasna Stajić-Trošić:** *''Treatment of Waste Copper Electrolytes Using Insoluble and Soluble Anodes''*, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 7357 - 7370 (IF=3,729, 2011)

**4. SAOPŠTENJE SA MEĐUNARODNOG SKUPA ŠTAMPANO U CELINI M33**

---

- 4.1. R.Marković, B.Friedrich, J.Stevanović, B.Jegdić:** *Electrochemical behaviour of copper with non-standard impurities content*, ISIRR 2009 - 10<sup>th</sup> International Symposium "Interdisciplinary Regional Research", 23-24. April, 2009, Hunedoara, 47-50 (ISBN: 1584-2665)
- 4.2. R.Marković, B.Friedrich, J.Stevanović, J.Stajić-Trošić, B.Jordović:** *Electrolyte chemical composition changing during the electrolytic refinement of copper bearing anode*, 41<sup>st</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, 4-6 October 2009 Kladovo, Serbia, 533-538 (ISBN: 978-86-7827-033-8)
- 4.3. J.Stevanović, R.Marković, B. Friedrich, J.Stajić-Trošić, B.Jordović,** *Study of copper bearing alloys corrosion characteristics*, 13<sup>th</sup> International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2009, Hammamet, Tunisia, 16-21 October 2009 , 157-159 (ISBN:1840-4944)
- 4.4. R.Marković, B.Friedrich, J.Stevanović, R.Jonović, LJ.Avramović, S.Šerbula, P.Vukotić,** *Cell Voltage Changes During the Electrefining of Copper Anodes With Non-Standard Composition*, 42<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, 63-65, 2010 (ISBN:978-86-80987-79-8)
- 4.5. R. Marković, B. Jugović, M. Gvozdenović, J. Stevanović, Z.Stevanović, M.Bugarin,** *The use of anodic linear sweep*

- voltammetry analysis (ALSV) for characterization the copper anodes used for sulphur acidic waste solution treatment*, 38<sup>th</sup> International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, May 23 – 27, 2011, 968-971, (ISBN 978-80-227-3503-2)
- 4.6. R. Marković, B. Jugović, M. Gvozdenović, J. Stevanović, Z. Stevanović, M. Bugarin**, *Analyzing the corrosion characteristics of anodes used for the sulphur acidic waste water treatment*, 38<sup>th</sup> International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, May 23 – 27, 2011, 972-975, (ISBN 978-80-227-3503-2)
- 4.7. Marković, R., Stevanović, J., Gvozdenović, M., Jugović, B., Jonović, R.**: *Decopperization process of waste solutions from conventional copper electrolysis*, Editor: Markoš, J., In Proceedings of the 39th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, 292–297, 2012., (ISBN: 978-80-89475-04-9, EAN: 9788089475049)
- 4.8. Marković, R., Stevanović, J., Jugović, B., Gvozdenović, M., Avramović, L.**: *The effect of Ni content on passivation of copper anodes with non-standard chemical composition*, Editor: Markoš, J., In Proceedings of the 39th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, 1462–1466, 2012, (ISBN: 978-80-89475-04-9).

Ispitivanja obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom predstavljaju deo istraživanja u okviru tekućih projekata tehnološkog razvoja Ministarstva prosvete i tehnološkog razvoja :

1. Program TR37001: *Uticaj rudarskog otpada iz RTB-a Bor na zagađenje vodotokova sa predlogom mera i postupaka za smanjenje štetnog dejstva na životnu sredinu*, funkcija u timu – istraživač
2. Program TR34024: *Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda*, funkcija u timu - istraživač

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а: Радмила Т. Марковић

Број уписа \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом: **Третман отпадних раствора из процеса електролитичке рафинације бакра коришћењем бакарних анода нестандардног хемијског састава**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена докторска дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанта

У Бору, децембар 2013. год.

\_\_\_\_\_

**Прилог 2.**

**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторске дисертације**

Име и презиме аутора: Радмила Т. Марковић

Број индекса или пријаве докторске дисертације: \_\_\_\_\_

Студијски програм: Технолошко инжењерство

Наслов докторске дисертације: Третман отпадних раствора из процеса електролитичке рафинације бакра коришћењем бакарних анода нестандардног хемијског састава

Ментор: др Јасмина Стевановић, научни саветник,

Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију

Потписани/а Радмила Т. Марковић

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанта**

У Бору, децембар 2013.год.

\_\_\_\_\_



**Прилог 3.****Изјава о коришћењу**

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**Третман отпадних раствора из процеса електролитичке рафинације бакра коришћењем бакарних анода нестандардног хемијског састава**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на крају).

У Бору, децембар 2013.год.

**Потпис докторанта**

---

**1. Ауторство** - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

**2. Ауторство** – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

**3. Ауторство** - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

**4. Ауторство** - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

**5. Ауторство** – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

**6. Ауторство** - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.