

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Predrag B. Đorđević

**MODELOVANJE DISTRIBUCIJE BAKRA  
I PRATEĆIH ELEMENATA U PROCESU  
TOPLJENJA SULFIDNIH  
KONCENTRATA BAKRA**

Doktorska disertacija

Bor, 2012

UNIVERSITY IN BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Predrag B. Đorđević

**MODELING OF DISTRIBUTION OF  
COPPER AND ACCESSORY ELEMENTS  
DURING THE PROCESS OF MELTING  
OF COPPER SULPHIDE  
CONCENTRATES**

Doctoral dissertation

Bor, 2012

Mentor:

Prof. dr Živan Živković, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru.

Članovi komisije:

1. Prof. dr Ivan Mihajlović, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru
2. Dr Ana Kostov, naučni savetnik Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru.

Datum odbrane: \_\_\_\_\_ 2013. godine

## **Izjava zahvalnosti:**

Svom mentoru prof. dr Živanu Živkoviću dugujem najdublju zahvalnost za svu pomoć i podršku koju je mi je pružio prilikom izrade ovog doktorata.

Prof. dr Ivanu Mihajloviću bih posebno iskazao zahvalnost za neizmernu pomoć u toku istraživanja i izrade ove disertacije.

Želim da se zahvalim svojim kolegama na saradnji i podršci.

Naravno bez podrške moje porodice ne bih bio ono što jesam, pre svega zahvaljujući ljubavi i razumevanju moje majke, koja ima udeo u svakom mom ostvarenom uspehu.

# MODELOVANJE DISTRIBUCIJE BAKRA I PRATEĆIH ELEMENATA U PROCESU TOPLJENJA SULFIDNIH KONCENTRATA

## Rezime

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije predstavlja analizu uticaja veoma bitnih parametara procesa topljenja sulfidnih koncentrata bakra: sadržaja bakra u bakrencu, sastava šljake i baziciteta šljake, na distribuciju bakra i pratećih elemenata između šljake i bakrenca. Objasnjen je mehanizam gubitka bakra u šljaci, zajedno sa drugim obojenim, retkim i plemenitim metalima i izvršena je statistička analiza uticaja sastava šljake i sadržaja bakra u bakrencu na ukupne gubitke bakra u šljaci, na osnovu čega su razvijeni matematički modeli koji opisuju ove uticaje. U narednim poglavljima je na osnovu ekstremno visokih koncentracija SO<sub>2</sub> i PM polutanata, izmerenih u urbanom delu grada Bora, kao posledice emisija topioničkih dimnjaka, izvršeno rangiranje lokacija na osnovu njihove zagađenosti i utvrđeno je da se najkritičnija zona nalazi u samom centru grada.

Statistička obrada podataka je vršena primenom multivarijantnih i nelinearnih metoda u svrhu modelovanja procesa, dok je metoda višekriterijumskog odlučivanja primenjena u svrhu rangiranja lokacija po njihovoj zagađenosti. Za potrebe istraživanja korišćeni su podaci prikupljeni nakon opsežnog uzorkovanja kao i na osnovu posebno organizovanog eksperimenta, pri stabilnim industrijskim uslovima topljenja koncentrata bakra u plamenoj peći topionice RTB – Bor.

Rezultati, predloženi u ovom radu, mogu biti od pomoći prilikom upravljanja ekonomskim i ekološkim aspektom proizvodnje bakra, omogućavajući bolje razumevanje faktora koji utiču na distribuciju metala odnosno gubitke bakra i ostalih korisnih elemenata u toku procesa topljenja bakarnih koncentrata.

**Ključne reči:** topljenje, bakrenac, šljaka, gubici bakra, distribucija metala, bazicitet šljake, MLRA, ANN, PROMETHEE/GAIA

**Uža naučna oblast:** Inženjerski menadžment

**UDK:** 669.3.053 (043.3)

# MODELING OF DISTRIBUTION OF COPPER AND ACCESSORY ELEMENTS DURING THE PROCESS OF MELTING OF SULPHIDE CONCENTRATES

## **Abstract:**

The subject of this dissertation is the analysis of the influence of very important parameters of the melting process of copper sulphide concentrates: copper content in matte, the composition of slag and slag basicity, on the distribution of copper and accessory elements between the slag and the matte. Mechanism of copper loss in the slag, together with other non-ferrous, rare and precious metals is explained and statistical analysis of the influence of the slag and the copper content in the matte on the total losses of the copper in the slag was performed, based on which mathematical models were developed which describe these effects. In the following chapters, based on the extremely high concentration of SO<sub>2</sub> and PM pollutants measured in the urban part of the city of Bor, as a result of emissions of smelter stacks, ranking of locations was performed based on their contamination and the most critical zone was found to be located in the town center.

Statistical analysis was performed using multivariate and nonlinear methods for processes modeling, while the method of multicriteria decision making was utilized for ranking locations according to their contamination. The data used in the research was collected after extensive sampling and from specially organized experiment, under the stable industrial conditions of smelting of copper concentrates in the reverberatory furnace of the RTB - Bor smelter.

The results presented in this paper, can be helpful in managing the economic and environmental aspects of production of copper, allowing a better understanding of the factors that influence the distribution of metals or losses of the copper and other useful elements in the process of smelting of copper concentrates.

**Keywords:** smelting, matte, slag, copper losses, distribution of metal, slag basicity, MLRA, ANN, PROMETHEE/GAIA

**Scientific field:** Engineering Management

**UDC:** 669.3.053 (043.3)

## SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA PROBLEMATIKE DISTRIBUCIJE BAKRA I PRATEĆIH METALA IZMEĐU ŠLJAKE I BAKRENCA	5
3. CILJ ISTRAŽIVANJA	9
4. EKSPERIMENTALNI DEO	10
5. DISKUSIJA REZULTATA	11
5.1. UTICAJ SADRŽAJA BAKRA U KAMENCU NA KOEFICIJENT DISTRIBUCIJE NEKIH ELEMENATA IZMEĐU ŠLJAKE I KAMENCA U PROCESU TOPLJENJA SULFIDNIH KONCENTRATA BAKRA	11
5.1.1. Uvod	11
5.1.2. Diskusija rezultata	12
5.1.3. Zaključak	20
5.2. UTICAJ BAZICITETA ŠLJAKE NA KOEFICIENTE DISTRIBUCIJE BAKRA I PRATEĆIH ELEMENATA IZMEĐU KAMENCA I ŠLJAKE	22
5.2.1. Uvod	22
5.2.1. Teorijska osnova	25
5.2.2. Eksperimentalni rezultati	28
5.2.3. Zaključak	37
5.3. STATISTIČKO MODELOVANJE GUBITAKA BAKRA U ŠLJACI PLAMENE PEĆI	38
5.3.1. Uvod	38
5.3.2. Rezultati i diskusija	39
5.3.2.1. Linearna regresiona analiza	40
5.3.2.2. Veštačke neuronske mreže (ANNs)	43
5.3.3. Zaključak	48

5.4. EPIZODE EKSTREMNO VISOKIH KONCENTRACIJA SO <sub>2</sub> I PM10 U OKOLINI TOPIONICE BAKRA	49
5.4.1. Uvod	49
5.4.2. Područje ispitivanja i merna mesta	52
5.4.3. Rezultati i diskusija	54
5.4.3.1. Koncentracija SO <sub>2</sub> i PM tokom 2011. godine	54
5.4.3.2. Višekriterijumska analiza podataka na mernim stanicama	60
5.4.4. Zaključak	69
6. ZAKLJUČAK	71
6.1. Uticaj pojedinih parametara procesa topljenja na koeficijent distribucije pratećih elemenata	71
6.2. Primena statističkih alata za modelovanje gubitaka bakra u šljaci plamene peći	72
6.3. Epizode ekstremno visokih koncentracija SO <sub>2</sub> i PM u urbanoj sredini oko topionice u Boru	74
6.4. Mogući pravci daljeg istraživanja	75
7. LITERATURA	76
8. PUBLIKACIJE PROISTEKLE KAO REZULTAT ISTRAŽIVANJA PRIKAZANIH U DISERTACIJI	86
9. BIOGRAFIJA	89



## 1. UVOD

U pirometalurškom postupku dobijanja bakra iz sulfidnih koncentrata, faza topljenja je prisutna u svim tehnologijama i predstavlja fazu u kojoj se topi najveća masa materijala (Biswas i Devenport, 2003 ; Schelisinger et.al., 2011). U ovoj operaciji u obliku šljake odstranjuje se najveća količina nekorisnog materijala – oko 70% ukupne mase rastopa u agregatu za topljenje. U procesu topljenja sulfidnih koncentrata bakra razdvajaju se oksidna (nekorisna faza) u vidu šljake i sulfidna faza u kojoj se koncentriše bakar i deo pratećih elemenata. Distribucija bakra i pratećih elemenata između sulfidne faze (kamenca) i šljake predstavlja značajni pokazatelj ukupnog procesa zbog toga što se bakar i prateći elementi koji se koncentrišu u šljaci obično trajno gube . U slučaju naknadne prerade šljake (kod nekih tehnologija) obično se može iskoristiti samo deo elemenata distribuiranih u šljaci (najčešće samo bakar) pri ekonomski nepovoljnim uslovima (Gorani, B. I Jana R.K., 2003). Takođe, određena količina sumpora sadržanog u sulfidnom koncentratu distribuira se u dimnim gasovima kao SO<sub>2</sub> i prašina u obliku čestica PM<sub>10</sub> koje u sebi sadrže neke elemente sadržane u sulfidnom koncentratu (Mihajlović, et.al., 2010). Pored bakra u sulfidnom koncentratu prisutni su i drugi elementi: Ni,As,Cd,Co, Bi, Pb,Zn, Se, Te, Na, K, S ....., kao i platinski i plemeniti metali: Au, Ag, Pt, Rd. Distribucija ovih elemenata između šljake i bakrenca, kao i uslovi koji dovode do maksimalnog koncentrisanja korisnih elemenata u bakrencu, odnosno maksimalnu eliminaciju nepoželjnih elemenata u šljaci, su veoma važni za upravljanje ovim industrijskim procesom. Prevođenje bakra i plemenitih metala u što većem stepenu u bakrencu važan je element za ukupnu ekonomiju pirometalurškog postupka dobijanja bakra (Jalkanen, et.al., 2003). Karakteristike šljake određuju skoro sve osnovne tehnološke parametre procesa topljenja ( kapacitet peći, potrošnja energenata, kvalitet bakrenca, operativni troškovi, itd), odnosno cenu proizvodnje. Zato se topioničari još uvek oslanjaju na iskustvo, posebno pri kontroli sastava šljake. U osnovi vođenja procesa topljenja važi osnovno pravilo: „vodi računa o sastavu šljake a metal (kamenac) sam vodi brigu o sebi“ (Živković i Savović, 1977).

Danas se u svetu oko 90% ukupne svetske proizvodnja bakra dobija pirometalurškim postupkom. Najznačajniji faktori koji utiču na stepen iskorišćenja bakra u toku procesa topljenja je “bakar zarobljen u šljaci” (Biswas i Devenport,

2003). U klasičnim postupcima topljenja do relativno siromašnih bakrenaca, koji sadrže do 50% bakra u vidu  $\text{Cu}_2\text{S}$ , dobijaju se šljake koje u sebi sadrže oko 0,5 – 0,6 % Cu tako da se dalje ne prerađuju. Nasuprot tome, u autogenim procesima do bogatijih kamenaca do 75% Cu i konvertorovanjem kamenca dobijaju se bogatije šljake na sadržaju bakra – više od 1%, tako da se ove šljake dalje prerađuju u ciju povećanog iskorišćenja bakra iz polazne sirovine. Otpadne šljake se najčešće odlažu na jalovište ili se koriste kao sekundarni materijal ( Gorai i Jana, 2003, Shi et.al., 2008).

Početakom 70-tih godina prošlog veka zbog niza nedostataka počela je zamena konvencionalnih tehnologija topljenja autogenim procesima topljenjima. Oni obuhvataju procese topljenja u lebdećem stanju, u rastopu, u konvertoru i topljenje čvrste šarže (Moskalyk i Alfantazi, 2003). U ovom periodu počela je masovna primena tehnologija autogenih procesa topljenja, usled rekordno visokih cena struje kao i sve strožih propisa o očuvanju životne sredine. Bazična prednost ovih procesa jeste spajanje dveju faza tradicionalnog procesa topljenja sulfidnih bakarnih koncentrata: faze prženja, u toku koje se nepovratno gubila velika količina oslobođene toplote i faze topljenja, koja zahteva potrošnju velike količine dodatne toplote koja se dobija sagorevanjem fosilnih goriva.

Autogeni procesi topljenja bakarnih sulfidnih koncentrata se odvijaju pomoću toplotne energije oslobođene oksidacijom sulfidnih minerala i sumpora iz koncentrata, koji u ovom slučaju imaju ulogu goriva, dok se deficit toplote nadoknađuje dodatkom goriva, upotrebom predgrejanog vazduha, vazduha obogaćenog kiseonikom itd. Najčešće primenjivane tehnologije autogenih procesa topljenja u ekstraktivnoj metalurgiji bakra uključuju fleš topljenje i topljenje u tečnom kupatilu (rastopu) (Moskalyk i Alfantazi, 2003)..

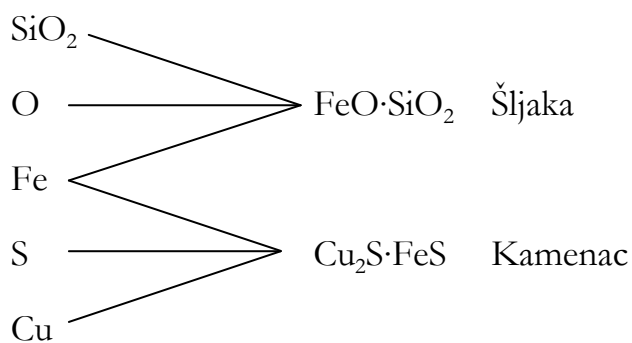
Autogeno topljenje bakarnih koncentrata **u lebdećem stanju** ili fleš topljenje predstavlja kontinuirani proces topljenja u kome se šarža, koju čine usitnjeni i osušeni bakarni koncentrat, povratni ili sekundarni bakar i silikatni topitelj, uduvavaju zajedno sa predgrejanim vazduhom obogaćenim kiseonikom u reaktor ili peć. Tu dolazi do kontrolisane oksidacije sulfidnih minerala iz koncentrata koji veoma brzo sagorevaju i oslobađaju veliku količinu toplote koja se koristi za topljenje šarže i dobijanje bakrenca. Najrasprostranjenije tehnologije topljenja bakarnih koncentrata u lebdećem stanju danas

jesu Outokumpu (Outotec), koja se koristi u oko 50% primarne svetske proizvodnje bakra (Vaarno et al., 2003), zatim INCO (uduvava se tehnološki kiseonik umesto vazduha) i Contop.

Autogeni procesi topljenja **u tečnom kupatilu** (Bath Smelting) se odvijaju na taj način što se smeša koncentrata i topitelja, sa vazduhom obogaćenim kiseonikom, injektiraju u rastop peći, horizontalno ili vertikalno. Noranda i Teniente tehnologije, kod kojih se primenjuje se horizontalno uduvavanje u rastop peći, koriste se u otprilike 15% topionica bakra u svetu (Schlesinger et al., 2011). Injektovanje u rastop odozgo (Top Submerged Lance -TSL) se primenjuje kod tehnologija Isasmelt, Ausmelt i Mitsubishi.

Topljenje i konvertorovanje su dve sukcesivne faze u industrijskom procesu dobijanja bakra koje dele isti hemizam – oksidacija železa i sumpora iz Cu – Fe – S faze. Prirodno se javila želja kod metalurga da se ove dve faze spoje u jednu kontinualnu fazu u kojoj će se koncentrat direktno topiti i konvertorovati u blister bakar. Prednosti direct-to-coper tehnologije jesu redukovana potrošnja energije, smanjeni kapitalni i operativni troškovi kao i svođenje emisije SO<sub>2</sub> gasa na jedan kontinualni, izolovani gasni tok sa visokom koncentracijom SO<sub>2</sub> koja je idealna za proizvodnju sumporne kiseline. Najveći nedostatak ove tehnologije trenutno je to što se čak 25% bakra iz koncentrata oksiduje i prelazi u šljaku. Ovo iziskuje dodatne troškove redukcije bakra, tako da je ova tehnologija trenutno ograničena na koncentrate sa niskim sadržajem Fe - halkozin i bornit, jer topljenje koncentrata sa malim sadržajem železa stvara manju količinu šljake, samim tim i manje gubitke bakra. (Schlesinger et al., 2011). Danas se ova tehnologija primenjuje u tri topionice bakra u svetu: u topionici Olympic Dam u Australiji, Glogo'w II u Poljskoj i Chingola u Zambiji.

Zajedničko kod svih procesa topljenja koncentrata bakra je stvaranje dve tečne faze šljake i kamenca koje se raslojavaju po specifičnoj težini, pri čemu specifično teža faza – kamenac se taloži na dno agregata za topljenje što je šematski prikazano na sledeći slici 1.



Slika 1. Šematski prikaz stvaranja šljake i kamenca

Utvrđivanje uticaja određenih ulaznih parametara procesa topljenja sulfidnih koncentrata bakra, na distribuciju najčešće prisutnih elemenata u koncentratima bakra između kamenca i šljake u procesu topljenja predstavlja interes mnogih istraživača kako sa teorijskog tako i sa praktičnog interesa (Jalkanen et.al., 2003; Sclesinger, et.al., 2011; Ferdandez et.al., 2012). Na ovaj način stvaraju se mogućnosti za upravljanje procesom distribucije bakra i pratećih elemenata, odnosno upravljanje stepenom iskorišćenja pojedinih elemenata u industrijskim uslovima odvijanja procesa. Na distribuciju pojedinih elemenata između bakrenca i šljake utiče veliki broj parametara poput viskoziteta šljake, parcijalnog pritiska kiseonika i  $\text{SO}_2$ , sastava šljake, rastvorljivosti, baziciteta šljake i drugih parametara (Mitevska & Živkovic, 2002; Mitevska et al., 2000; Živkovic et al., 2010).

## 2. LITERATURNI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA PROBLEMATIKE DISTRIBUCIJE BAKRA I PRATEĆIH METALA IZMEĐU ŠLJAKE I BAKRENCA

Distribucija bakra i pratećih elemenata između šljake i kamenca bila je predmet istraživanja brojnih istraživača uglavnom da bi se gubici pre svega bakra sa šljakom smanjili. Nagamori (1974) je uradio opsežnu studiju o rastvorljivosti bakra u fajalitnoj šljaci opredeljujući se za stav da rastvorljivost sulfidnog i oksidnog bakra u fajalitnoj šljaci u najvećoj meri utiče na gubitke bakra sa šljakom. Fenomen rastvorljivosti bakra u silikatnoj šljaci proučavan je i od drugih autora koji su utvrdili forme prisutnog bakra u šljaci ( Jalkenen et.al., 2003; Fernadez et.al., 2012). Istraživači su u dužem vremenskom periodu posvetili pažnju uticaja sastava šljake na gubitke bakra sa njom ( Matošek, et.al., 1991; Sridhar, et.al., 1997 ; Mitevski, 2000; Mitevska i Živković, 2000; Živković et.al., 2009 i 2010).

Brojna istraživanja su potvrdila da je u proseku 70-80% bakra sadržanog u otpadnoj šljaci sadržano u obliku kapljica bakrenca koje lebde u rastopu šljake i 20 – 30% rastvorenog u oksidnom i sulfidnom obliku ( Mitevska, 2000, Jalkenen et.al., 2003) ili u obliku elementarnog bakra ( Fernandez, et.al., 2012). Koncept oksidne i sulfidne rastvorljivosti bakra u šljaci , po kome ukupni bakar u rastopu predstavlja zbir  $Cu_2S$  i  $Cu_2O$  razrađen je na principu jonske teorije šljake (Fernadez et.al., 2012, Živković, et.al., 2013).

Proces topljenja u EL Teniente procesu sa aspekta gubitka bakra sa šljakom topljenja proučavan je od strane čileanskih istraživača u cilju utvrđivanja uticaja sastava šljake na sadržaj bakra u njoj (Imris, et.al., 2000 i 2004; Goni i Sančez, 2009).

Distribucija pratećih elemenata takođe je bila proučavana od strane brojnih istraživača u dužem vremenskom periodu. Distribuciju Sn, Se i Te proučavali su Nagamori i Mackey (1977), a distribuciju As, Sb i Bi Mitevska i Živković (2002). Ova proučavanja bazirana su na termodinamičkom proučavanju ravnotežne raspodele proučavanih elemenata između dve faze koja su potkrepljena i eksperimentalnim istraživanjima (Mitevska i Živković, 2002).

U literaturi je bilo pokušaja da se komercijalno dostupni podaci iz svakodnevne prakse vođenja procesa topljenja i konvertovanja bakarnih koncentrata, matematički modeluju korišćenjem naprednih statističkih alata. Autori Tan i Zhang (1997) su razvili kompjuterski model koncipiran na „Goto“ modelu (Shimpo et al., 1993) za simulaciju distribucije pratećih elemenata između gasa, šljake i bakrenca u procesu topljenja bakra u tri topionice koje rade na principu flash topljenja, Noranda i Mitsubishi tehnologija. Kao rezultat je dobijeno veoma dobro slaganje između komercijalno dostupnih podataka i podataka dobijenih pomoću modela, što je omogućilo da prezentirani kompjuterski model može biti iskorišćen za praćenje i optimizaciju operacije topljenja bakra u praktičnim uslovima rada ovih topionica.

Prisustvo pojedinih pratećih elemenata u tragovima u bakru u velikoj meri utiče na njegove fizičke osobine. Negativan uticaj se ogleda pre svega u značajnom smanjenju njegove električne provodljivosti, duktilnosti i toplotne provodljivosti (Tan i Zhang, 1997). Krtost bakra se javlja zbog taloženja faza nečistoća na granicama zrna. U toku samog procesa topljenja koncentrata bakra, veoma je bitno da se eliminišu štetni elementi kao što su arsen, antimon i bizmut, koji pored negativnog uticaja na mehanička svojstva konačnog proizvoda imaju i veoma negativan uticaj na životnu sredinu (Chaubal et al., 1989).

Stepen volatalizacije pratećih elemenata As, Sb, Bi, Pb, Ni je u pećima prosečno iznosio 66%, 22%, 46%, 22% i 2% od šaržirane količine, respektivno. On pre svega zavisi od stepena obogaćenosti kiseonikom, procenta Cu u bakrencu i količine As u šarži, dok sam dizajn i tip peći ima manji uticaj (Fleischer, 1955).

U opsežnoj studiji (Surapunt, 2004) ispitivana je frakciona distribucija pratećih elemenata između faza bazirana je na termodinamičkim i operativnim podacima kao i na promenjivim količinama pratećih elemenata u šarži, bakrencu i temperaturi, za proces topljenja u Mitshubishi procesu.

Arsen koji je jedan od najnepoželjnijih elemenata u koncentratima bakra se uglavnom distribuira u gasu i šljaci odakle se efikasno eliminiše u procesu isparavanja i odšljakivnja (Surapunt i Hasegawa, 2003). Povećanje sadržaja bakra i u bakrencu u velikoj meri smanjuje njegov sadržaj u gasnoj fazi ali ga u istoj meri povećavaju u

šljaci. Sa druge strane povećanje radne temperature pospešuje volatalizaciju i smanjuje udeo As u šljaci, međutim ima mali uticaj na količinu As u bakrencu (Surapunt, 2004).

Zahvaljujući visokom koeficijentu aktivnosti u bakrencu i smanjenoj distribuciji između faza šljake i bakrenca, bizmut završava u najvećoj meri u gasnoj fazi. Temperatura i kvalitet bakrenca nemaju uticaja dok povećani udeo Bi u šljacii, kao i u slučaju As, nema nikakav uticaj na frakcionu distribuciju ovih elemenata.

U literaturi u zadnjoj deceniji prisutni su radovi o modelovanju fleš smeltig procesa i procesa konvertorovanja u cilju definisanja modela koji omogućuje bolje upravljanje samim tehnološkim procesom i prognozu ishoda procesa (Verano, et.al., 2003 ; Gui et.al., 2007).

U novije vreme vrše se brojna istraživanja modelovanje tehnoloških procesa u pirometalurgiji plemenitih i obojenih metala (Liu et.al., 2009) u cilju definisanje adekvatnih modela koji omogućuju prognozu ishoda proučavanih procesa. Najčešće se koriste linearni i nelinearni modeli za definisanje matematičke zavisnosti ishoda tehnološkog procesa od inputa u realnim uslovima odvijanja procesa ( Živković, et. al., 2010). Zbog složenosti tehnoloških procesa kao što je proces topljenja sulfidnih koncentrata za modelovanje zavisnosti autput procesa = f( inputa procesa) najčešće se koriste nelinearni modeli na osnovu veštačkih neuronskih mreža ( Ruter, 1992; Aldich, 1994; Georgalli et.al., 2002; Lig et.al., 2009; Živković, et.al., 2009; Mihajlović, et.al., 20010; Đorđević, et.al., 2010) koji su pokazali najveći stepen fitovanja autput procesa od inputa, kojih najčešće ima više i teško se održavaju u zadatim granicama.

U novije vreme aktuelna su istraživanja o modelovanju distribucije SO<sub>2</sub> i PM u okolini topionica bakra sa aspekta zaštite životne sredine i zdravlja ljudi. Sumpor dioksid (SO<sub>2</sub>) i čestice (Particulate Matter) PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> su zagađujuće materije koje su prisutne u urbanim sredinama usled emisije iz industrijskih postrojenja- najčešće topionica kao posledica distribucije u procesu topljenja i konvertorovanja bakra i izduvnih gasova automobila. Njihovo prisustvo u atmosferi ima štetan uticaj na zdravlje ljudi i vegetaciju (Pereira et al., 2007). Sumpor dioksid ima važnu ulogu u klimatskim promenama jer neki od njenih aerosolnih komponenti (sulfati, organska jedinjenja) utiču na hlađenje Zemljine atmosfere dok druge dovode do zagrevanja atmosfere (Kappos et al., 2004; Alexis et al., 2004). Zbog štetnog uticaja ovih

zagađivača po zdravlje ljudi i vegetaciju, World Health Organization (WHO) posebno definiše monitoring koncentracija  $SO_2$ ,  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  u vazduhu (WHO, 2000; WHO, 2006). Modelovanje u cilju prognoze imisije  $SO_2$  i PM najčešće se vrši korišćenjem nelinearnih modela u okviru ANN i ANFIS modela (Yetilmezsoy et.al., 2011; Lei i Won, 2012).



### 3. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj istraživanja u ovoj disertaciji je utvrđivanje uticaja određenih ulaznih parametara procesa topljenja sulfidnih koncentrata bakra na distribuciju najčešće prisutnih elemenata između šljake i bakrenca u fazi topljenja.

U ovom istraživanju biće ispitan uticaj sastava bakrenca i sastava šljake na distribuciju bakra i pratećih elemenata: Au, Ag, Ni, Se, As, Pb, Zn, Sb i Bi između kamenca i šljake korišćenjem savremenih statističkih alata (multilinearne regresione analize i veštačkih neuronskih mreža). Dalje, ispitan je stepen uticaja sastava šljake i baziciteta šljake, u industrijskom procesu topljenja sulfidnih koncentrata bakra u plamenoj peći, na koeficijent distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  za sledeće elemente: Cu, Bi, Co, Au, Ag, Zn, Pb, Ni, As, Sb, Se i Te. Na kraju biće izvršeno modelovanje uticaj emisije sumpora iz procesa topljenja i konvertorovanja na imisiju  $SO_2$  i  $PM_{10}$  u okolini topionice bakra u cilju predikcije koncentracije zagađujućih materija u urbanoj sredini u zavisnosti od dinamike rada topionice bakra. Na bazi određenih vrednosti Air Quality Index-a (AQI), na osnovu dnevnih koncentracija  $SO_2$ , biće ustanovljeno da li koncentracije izmerenih polutanata u urbanoj okolini topionice bakra predstavljaju rizik po zdravlje ljudi i ekosistema prema kriterijumima EPA.

Ova saznanja će pospešiti upravljanje procesom topljenja u industrijskim uslovima time što će omogućiti povećanje iskorišćenja korisnih komponenti u kamencu odnosno smanjiti njihov gubitak u šljaci.

#### 4. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni podaci koji su omogućili da se izvrši modelovanje distribucije bakra i pratećih elemenata u procesu topljenja sulfidnih koncentrata bakra u okviru ovoga rada, dobijeni su iz svakodnevnog praćenja tehnološkog procesa topljenja u topionici bakra u Boru, na osnovu kumulativnog dnevnog uzorka šljake, kamenca, emisije sumpora iz topioničkih agregata i emisije SO<sub>2</sub> na mernim stanicama u okolini ove topionice. Monitoring procesa i stvaranje statističkog skupa za analizu distribucije bakra i pratećih elemenata vršeno je tokom 2011 i 2012. godine.

U cilju utvrđivanja trenutne distribucije bakra i pratećih elemenata u agregatu za topljenje (plamenoj peći) izvršeno je uzorkovanje šljake i kamenca po dužini peći (četiri merna mesta) sa posebno konstruisanom sondom za uzimanje uzorka šljake i kamenca (Živković, et.al., 2010). Tehnološki parametri rada peći, na dan u kome je vršeno uzorkovanje bili su:

- 570 tona proizvedenog kamenca sa sadržajem bakra od 42.12% Cu u kumulativnom uzorku

- 940 tona šljake sa 0.49% Cu u kumulativni uzoraku

- temperatura u gasnoj fazi iznad šljake iznosila je od prednjeg dela peći prema zadnjem delu : 1510 °C, 1485 °C, 1420 °C i 1405 °C, respektivno po mestima uzimanja uzorka. Ovi parametri ukazuju na stabilan rad peći u danu kada su uzeti uzorci.

Za kvantitativno određivanje sadržaja elemenata sa koncentracijom iznad 0,1%, korišćen je optički emisioni spektograf OES JARRELL-Ash 70.000 (SAD), dok je za elemente sa koncentracijom ispod 0,1% korišćen maseni spektograf JOEL JMS-0.1 MB (Japan) sa jonskim optičkim sistemom Matush-Hercog. Sve hemijske analize urađene su u hemijskoj laboratoriji Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru.

## 5. DISKUSIJA REZULTATA

### 5.1. UTICAJ SADRŽAJA BAKRA U KAMENCU NA KOEFICIJENT DISTRIBUCIJE NEKIH ELEMENATA IZMEĐU ŠLJAKE I KAMENCA U PROCESU TOPLJENJA SULFIDNIH KONCENTRATA BAKRA

#### 5.1.1. Uvod

U pirometalurškom postupku dobijanja bakra uvek je prisutna faza topljenja sulfidnih koncentrata bakra u kojoj se sa šljakom odstranjuje najveća količina materijala iz polaznog koncentrata, a bakar se koncentriše u binarnom sulfidnom sistemu – bakrenu ( $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$ ) (Biswas i Davenport, 1994; Moskalyk i Alfantazi, 2003). Distribucija bakra između dve faze, šljake i bakrenca, zavisi od mnogih parametara kao što su: sastav šljake (Djuric et al., 2010; Mihajlović et al., 2010; Mitevska, 2000; Mitevska i Zivkovic, 2002; Mitevska et al., 2000; Zivkovic et al., 2010), sastava bakrenca (Fageurland, 1998) kao i tehnoloških parametara u procesu (Mitevska, 2000). Distribucija drugih elemenata sadržanih u koncentratu nije posebno proučavana, ali pored teorijskog značaja ima i praktične implikacije kako sa stanovišta iskorišćenja komponenata iz koncentrata tako i sa stanovišta emisije štenih komponenata u okolinu (Gorai et al., 2003; Shi et al., 2008).

Pored bakra u koncentratima su prisutni i drugi obojeni metali (Ni, As, Co, Bi, Pb, Zn, Se, Te, ...) kao i plemeniti i platinski metali ( Au, Ag, Pt, Rd ...). U fazi topljenja u kojoj se razdvajaju oksidna - nekorisna faza u vidu šljake i kamenca, važna je distribucija ovih elemenata između šljake i korisne faze – kamenca, s obzirom da se u narednim fazama prerade šljake obično koristi samo bakar a ostale komponente bivaju trajno izgubljene. Takođe, sa dimnim gasovima u obliku prašine distribuira se u okolinu određena količina obojenih metala u obliku  $\text{PM}_{10}$  kao i sumpor u obliku  $\text{SO}_2$  gasa (Nikolić et al., 2010). Prevođenje obojenih i plemenitih metala u toku procesa topljenja u fazu bakrenca, je važni element za ukupnu ekonomiju pirometalurškog postupka dobijanja bakra. Neki autori razvijali su matematičke modele zavisnosti sadržaja pojedinih komponenata u šljaci od ulaznih parametara procesa (Djordjevic et al., 2010;

Gui et al., 2007; Mihajlović et al., 2011). Rezultati su dobijeni u posebno organizovanom eksperimentu u industrijskim uslovima topljenja u plamenoj peći u topionici bakra u Boru, Srbija koji je opisan u literaturi (Živković, et.al., 2011)

U ovom eksperimentu uzeti su uzorci šljake i bakrenca u cilju određivanja sadržaja Cu, Au, Ag, Pb, Zn, Ni, As, Sb, Se i Bi radi utvrđivanja koeficijenta njihove distribucije između ovih faza. Kvalitet bakrenca određen sadržajem bakra u njemu u ispitivanom sistemu kretao se u granicama od 36,31% Cu do 42,12% Cu. Tehnološki parametri u danu izvođenja eksperimenta bili su stabilni što ukazuje da su dobijeni rezultati korektni.

Cilj ovog istraživanja je utvrđivanje uticaja sadržaja bakra u bakrencu na koeficijent distribucije najčešće prisutnih pratećih metala između šljake i bakrenca u fazi topljenja, što će omogućiti upravljanje iskorišćenja pojedinih komponenata.

### 5.1.2. Diskusija rezultata

Distribucija elementa između faza šljake i mata kao i uslovi koji dovode do maksimalnog povraćaja elementa u bakrencu odnosno maksimalne eliminacije u šljaci su veoma bitni za metalurge. Koeficijent distribucije za bakar i druge elemente definiše se kao:

$$L_{Me}^{S/M} = \frac{(Me)}{[Me]} \quad (1)$$

Gde je :

(Me) – sadržaj metala u šljaci

[Me] - sadržaj metala u bakrencu

Kakva će distribucija biti između šljake i bakrenca zavisi od hemijskih reakcija u šljaci, od hemijskih reakcija na međufazi šljaka – bakrenac kao i sedimentacije metala kroz sloj šljake (Shi et al., 2008).

Jalkanen et al. (2003) sugerise da se redukcija oksida plemenitijih metala (u odnosu na železo), rastvorenih u šljaci, odvija kroz brzu neravnotežnu reakciju tipa:



Ovo dovodi do formiranja fine metalične disperzije u šljaci sa veoma malom brzinom taloženja. Magnetit taložeći se kroz sloj šljake, nailazi na granicu deobe faza šljaka - bakrenac gde reaguje sa sulfidom železa iz bakrenca oslobađajući SO<sub>2</sub> gas. Ovaj

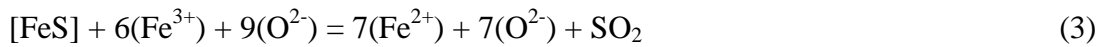
gas na svom putu kroz sloj šljake ka gasnom prostoru u peći stvara efekat “flotiranja“, kojim povlači suspendovane čestice sulfida sadržanih u šljaci ka površini rastopa i na taj način ih zadržava u šljaci do njenog konačnog ispuštanja iz peći. Na svom putu na više, mehurić se deli ili spaja sa drugim mehurićima, gubi opnu, što dovodi do toga da se u sloju šljake javljaju kapi bakrenca koje nisu posledica primarnog topljenja koncentrata. U ovim kapljicama bakrenca nalaze se rastvoreni ostali obojeni, retki i plemeniti metali koji su u istom odnosu sadržani i u bakrencu, što predstavlja deo ovih metala koji su mehanički zadržani u sloju šljake. Na slici 2 prikazana je kap bakrenca u mehuriću u toku „flotiranja“ kroz sloj šljake.



Slika 2. Mikrofotografija očvrste šljake topljenja sulfidnog koncentrata (Mitevska, 2000)

Pored mehanički zadržanih elemenata u šljaci topljenja usled nedostatka potrebnog vremena za potpuno raslojavanje, u šljaci su sadržani i hemijski vezani elementi kao što su : bakar i drugi obojeni, retki i plemeniti metali. U rastopu šljake kiseonik je sadržan u tri oblika i to: kao slobodni  $O^{2-}$  anjon, jednom valencom vezan za silikatni kompleks  $O^-$  i obema valencama vezan za silikatni kompleks  $O^0$ . S obzirom da je rastop šljake u kontaktu sa gasnom atmosferom koja sadrži kiseonik, i da dolazi do stvaranja magnetita u procesu topljenja koncentrata kao i priliva magnetita sa konvertorskom šljakom (u nekim topionicama), aktivnost jona  $O^{2-}$  u šljaci je viša od one koja odgovara ravnotežnom stanju sistema  $FeO - SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - Fe_3O_4$ . Ova činjenica, da u

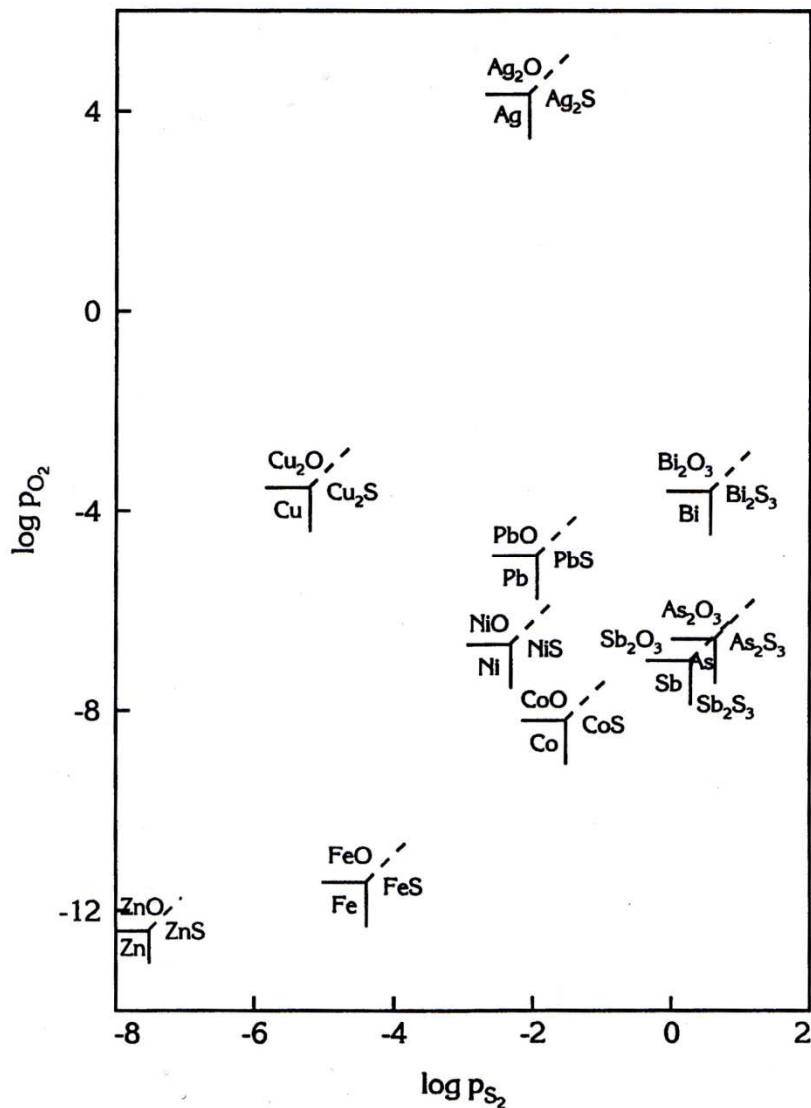
šljaci postoji “višak”  $O^{2-}$  dovodi do odvijanja reakcije u sloju šljake ili na granici deobe faza šljaka-bakrenac:



Reakcija (3) omogućava redukciju  $Fe^{3+}$  jona koji dalje pomažu odvijanju neravnotežne reakcije (2), gde dolazi do precipitacije fine disperzije metaličnog bakra. Da bi se održala elektroneutralnost sistema, jedan “višak”  $O^{2-}$  jon oksidiše dva fero jona do feri jona, tako da su aktivnosti  $Fe^{3+}$  i “višak”  $O^{2-}$  jona za dati sastav šljake proporcionalne.

U ranijim ispitivanjima sve primese u fajalitnoj šljaci prikazivane su samo u oksidnom obliku (Yazawa, 1974) što važi samo za Cu, Co, Ni, Pb, Sn i Zn. Nagamori i Mackey (1977) pokazali su da pored oksidne rastvorljivosti u šljaci postoji i sulfidna rastvorljivost, kada sumpor rastvoren u šljaci povuče u šljaku element sa kojim gradi stabilan sulfid. Registrovana je i monoatomska rastvorljivost koja se javlja kada su oksidi i sulfidi elemenata u uslovima topljenja nestabilni, tako da se element rastvara u metalnom ili gasovitom obliku (Ag, As, Au, Bi, Sb, Se, Te). Molekulska rastvorljivost se javlja kada element gradi jedinjenja sa železom, koja su vrlo stabilna u uslovima procesa topljenja (S, Se, Te). Takođe, prisutna je i halogena rastvorljivost kada element u uslovima topljenja gradi vrlo stabilne halogenide (Ag, Au, Cu, Pt). U ovom ispitivanju utvrđen je sadržaj hlora u šljaci u granicama 0,01– 0.03% Cl i u bakrencu u granicama 0.01 – 0.02% Cl. Ove činjenice ukazuju da su svi mehanizmi rastvaranja elemenata u šljaci i bakrencu prisutni, a da koeficijent distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  zavisi od odnosa afiniteta pojedinih elemenata prisutnih u sistemu šljaka – bakrenac prema:  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  i  $O^{2-}$ .

Oksidni, sulfidni i monatomski mehanizam rastvorljivosti elemenata u šljaci mogu se potvrditi analizom dijagrama parcijalnih pritisaka sumpora i kiseonika na  $1200^0$  C koji pokazuju stabilnost metala, oksida i sulfida razmatranih elemenata, uz pretpostavku da je  $a_{Me} = a_{MeS} = a_{MeO}$ , (Slika 2).

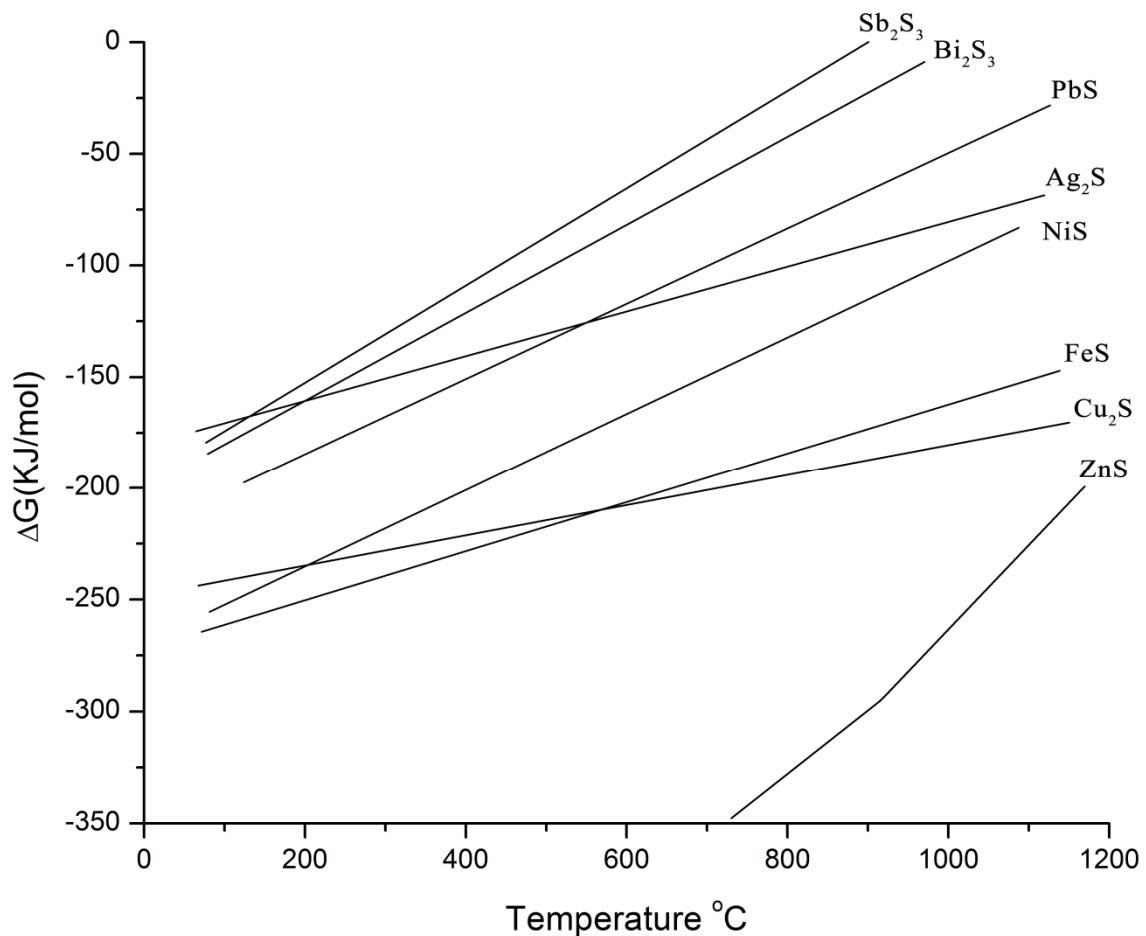


Slika 3. Dijagram potencijala sumpor – kiseonik za različite sisteme metal. sumpor – kiseonik na 1200<sup>0</sup>C

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 3 može se zaključiti da su sulfidi i oksidi Zn, Co, Ni, Pb i Cu u uslovima topljenja sulfidnih koncentrata bakra stabilni, tako da su ovi elementi u rastopu šljake prisutni u oba oblika. Sa druge strane Sb, As, Bi i Ag su stabilni u obliku metala.

Na osnovu Elling-ovog dijagrama stabilnosti sulfida razmatranih elemenata (slika 4), vidi se da je u uslovima topljenja sulfidnih koncentrata bakra samo ZnS stabilniji od sulfida prisutnih u bakrencu ( Cu<sub>2</sub>S – FeS), što ukazuje da se može očekivati samo ZnS u rastopu bakrenca, dok se prisustvo ostalih elemenata u bakrencu može objasniti

njihovom rastvorljivošću u metalnom obliku, gde grade rastvore sa Cu i Fe - najzastupljenijim komponentama u bakrencu.



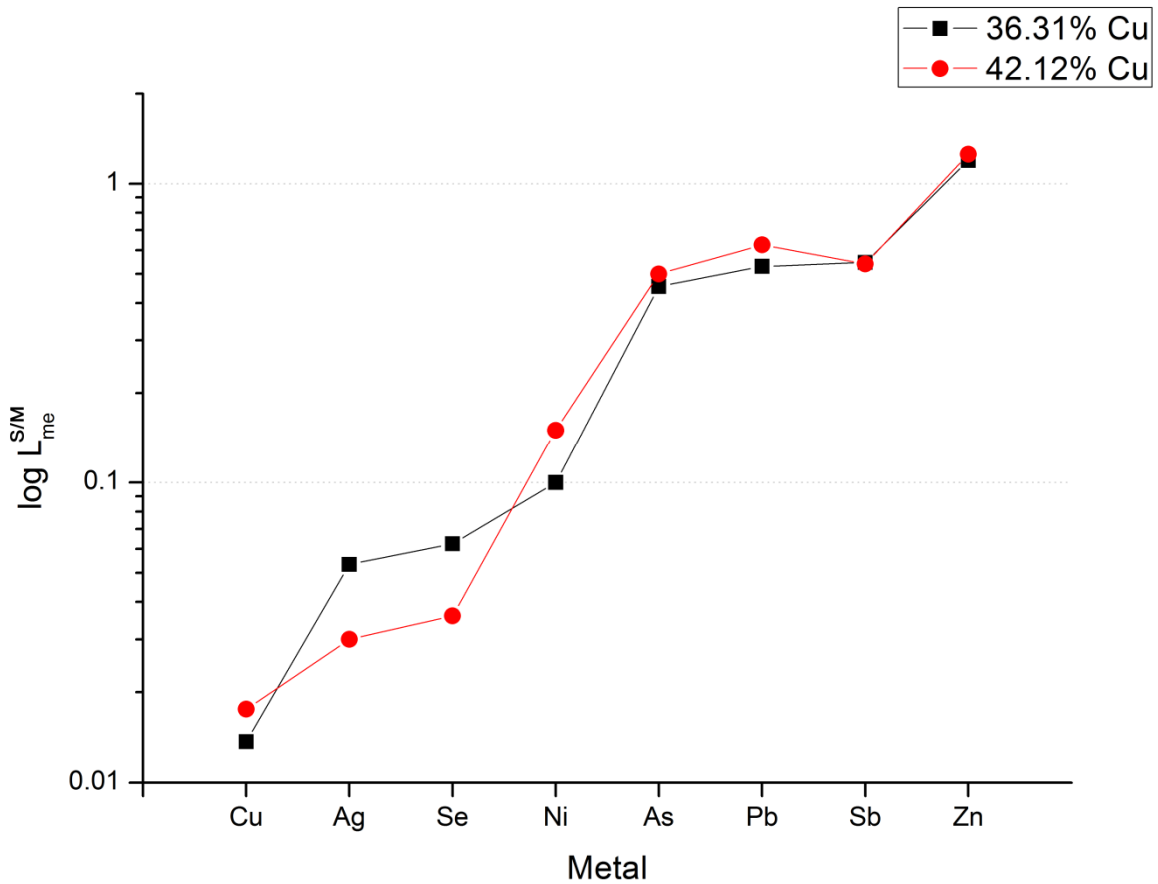
Slika 4. Elling-ov dijagram stabilnosti nekih sulfida

Zbog prisustva hlora u bakrencu, može se pretpostaviti da se deo elemenata prisutnih u bakrencu nalazi i u obliku hlorida. Sadržaj Au u bakrencu u predmetnom istraživanju određen je u granicama 0.003 – 0.006%, dok u šljaci nije registrovan. Takođe, sadržaj Bi u bakrencu bio je u granicama 0.03 – 0.06% dok je u šljaci registrovan samo u tragovima. Sadržaj Te u bakrencu bio je u granicama 0.01-0.015%, a u šljaci samo u tragovima. Zbog toga koeficijent distribucije za ova tri elementa nije računat.

Na slici 5 prikazane su vrednosti koeficijenta distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  za sadržaje bakra u bakrencu od 36,31% Cu i 42,12% Cu. Dobijeni rezultati ukazuju da koeficijent distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  opada u nizu Cu – Ag – Se – Ni – As – Pb – Sb – Zn dok se Au, Bi i Te skoro u potpunosti koncentrišu u bakrencu. Ovaj trend važi za sve sadržaje bakra u

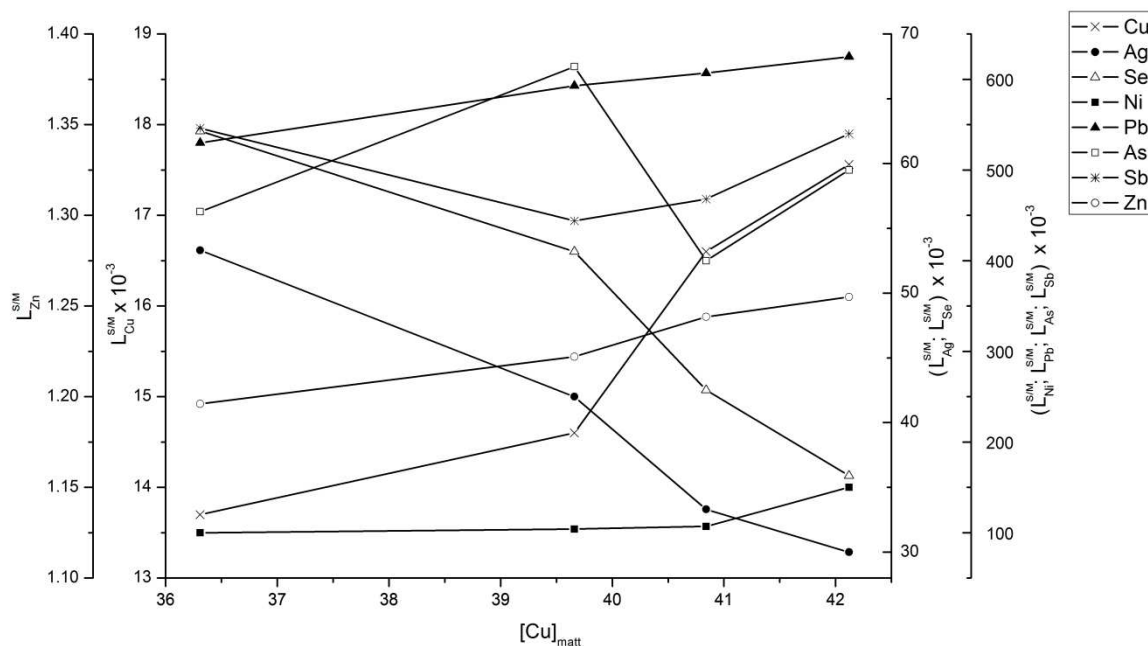


bakrencu. Sadržaj bakra u bakrencu ima najmanji uticaj na  $L_{Me}^{S/M}$  za Zn, Sb, Pb i As, dok je uticaj na koeficijent distribucije za Cu, Ag, Se i Ni mnogo izraženiji.



Slika 5. Koeficijent distribucije  $L_{Me}^{S/M}$  za pojedine elemente

Bakrenac po svom sastavu predstavlja trojni sistem Cu-Fe-S, odnosno binarni sistem dva sulfida  $Cu_2S - FeS$ . U ispitivanom sistemu sadržaj Cu bio je u granicama od 36.31 do 42.12% Cu, 34.91 do 29.44 % Fe i 26.13 – 25.45% S. Sa porastom sadržaja Cu u bakrencu sadržaj Fe opada što za prisutne komponente uvećava verovatnoću njihovog rastvaranja, odnosno stvaranje binarnih sistema Cu – Me. Na slici 6 prikazana je zavisnost  $L_{Me}^{S/M}$  od sadržaja bakra u bakrencu. Dobijeni rezultati u industrijskim uslovima pokazuju da sa porastom sadržaja bakra u bakrencu  $L_{Me}^{S/M}$  za Cu, Zn i Pb raste, za Ag, Se opada, a za Ni, Sb i As promena je skoro neznatna. Sa porastom  $L_{Me}^{S/M}$  sadržaj Me u bakrencu opada.



Slika 6. Zavisnost  $L_{Me}^{S/M}$  od sadržaja bakra u bakrencu

Termodinamične osobine realnih rastvora može se na najbolji način opisati putem koncepta ekse funkcija. Ekse Gibsova energija mešanja je jednaka razlici između stvarne Gibsove energije mešanja rastvora i Gibsove energije mešanja koju bi rastvor imao ukoliko bi bio idealan:

$$\Delta G^{xs} = \Delta G^{mix} - \Delta G^{id} \quad (4)$$

Negativna vrednost za  $\Delta G^{xs}$  u i – j-tom binarnom sistemu odgovara slučaju kada je i – j energija vezivanja negativnija od i – i i j – j energija veze, što dovodi do tendencije ka „uređenju“ u rastvoru, gde i - atomi nastoje da imaju samo j - atome za najbliže susede i obrnuto.

Negativna vrednost za  $\Delta G^{xs}$  u tom slučaju ukazuje na tendenciju formiranja jedinjenja između dve komponente. U suprotnom slučaju, pozitivna  $\Delta G^{xs}$  se javlja onda kada je i – j energija vezivanja manje negativna od i – i i j – j energija veze, tako da uzrokuje tendenciju ka razdvajanju faza ili “grupisanju” u rastvoru.

Osnovni oblik jednačine ekse Gibsove energije mešanja za binarni i – j rastvor je:

$$\Delta G^{xs} = x_i x_j L_{ij} \quad (5)$$

Ukoliko je parametar  $L_{ij}$  regularnog rastvora, konstanta nezavisna od temperature, model termodinamičkog rastvora se naziva regularni. Međutim, termin binarni regularni rastvor nije dovoljan da objasni ponašanje realnog rastvora. Najčešće se proširuje pomoću sledeće jednačine.

$$L_{ij} = \sum_{v=0}^k (x_i - x_j)^v L_{ij} \quad (6)$$

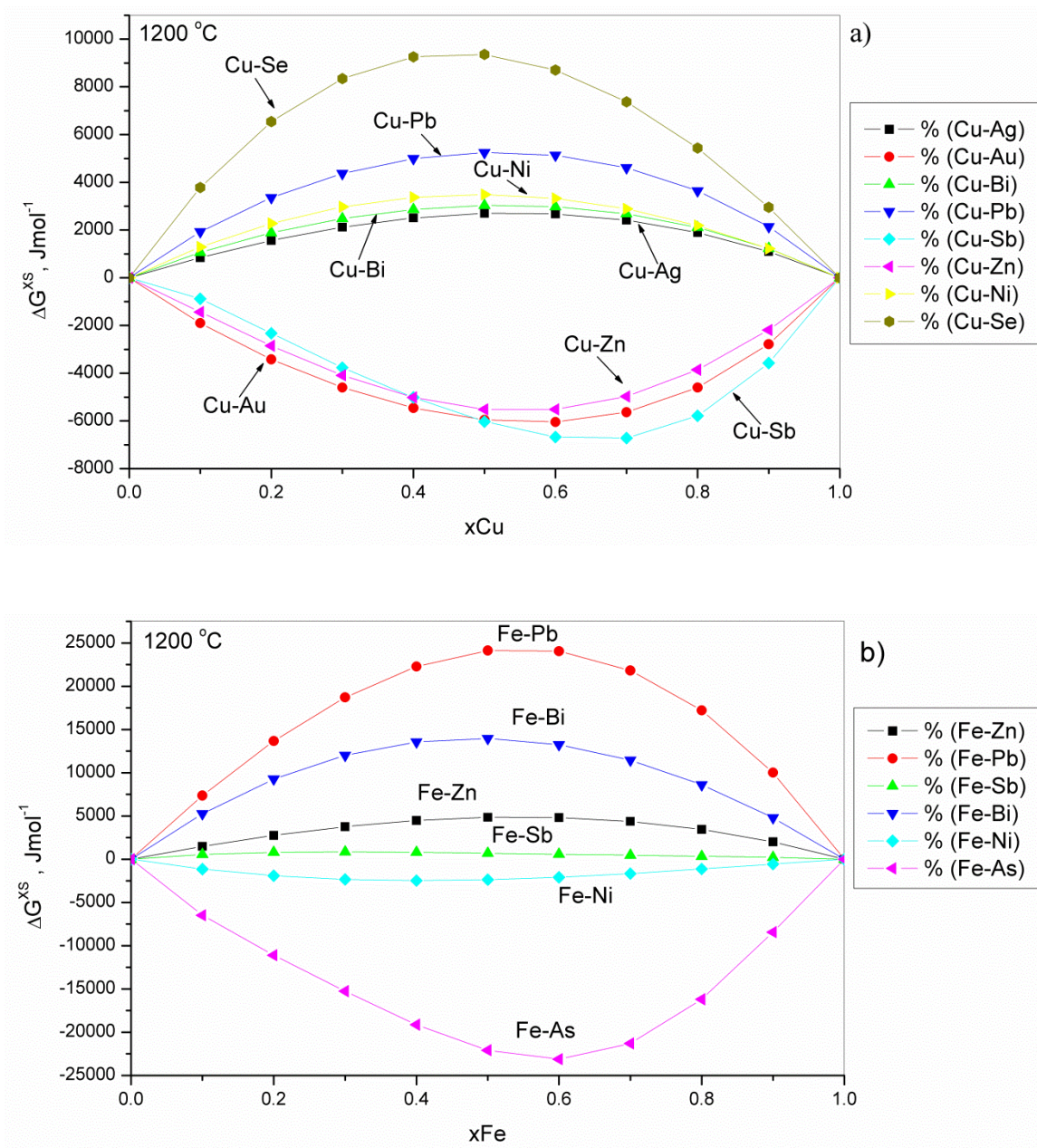
Ovakva forma zavisnosti od sastava za binarne interakcije je šire poznata kao Redlich - Kister (RK) nizovi. Parametri  ${}^v L_{ij}$  u RK nizovima su najčešće zavisni od temperature:

$${}^v L_{ij} = {}^v a_{ij} + {}^v b_{ij} T \quad (7)$$

Optimizovane vrednosti za RK parametre tečne faze, koji su objavljeni u literaturi, iskorišćeni su za izračunavanje  $\Delta G^{xs}$  na 1200°C u binarnim Cu – X i Fe – X sistemima. Optimizovani RK parametri za tečnu fazu, u Cu – X (X = Ag, Au, Bi, Pb, Sb, Zn, Ni, Se) sistemima su preuzeti iz COST 531 termodinamičke baze podataka (Dinsdale et al., 2008). Za Fe – X (X = Zn, Pb, Sb, Bi, Ni, As) sisteme RK parametri su publikovani u referenci (SGTE, 2012), (slika 7).

Dobijeni rezultati ukazuju da se celokupni sadržaj Au koncentriše u bakrencu, zbog visokih negativnih vrednosti  $\Delta G^{xs}_{Cu-Au}$  i Bi, koji sa Cu gradi približno idealne rastvore, zato što  $\Delta G^{xs}_{Cu-Bi}$  teži nuli. Takođe,  $L^{S/M}_{Ag}$  opada zbog toga što  $\Delta G^{xs}_{Cu-Ag}$  teži nuli, što ovaj sistem približava poziciji idealnih rastvora u koncentracijskom području razmatranih sistema što se odnosi i na  $L^{S/M}_{Ni}$ , koji ne trpi veliku promenu sa porastom sadržaja bakra u bakrencu. Porast  $L^{S/M}_{As}$  sa porastom sadržaja Cu u bakrencu može se objasniti činjenicom da se smanjuje sadržaj Fe u bakrencu, a u sistemu Fe – As promena  $\Delta G^{xs}_{Fe-As} < 0$ . Porast  $L^{S/M}_{Cu}$  sa porastom sadržaja bakra u bakrencu ukazuje na porast sadržaja Cu u šljaci zbog većeg sadržaja Cu u kapljicama bakrenca u šljaci, (slika 5) (Zivkovic et al., 2010).

Promene  $L^{S/M}_{Me}$  od sadržaja bakra u bakrencu za Pb, Zn, Se i Sb su složene, zavise od velikog broja parametara i ne mogu se objasniti samo na bazi rezultata  $\Delta G^{xs}_{Cu-Me}$  i  $\Delta G^{xs}_{Fe-Me}$  koji su prikazane na slici 7.



Slika 7. Zavisnost  $\Delta G^{xs}$  za Cu – Me (a) i Fe – Me (b) na temperaturi od 1200°C

### 5.1.3. Zaključak

Distribucija Cu, Au, Ag, Ni, Se, Zn, As, Sb, Pb i Bi između šljake i bakrenca u procesu topljenja sulfidnih koncentrata bakra zavisi pored sastava šljake i od sadržaja bakra u bakrencu. Smanjenje koeficijenta distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  sa povećanjem sadržaja Cu u bakrencu za Ag uslovljeno je vrednostima  $\Delta G^{xs}$  za sistem Cu - Ag koji teži nuli, odnosno ovi elementi grade približno idealne rastvore. Slično ponašanje imaju i elementi: Au, Bi i Ni koji se koncentrišu u bakrencu zbog težnje ovih elemenata da sa

bakrom grade približno idealne rastvore. Porast  $L^{S/M}_{Me}$  za Pb, Zn Se i Sb je mnogo složenije i ne može se objasniti raspoloživim podacima. Objašnjenja promene  $L^{S/M}_{Me}$  za ove elemente zahteva dodatna istraživanja.

## 5.2. UTICAJ BAZICITETA ŠLJAKE NA KOEFICIENTE DISTRIBUCIJE BAKRA I PRATEĆIH ELEMENATA IZMEĐU KAMENCA I ŠLJAKE

### 5.2.1. Uvod

U svetu je 2000. godine radilo 200 topionica bakra u 54 zemlje sveta. Taj broj se u većoj meri zadržao i danas uz uvećanje kapaciteta pojedinih pogona. Najčešće korišćene tehnologije u topionicama bakra su: Outokumpu flash smelting, Noranda reactor system, Mitsubishi continuous smelting and converting, El Teniente converter, Inco's bulk concentrate flash furnace, Vanyukov smelting system, Isasmelt system, Reverberatory furnace system smelting, Blast furnace smelting, KIVCET cyclone smelting, KHD Conop process i Flame cyclone smelting (Moskalyk & Alfantazi, 2003). U preko 20% topionica u svetu zastupljen je Outokumpu flash smelting sistem topljenja tako da je ovaj proces danas dominantan u tehnologiji dobijanja bakra iz sulfidnih koncentrata (Gui et al., 2007; Moskalyk & Alfantazi, 2003).

U skoro svim sistemima topljenja sulfidnih koncentrata bakra postoji faza u kojoj se dobija dvofazni sistem šljaka i kamenca u kojoj se raslojavanjem odvaja kamenac za dalju preradu i šljaka sa kojom se iz sistema izdvaja najveća količina nekorisnih komponenata. Sadržaj korisnih komponenata a pre svega bakra u šljaci je različita u različitim procesima i kreće se u granicama od 0,5 do 2 %. Šljake sa visokim sadržajem bakra koje se dobijaju kod autogenih procesa topljenja najčešće se flotiraju radi povećanja ukupnog iskorišćenja bakra ili se prerađuju na drugi način (Gorai et al., 2003; Shi et al., 2008). Pored ovoga koriste se i u industriji cementa (Shi et al., 2008) ili se posle tretiranja deponuju na jalovište. Šljaka dobijena topljenjem u plamenim pećima sadrži bakar u granicama 0.5 – 0.6% Cu i kao takva se u najvećem broju slučajeva deponuje na jalovište.

Pored bakra u koncentratima su prisutni i drugi obojeni metali (Ni, As, Co, Bi, Pb, Zn, Se, Te, itd.) kao i plemeniti i platinski metali (Au, Ag, Pt, Rd...). U fazi topljenja u razdvajanju oksidne (nekorisne) faze u vidu šljake i faze mata, važna je distribucija ovih elemenata između šljake i korisne faze (mata) s obzirom da se u narednim fazama prerade šljake obično koristi samo bakar, dok ostale komponente bivaju trajno izgubljene. Takođe, sa dimnim gasovima u obliku prašine distribuira se u okolinu

određena količina obojenih metala kao i sumpora u obliku SO<sub>2</sub> gasa (Mihajlović et al., 2010). Prevođenje obojenih i plemenitih metala u što većem stepenu u fazu mata ili bakra (kod procesa konvertorovanja) je važni element za ukupnu ekonomiju pirometalurškog postupka dobijanja bakra.

Uticaj baziciteta šljake na koeficijent distribucije bakra proučavala je Mitevska et al. (2000), kao uticaj na koeficijente distribucije As, Sb i Bi između bakrenca i šljake u fazi topljenja (Mitevska & Živkovic, 2002). Zavisnost sadržaja bakra u šljaci topljenja od hemijskog sastava šljake proučavao je Živkovic et al. (2010). U ovim istraživanjima utvrđena je značajna korelacija između sadržaja bakra u šljaci od sadržaja osnovnih komponenti šljake: FeO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa koeficijentom determinacije  $R^2 = 0.7 - 0.9$ .

U literaturi se uglavnom razmatraju gubici bakra sa šljakom topljenja (Jalkanen et al., 2003; Mihajlović et al., 2011; Mitevska et al., 2000; Živkovic et al., 2010; Živković et al., 2009), dok se podaci vezani za distribuciju ostalih elemenata između šljake i bakrenca mnogo ređe mogu pronaći u novijoj literaturi (Mitevska & Živkovic, 2002). U ovom poglavlju prezentiraju se rezultati istraživanja uticaja sastava i baziciteta šljake na koeficijent distribucije pojedinih metala između šljake i kamenca. Rezultati su dobijeni u posebno organizovanom eksperimentu u industrijskim uslovima topljenja u plamenoj peći u topionici bakra u Boru. Cilj ovog istraživanja je utvrđivanje uticaja pojedinih komponenata šljake na koeficijent distribucije korisnih komponenata između šljake i bakrenca u fazi topljenja, da bi se korekcijom sastava šarže moglo upravljati iskorišćenjem pojedinih komponenata.

U Tabeli 1, date su vrednosti deskriptivne statistike za sadržaje pojedinih analiziranih elemenata. Analizirani statistički skup sadržao je za svaku komponentu po 160 vrednosti što daje mogućnost pouzdanog zaključivanja na osnovu dobijenih rezultata u ovom eksperimentu.

Tabela 1. Deskriptivna statistika sadržaja pojedinih analiziranih elemenata u šljaci i kamencu

	Opseg	Minimum	Maksimum	Sred. vred.	St. Devijacija	Varijansa
SiO2_S	3.22	30.40	33.62	31.9950	.98372	.968
FeO_S	4.43	42.26	46.69	44.2425	1.27759	1.632
Fe3O4_S	.54	7.14	7.68	7.4581	.14321	.021
CaO_S	.39	4.56	4.95	4.7450	.12334	.015
Al2O3_S	.41	3.24	3.65	3.4306	.11352	.013
Cu_S	.43	.44	.87	.6294	.12396	.015
Au_S	5.00E-05	0.00	5.00E-05	8.13E-06	.00001	1.63E-10
Bi_S	1.90E-03	1.00E-04	2.00E-03	.0008	.00047	2.25E-07
Se_S	.01	2.00E-03	.01	.0044	.00219	4.78E-06
Ag_S	.01	8.00E-04	.01	.0029	.00175	3.08E-06
Te_S	1.50E-03	0.00	1.50E-03	.0003	.00053	2.83E-07
Ni_S	.06	4.00E-03	.06	.0234	.01574	2.48E-04
Co_S	.05	.02	.07	.0356	.01315	1.73E-04
Pb_S	.14	.11	.25	.1756	.04179	.002
As_S	.05	.01	.06	.0288	.01544	2.38E-04
Sb_S	.01	1.00E-03	.01	.0036	.00219	4.80E-06
Zn_S	.32	.48	.80	.6325	.09623	.009
Cu_M	5.81	36.31	42.12	39.7425	2.23519	4.996
Fe_M	5.47	29.44	34.91	31.6450	2.09867	4.404
S_M	.68	25.45	26.13	25.7625	.25439	.065
Au_M	.03	.03	.06	.0525	.01342	1.80E-04
Bi_M	.05	.01	.06	.0300	.01932	3.73E-04
Se_M	.10	.06	.16	.0975	.04025	.002
Ag_M	.07	.03	.10	.0600	.02633	.001
Te_M	.01	.01	.02	.0145	.00278	7.73E-06
Ni_M	.13	.15	.28	.2075	.04865	.002
Co_M	.08	.21	.29	.2400	.03183	.001
Pb_M	.21	.20	.41	.3025	.07810	.006
As_M	.08	.03	.11	.0650	.03055	.001
Sb_M	.01	.00	.01	.0080	.00350	1.23E-05
Zn_M	.19	.43	.62	.5275	.08210	.007
B	.29	1.46	1.75	1.5958	.08537	.007

Vrednosti standardne devijacije za pojedine varijable ukazuju na to da se sve analizirane vrednosti pokoravaju normalnoj Gausovoj raspodeli što daje mogućnost korišćenja multilinearne regresione analize (MLRA) ili nelinearnih modela veštačkih neuronskih mreža (ANNs) (Đorđević et al., 2010; Kemp et al., 2007; Mihajlović et al., 2010; Mihajlović et al., 2011).

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 1, očigledno je da osnovne komponente u šljaci (SiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, čak i CuS kao i ZnS) imaju više vrednosti varijansi, koja direktno može da se objasni uzročno posledičnom zavisnošću njihove distribucije između šljake i kamenca sa bazicitetom. Isti je slučaj i sa osnovnim



komponentama mata (Cu, Fe, S, kao i PbM i ZnM). Ostale komponente u šljaci i kamencu imaju dosta nisku vrednost varijanse. Ipak, samom tehnologijom proizvodnje bakra u plamenoj peći, kao i fizičko hemijskim karakteristikama šljake i kamenca, sadržaj ovih komponenti je limitiran u granicama datim u tabeli 1, koje su suviše niske za postojanje značajne varijanse. Ipak, neosporna je činjenica da je distribucija svakog od ovih elemenata (čak prisutnog u tragovima u šljaci i kamencu) direktno u funkciji sastava i baziciteta šljake, kao i sastava kamenca. U daljem tekstu je izvršena detaljna analiza uticaja sastava i baziciteta šljake, kao i sastava kamenca na koeficijent distribucije pratećih elemenata između šljake i kamenca.

### 5.2.1. Teorijska osnova

U toku topljenja, elementi prisutni u šarži topljenja ponašaju se na različite načine. Termodinamički posmatrano, distribucija metala između bakrenca i šljake analizira se na osnovu njihovog afiniteta prema sumporu i kiseoniku, odnosno ravnoteže reakcije na granici deobe faza šljaka - bakrenac:



čija konstanta ravnoteže ima sledeći oblik:

$$K_1 = (a_{\text{MeO}}/a_{\text{MeS}})(a_{\text{FeS}}/a_{\text{FeO}}) \quad (9)$$

Kako su u bakrencu sa srednjim sadržajem bakra od 40-50%, aktivnosti FeS i FeO jednake i iznose 0.4 (Mitevaska et al., 2000; Moskalyk & Alfantazi, 2003), onda je:

$$K_1 = (a_{\text{MeO}}/a_{\text{MeS}}) = ((X_{\text{MeO}}) / [X_{\text{MeS}}]) \cdot ((\gamma_{\text{MeO}}) / [\gamma_{\text{MeS}}]) \quad (10)$$

Gde je:  $(X_{\text{MeO}})$  – molski udeo oksida metala u šljaci,

$(\gamma_{\text{MeO}})$  – koeficijent aktivnosti MeO u šljaci,

$[ \text{MeS} ]$  – molski udeo MeS u bakrencu

$[ \gamma_{\text{MeS}} ]$  – koeficijent aktivnosti MeS u bakrencu.

Izračunate vrednosti  $\Delta G^0_{1573 \text{ K}}$  za reakciju (8) za dvanaest najčešće prisutnih metala u sistemu kamenac – šljaka, daju termodinamičke informacije o ponašanju pojedinih metala u ispitivanom sistemu, koje su prikazane u tabeli 2.

Tabela 2. Termodinamičke vrednosti za distribuciju metala između šljake i kamenca na 1573 K

Element	$\Delta G^0_{1573\text{K}}$ ( kJ/mol·K)	K	$(\gamma_{\text{MeO}}) / [\gamma_{\text{MeS}}]$	$(X_{\text{MeO}}) / [X_{\text{MeS}}]$
Ag	201.0	$2.1 \times 10^{-7}$	1.00	$2.1 \times 10^{-7}$
As	- 14.2	3.0	$\approx 0.20$	15.00
Bi	125.6	$6.7 \times 10^{-5}$	$\approx 0.20$	$3.4 \times 10^{-4}$
Co	3.3	$7.8 \times 10^{-1}$	1.00	$7.8 \times 10^{-1}$
Cu	129.7	$4.9 \times 10^{-5}$	1.00	$4.9 \times 10^{-5}$
Ni	39.0	$5.1 \times 10^{-2}$	$\approx 5.00$	$\approx 0.01$
Pb	59.2	$1.1 \times 10^{-2}$	$\approx 0.20$	$\approx 0.05$
Sb	-15.4	3.3	$\approx 0.20$	16.50
Zn	30.9	$9.4 \times 10^{-2}$	0.05	2.00
Au	Nema podataka			
Se	Ne gradi sulfide			
Te	Ne gradi sulfide			

Na osnovu vrednosti  $\Delta G^0_{1573\text{K}}$ , (tabela 2), može se zaključiti da najstabilnije okside stvaraju As i Sb, što znači da u procesu topljenja oksidišu i prelaze u šljaku. Na drugoj strani, Ag, Cu i Bi u najvećoj meri prelaze u bakrenac. U uslovima topljenja u plamenoj peći prisutno je isparavanje pojedinih elemenata Zn, Pb i As pa se deo ovih elemenata iz sistema topljenja odstranjuje sa dimnim gasovima u obliku prašine. Na distribuciju pojedinih elemenata između šljake i kamenca utiču brojni uslovi kao na primer: viskozitet šljake, rastvorljivost, parcijalni pritisak kiseonika, a u najvećoj meri utiče i sastav šljake odnosno njen bazicitet (Mitevska & Živkovic, 2002; Mitevska et al., 2000; Živkovic et al., 2010).

Šljaka kod topljenja sulfidnih koncentrata bakra je fajalitnog tipa u kojoj pored dominantnog sadržaja  $\text{SiO}_2$  i  $\text{FeO}$  koji čine oko 80% njenog sastava, u približnom odnosu sadrži još:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pogodan pokazatelj za definiciju oksidativnih sposobnosti šljake od koje zavisi brzina odvijanja reakcije (8), je koeficijent baziciteta kojim se definiše odnos baznih prema kiselim oksidima u šljaci (Mitevska et al., 2000):

$$B_s = \frac{(\text{FeO}) + (\text{CaO}) + (\text{MgO}) + (\text{MeO}) + \dots}{(\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Fe}_3\text{O}_4) + (\text{Me}_x\text{O}_y) + \dots} \quad (11)$$

Distribucija elementa između faza šljake i mata kao i uslovi koji dovode do maksimalnog povraćaja elementa u bakrencu odnosno maksimalne eliminacije u šljaci

su veoma bitni za metalurge. Koeficijent distribucije za bakar i druge elemente definiše se kao:

$$I_{Me}^{S/M} = \frac{(Me)}{[Me]} \quad (12)$$

Gde je :

(Me) – sadržaj metala u šljaci

[Me] - sadržaj metala u bakrencu

Kakva će distribucija biti između šljake i bakrenca zavisi od hemijskih reakcija u šljaci, od hemijskih reakcija na međufazi šljaka – bakrenac kao i sedimentacije metala kroz sloj šljake (Shi et al., 2008).

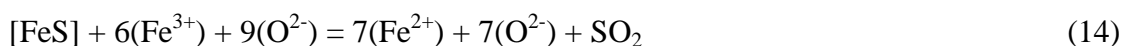
Jalkanen et al. (2003) sugeriše da se redukcija oksida plemenitijih metala (u odnosu na železo), rastvorenih u šljaci, odvija kroz brzu neravnotežnu reakciju tipa:



Ovo dovodi do formiranja fine metalične disperzije u šljaci sa veoma malom brzinom taloženja. Magnetit taložeći se kroz sloj šljake, nailazi na granicu deobe faza šljaka - bakrenac gde reaguje sa sulfidom železa iz bakrenca oslobađajući SO<sub>2</sub> gas. Ovaj gas na svom putu kroz sloj šljake ka gasnom prostoru u peći stvara efekat “flotiranja“, kojim povlači suspendovane čestice sulfida sadržanih u šljaci ka površini rastopa i na taj način ih zadržava u šljaci do njenog konačnog ispuštanja iz peći. Na svom putu na više, mehurić se deli ili spaja sa drugim mehurićima, gubi opnu, što dovodi do toga da se u sloju šljake javljaju kapi bakrenca koje nisu posledica primarnog topljenja koncentrata. U ovim kapljicama bakrenca nalaze se rastvoreni ostali obojeni, retki i plemeniti metali koji su u istom odnosu sadržani i u bakrencu, što predstavlja deo ovih metala koji su mehanički zadržani u sloju šljake. Na slici 2 prikazana je kap bakrenca u mehuriću u toku „flotiranja“ kroz sloj šljake (poglavlje 5.1)

Pored mehanički zadržanih elemenata u šljaci topljenja usled nedostatka potrebnog vremena za potpuno raslojavanje, u šljaci su sadržani i hemijski vezani elementi kao što su : bakar i drugi obojeni, retki i plemeniti metali. U rastopu šljake kiseonik je sadržan u tri oblika i to: kao slobodni O<sup>2-</sup> anjon, jednom valencom vezan za silikatni kompleks O<sup>-</sup> i obema valencama vezan za silikatni kompleks O<sup>0</sup>. S obzirom da je rastop šljake u kontaktu sa gasnom atmosferom koja sadrži kiseonik, i da dolazi do stvaranja magnetita u procesu topljenja koncentrata kao i priliva magnetita sa konvertorskom šljakom (u

nekim topionicama), aktivnost jona  $O^{2-}$  u šljaci je viša od one koja odgovara ravnotežnom stanju sistema  $FeO - SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - Fe_3O_4$ . Ova činjenica, da u šljaci postoji “višak”  $O^{2-}$  dovodi do odvijanja reakcije u sloju šljake ili na granici deobe faza šljaka-bakrenac:



Reakcija (14) omogućava redukciju  $Fe^{3+}$  jona koji dalje pomažu odvijanju neravnotežne reakcije (13), gde dolazi do precipitacijom fine disperzije metaličnog bakra. Da bi se održala elektroneutralnost sistema, jedan “višak”  $O^{2-}$  jon oksidiše dva fero jona do feri jona, tako da su aktivnosti  $Fe^{3+}$  i “višak”  $O^{2-}$  jona za dati sastav šljake proporcionalne.

### 5.2.2. Eksperimentalni rezultati

Eksperimentalna istraživanja izvedena u plamenoj peći topionice bakra u Boru po opisanoj proceduri (Živković et.al., 2011) pokazuju da sa Ag, B, Be, Co, Cr, Ga, In, Mn, Ni, Se, Sn, Sr, Ti, V i W ponašaju kao bakar, tj. njihove koncentracije u šljaci od površine rastopa ka površini bakrenca rastu, dok koncentracije As, Ba, Bi, Ce, Cl, Sc, Y, Zn i Cr opadaju. Što se tiče ostalih elemenata, u ovom istraživanju nije bilo dovoljno podataka da bi se mogli da izvedu pouzdani zaključci (Mitevska, 2000). Na osnovu podataka koji su eksperimentalno sakupljeni u dovoljno velikom skupu za statističku analizu i čija je deskriptivna statistika data u tabeli 1, u ovom istraživanju su analizirani koeficijenti distribucije između bakrenca i šljake za sledeće elemente: Cu, Ag, Au, Se, Te, Sb, As, Pb, Zn, Bi, Ni i Co. Istovremeno, navedeni elementi se najčešće sreću u koncentratima bakra pa analiza njihove distribucije između bakrenca i šljake u procesu topljenja sulfidnih koncentrata ima, pored teorijskog i praktični značaj za metaluršku praksu. Pokazano je, (Zivkovic et al., 2010; Živković et al., 2009) da sastav šljake topljenja sulfidnih koncentrata utiče na sadržaj bakra u njoj. U ovom istraživanju učinjen je korak dalje u ispitivanju uticaja sastava šljake i bakrenca na distribuciju ostalih pratećih elemenata. Prvi korak u analizi uticaja sastava bakrenca i šljake na koeficijent distribuciju navedenih elemenata sastojao se u proračunu korelacije između koeficijenta distribucije pratećih elemenata i sadržaja osnovnih komponenti šljake. U tabeli 3 prikazane su vrednosti Paersonovih koeficijenata korelacije za koeficijente

distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  (Me: Cu, Au, Bi, Se, Ag, Te, Ni, Co, Pb, Zn, Sb i As) i sadržaja osnovnih komponenata šljake ( $FeO$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Al_2O_3$  i  $CaO$ ) kao i baziciteta šljake.

Dobijeni rezultati ukazuju da sadržaj  $FeO$  u šljaci ima najveću pozitivnu korelaciju sa  $L^{S/M}_{Cu}$ , kao i značajne pozitivne korelacije sa Bi, Zn, Ni, Co i Sb i As u opadajućem nizu. Statistička značajnost ove korelacije iznosi  $p < 0.01$ , a za As  $p < 0.05$ . Za Se i Ag ne postoji statistička značajnost dobijenih rezultata. Za elemente Au, Te i Pb utvrđena je vrlo niska negativna korelacija sa porastom sadržaja  $FeO$  u šljaci, ali bez statističke značajnosti. Sadržaj silicijumdioksida u šljaci topljenja ima negativnu korelaciju sa koeficijentom distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  između šljake i bakrenca u opadajućem nizu od Cu, Bi, sa  $p < 0.01$  a za Ni, Co, Zn sa  $p < 0.05$ , dok za Ag, Pb, Sb i As ne postoji statistička značajnost za izračunate vrednosti koeficijenta distribucije. Slaba pozitivna korelaciju sadržaja  $SiO_2$  u šljaci sa  $L^{S/M}_{Me}$  utvrđena je za Te, Se i Au, ali bez statističke značajnosti dobijenih rezultata. Sadržaj magnetita u šljaci topljenja u pozitivnoj korelaciji je sa koeficijentom distribucije za Cu, Bi, Zn, Ni, Co sa  $p < 0.01$ , dok za Sb i Ag iznosi  $p < 0.05$ , u opadajućem nizu, dok se beznačajne negativna korelacija javlja za Au, Te i Pb, bez statističke značajnosti izračunatih vrednosti. Sadržaj  $CaO$  u šljaci ima izraženu negativnu korelaciju sa koeficijentom distribucije za Cu sa  $p < 0.01$ ; za Bi, Zn, Ni sa  $p < 0.05$  a za Sb, Co, As, As, Ag i Pb bez statističke značajnosti, u opadajućem nizu. Niske pozitivne vrednosti za R utvrđene su za Au, Se i Te bez statističke značajnosti dobijenih rezultata. Na kraju, sadržaj  $Al_2O_3$  u šljaci imaju jaku negativnu korelaciju sa koeficijentom distribucije u opadajućem nizu za: Cu i Bi sa  $p < 0.01$ ; za Zn, Ni, Co i Sb sa  $p < 0.05$ ; za As Ag i Se nije utvrđena statistička značajnost dobijenih vrednosti. Male pozitivne vrednosti za R u odnosu na koeficijente distribucije za Au, Te i Pb dobijene su u opadajućem nizu ali bez statističke značajnosti.

Jednačine MLRA modela zavisnosti koeficijenta distribucije ( $LS/MMe$ ) u funkciji sastava šljake su date u Tabeli 4.

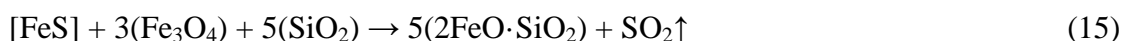
Tabela 3. Vrednosti Paersonovih koeficijena za  $L^{S/M}_{Me}$  nekih elemenata sadržanih u šljaci, sastav i bazicitet šljake

	L_Cu	L_Au	L_Bi	L_Se	L_Ag	L_Te	L_Ni	L_Co	L_Pb	L_Zn	L_Sb	L_As	SiO <sub>2</sub> _S	FeO_S	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _S	CaO_S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _S	B	
L_Cu	1																		
L_Au	-.122	1																	
L_Bi	.846**	-.047	1																
L_Se	.428	.506*	.428	1															
L_Ag	.724**	.123	.722**	.816**	1														
L_Te	.009	.764**	.020	.771**	.324	1													
L_Ni	.856**	.261	.791**	.747**	.787**	.431	1												
L_Co	.836**	.117	.863**	.725**	.918**	.268	.877**	1											
L_Pb	-.423	-.390	-.429	-.912**	-.786**	-.645**	-.671**	-.714**	1										
L_Zn	.884**	.025	.799**	.597*	.887**	.053	.827**	.920**	-.598*	1									
L_Sb	.841**	.056	.844**	.734**	.905**	.242	.911**	.931**	-.658**	.904**	1								
L_As	.711**	.117	.773**	.671**	.818**	.275	.770**	.896**	-.673**	.814**	.841**	1							
SiO <sub>2</sub> _S	-.836**	.315	-.647**	.080	-.294	.327	-.550*	-.505*	-.061	-.596*	-.467	-.375	1						
FeO_S	.929**	-.281	.790**	.102	.495	-.262	.687**	.672**	-.113	.751**	.661**	.557*	-.963**	1					
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> _S	.883**	-.232	.698**	.096	.446	-.182	.648**	.629**	-.088	.676**	.572*	.510*	-.967**	.965**	1				
CaO_S	-.824**	.188	-.616*	.046	-.296	.249	-.559*	-.506*	-.032	-.598*	-.448	-.360	.985**	-.937**	-.954**	1			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _S	-.852**	.215	-.690**	-.015	-.350	.201	-.609*	-.563*	.034	-.611*	-.497*	-.446	.984**	-.954**	-.983**	.976**	1		
B	.887**	-.302	.730**	.006	.395	-.302	.621*	.595*	-.023	.678**	.566*	.476	-.991**	.990**	.975**	-.969**	-.980**	1	

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

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

Sumarno definisan uticaj sastava šljake na koeficijent distribucije preko baziciteta šljake pokazuje da bazicitet šljake -  $B_s$  ima značajnu pozitivnu korelaciju sa koeficijentom distribucije  $L_{Me}^{S/M}$  u opadajućem nizu za: Cu, Bi i Zn sa  $p < 0.01$ ; Ni, Co, Sb sa  $p < 0.05$ ; As, Ag i Se bez statističke značajnosti. Negativna korelacija sa niskim vrednostima za R dobijena je za: Au, Te, i Pb ali bez statističke značajnosti dobijenih rezultata. Dobijeni rezultati ukazuju da se smanjenjem baziciteta šljake, odnosno uvećanjem sadržaja  $SiO_2$  u njoj, može se uticati na smanjenje sadržaja brojnih komponenata u šljaci. Povećani sadržaj  $SiO_2$  u šljaci pomera ravnotežu reakcije na granici deobe faza šljaka - bakrenac zbog prisustva magnetita u njoj:



Zahvaljujući odvijanju reakcije (15) smanjuje se oksidacioni potencijal šljake a time i stvaranje MeO u šljaci, što uslovljava smanjenje sadržaja hemijski rastvorenih metala u njoj. Povećanje sadržaja  $SiO_2$  u šljaci uvećava stvaranje Si-O anjonskih kompleksa koji smanjuju jonsko-elektronsku razmenu kroz međufaznu granicu, čime se povećava međufazni napon na granici deobe šljaka – bakrenac. S druge strane povećanje sadržaja  $SiO_2$  po definiciji uvećava viskozitet šljake, međutim prisutni FeO u visokom sadržaju u šljaci, preko 40%, ruši mrežu silikata što na kraju smanjuje viskozitet šljake. Na taj način, dolazi do koalescencije sitnodisperznih kapi bakrenca u šljaci, koji u velikoj meri nosi u sebi rastvorene druge metale. Na taj način se olakšava prelaz kapi bakrenca iz šljake u bakrenac, što dovodi do smanjenja sadržaja Cu u šljaci kao i u njemu rastvorenih pratećih metala.

Bazni oksidi FeO i CaO u šljaci sulfidnog topljenja koncentrata bakra su rušitelji silikatne mreže. Energija mešanja u sistemu FeO –  $SiO_2$  se mnogo ne menja što ukazuje da se ovaj sistem približno pokorava Raultovom zakonu idealnih rastvora. Najveće negativno odstupanje od linije Raultovog zakona o idealnim rastvorima u razmatranom sistemu šljake ima binarni sistem CaO –  $SiO_2$  što u sistemu u kojima postoje  $SiO^{4+}$  i  $Ca^{2+}$ , koji su međusobno razdvojeni elektronskim oblikom kiseonika, deformiše ovaj niz u stranu  $SiO^{4+}$ . Rezultat ovoga je jaka veza Si-O i slaba veza Ca-O, pa je zbog toga energija mešanja negativna (Živković & Savović, 1977). Jača veza između Fe-O od Ca-O uslovljava suprotnu deformaciju elektronskog oblaka kiseonika koji je razdeljen na katjone  $Fe^{2+}$  i  $Si^{4+}$ . Raspodela elektronskog oblaka je uglavnom jednakomerna, a

energija mešanja zbog uzajamne kompenzacije polarizacionih uticaja približno je jednaka nuli (Goni & Sanchez, 2009; Mitevska et al., 2000). Sadržaj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  smanjuje koncentraciju Cu i nekih metala u šljaci zbog visokog jonskog potencijala  $\text{Al}^{3+}$  dolazi do formiranja Al-O anjonskih kompleksa, koji pojačavaju efekat Si-O kompleksa kao graditelji mreže. Ovi kompleksi smanjuju oksidacioni potencijal šljake, a time i stvaranja oksida metala sadržanih u njoj. Pored toga, sa povećanjem sadržaja Al-O kompleksa, raste međufazni napon između bakrenca i šljake, i tako smanjuje mehaničke gubitke bakrenca u šljaci (Mitevska, 2000; Mitevska et al., 2000).

Pored uticaja sastava šljake na koeficijent distribucije pojedinih elemenata, koji je neosporno potvrđen rezultatima datim u tabeli 3, interesantno je analizirati i međuzavisnost koeficijenata distribucije pojedinih pratećih elemenata. Na taj način, analizom podataka iz matrice regresione analize (tabela 3) dolazimo do zaključka da su najveće pozitivne korelacije, iznad 0.8 sa  $p < 0.05$ , ostvarene između  $L^{S/M}_{Me}$  za Cu – Bi, Cu – Ni, Cu – Co, Cu – Zn i Cu – Sb, Bi – Co, Bi – Sb, Se – Ag, Ag – Co, Ag – Zn, Ag – As, Ag – Sb, Co – Ni, Ni – Zn, Ni – Sb, Co – Zn, Co – Sb, Co – As, Zn – Sb, Zn – As, As – Sb. Negativna korelacija sa istom statističkom značajnošću registrovana je između Pb i Se. Dobijeni rezultati ukazuju na složenost razmatranog sistema u kome koncentracije pojedinih elemenata u šljaci zavise od oksidacionog potencijala šljake, kao i afiniteta pojedinih elemenata jednih prema drugima, dok je najznačajniji odnos afiniteta prema bakru zbog njegove najveće koncentracije u šljaci i u bakrencu.

Postojanje značajne korelacije između koeficijenata distribucije ( $L^{S/M}_{Me}$ ) pratećih elemenata i sastava šljake, govori u prilog da je moguće formirati multilinearne regresione jednačine modela zavisnosti koeficijenata distribucije od sastava i baziciteta šljake. Na taj način, multilinarom regresionom analizom (MLRA) korišćenjem Forced entry metodologije definisane su odgovarajuće zavisnosti  $L^{S/M}_{Me}$  od sastava šljake na sledeći način:

$$L^{S/M}_{Cu} = f(\text{SiO}_2; \text{FeO}; \text{Fe}_3\text{O}_4; \text{CaO}; \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (16)$$



Tabela 4. Jednačine MLRA modela koje predstavljaju zavisnost  $L^{SM}_{Me} = f(\text{Sastav šljake})$

$L^{SM}_{Me}$	Model baziran na MLRA korišćenjem Forced – entry metode	Koef. Determinacije $R^2$	Korigovan $R^2$	Značajnost
Cu	$-0.214 + 0.005 \cdot \text{SiO}_2 + 0.003 \cdot \text{FeO} + 0.002 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 0.012 \cdot \text{CaO} - 0.008 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.930	0.895	0.001
Au	$-0.0001 + 0.003 \cdot \text{SiO}_2 + 0.0003 \cdot \text{FeO} - 0.002 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 0.013 \cdot \text{CaO} - 0.009 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.787	0.680	0.004
Bi	$-0.599 + 0.066 \cdot \text{SiO}_2 + 0.049 \cdot \text{FeO} - 0.266 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.053 \cdot \text{CaO} - 0.561 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.913	0.869	0.001
Se	$-5.265 + 0.140 \cdot \text{SiO}_2 + 0.039 \cdot \text{FeO} + 0.181 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 0.314 \cdot \text{CaO} - 0.219 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.723	0.585	0.013
Ag	$-4.485 + 0.079 \cdot \text{SiO}_2 + 0.035 \cdot \text{FeO} + 0.161 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 0.175 \cdot \text{CaO} + 0.032 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.824	0.736	0.002
Te	$-3.357 + 0.267 \cdot \text{SiO}_2 + 0.020 \cdot \text{FeO} + 0.131 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 0.718 \cdot \text{CaO} - 1.061 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.677	0.515	0.026
Ni	$-7.600 + 0.269 \cdot \text{SiO}_2 + 0.114 \cdot \text{FeO} - 0.039 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 0.568 \cdot \text{CaO} - 0.865 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.762	0.642	0.006
Co	$-7.925 + 0.183 \cdot \text{SiO}_2 + 0.082 \cdot \text{FeO} + 0.178 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 0.361 \cdot \text{CaO} - 0.300 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.752	0.752	0.001
Pb	$13.575 - 0.487 \cdot \text{SiO}_2 - 0.153 \cdot \text{FeO} - 0.026 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.906 \cdot \text{CaO} + 1.538 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.643	0.464	0.040
As	$-22.613 + 0.548 \cdot \text{SiO}_2 + 0.257 \cdot \text{FeO} + 0.241 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 0.281 \cdot \text{CaO} - 1.844 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.776	0.664	0.005
Sb	$-51.619 + 0.890 \cdot \text{SiO}_2 + 0.583 \cdot \text{FeO} + 0.673 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 1.406 \cdot \text{CaO} - 0.161 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.851	0.776	0.001
Zn	$-20.633 + 0.382 \cdot \text{SiO}_2 + 0.231 \cdot \text{FeO} + 0.503 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 1.438 \cdot \text{CaO} + 0.715 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.844	0.765	0.001

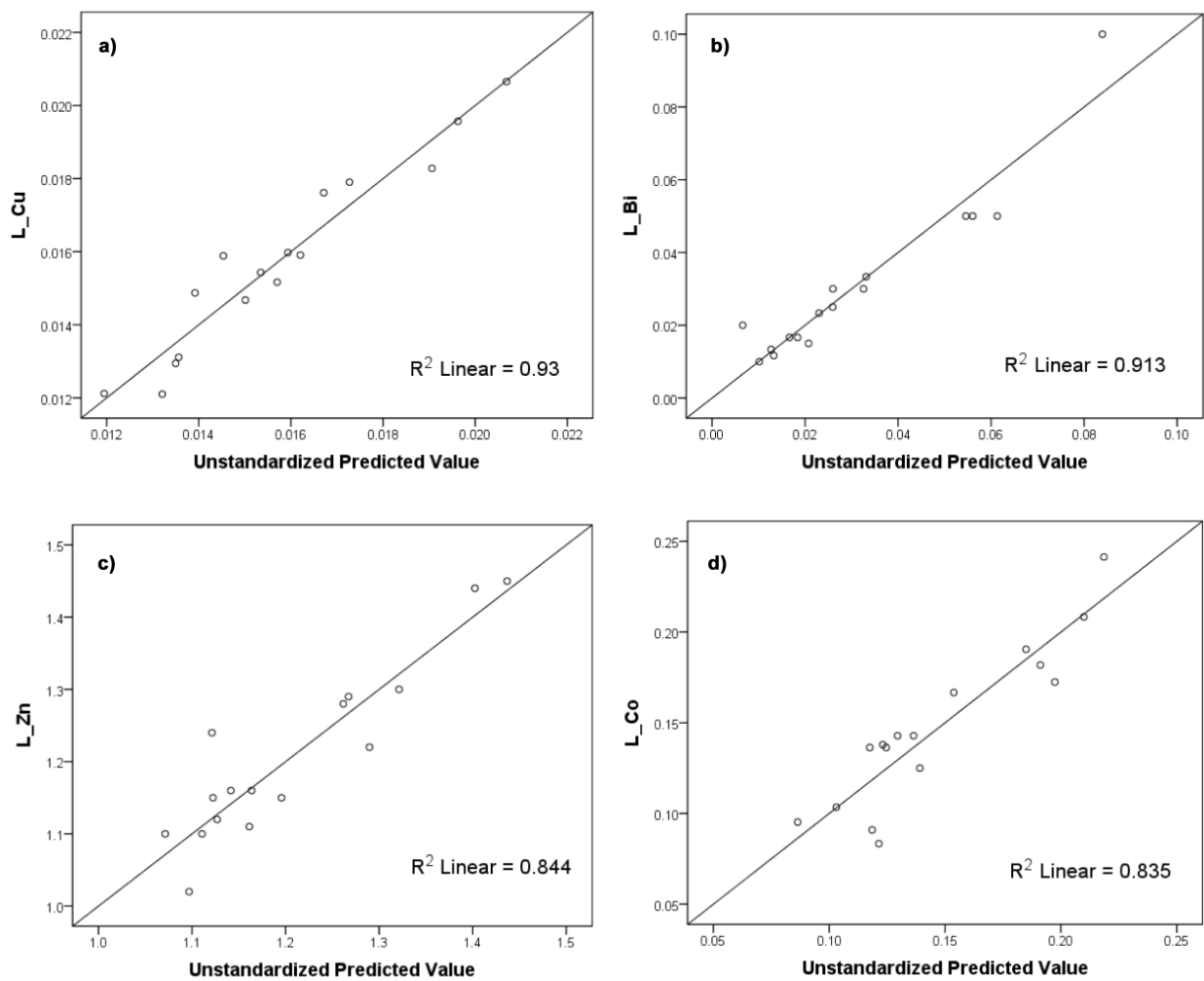
Tabela 5. Jednačine MLRA modela koje predstavljaju zavisnost  $L^{SM}_{Me} = f(\text{Bazicitet})$

$L^{SM}_{Me}$	Model baziran na MLRA korišćenjem Forced – entry metode	Koef. Determinacije $R^2$	Korigovan $R^2$	Značajnost
Cu	$-0.026 + 0.026 \cdot B$	0.787	0.771	0.001
Au	$0.003 - 0.001 \cdot B$	0.091	0.026	0.256
Bi	$-0.282 + 0.196 \cdot B$	0.553	0.500	0.001
Se	$0.046 + 0.002 \cdot B$	3.87E-05	-0.071	0.982
Ag	$-0.082 + 0.082 \cdot B$	0.156	0.096	0.130
Te	$0.274 - 0.155 \cdot B$	0.091	0.026	0.256
Ni	$-0.656 + 0.479 \cdot B$	0.385	0.341	0.010
Co	$-0.346 + 0.309 \cdot B$	0.355	0.308	0.015
Pb	$0.626 - 0.023 \cdot B$	0.001	-0.071	0.931
As	$-0.748 + 0.748 \cdot B$	0.226	0.171	0.062
Sb	$-2.343 + 1.758 \cdot B$	0.321	0.272	0.022
Zn	$-0.335 + 0.965 \cdot B$	0.460	0.422	0.004

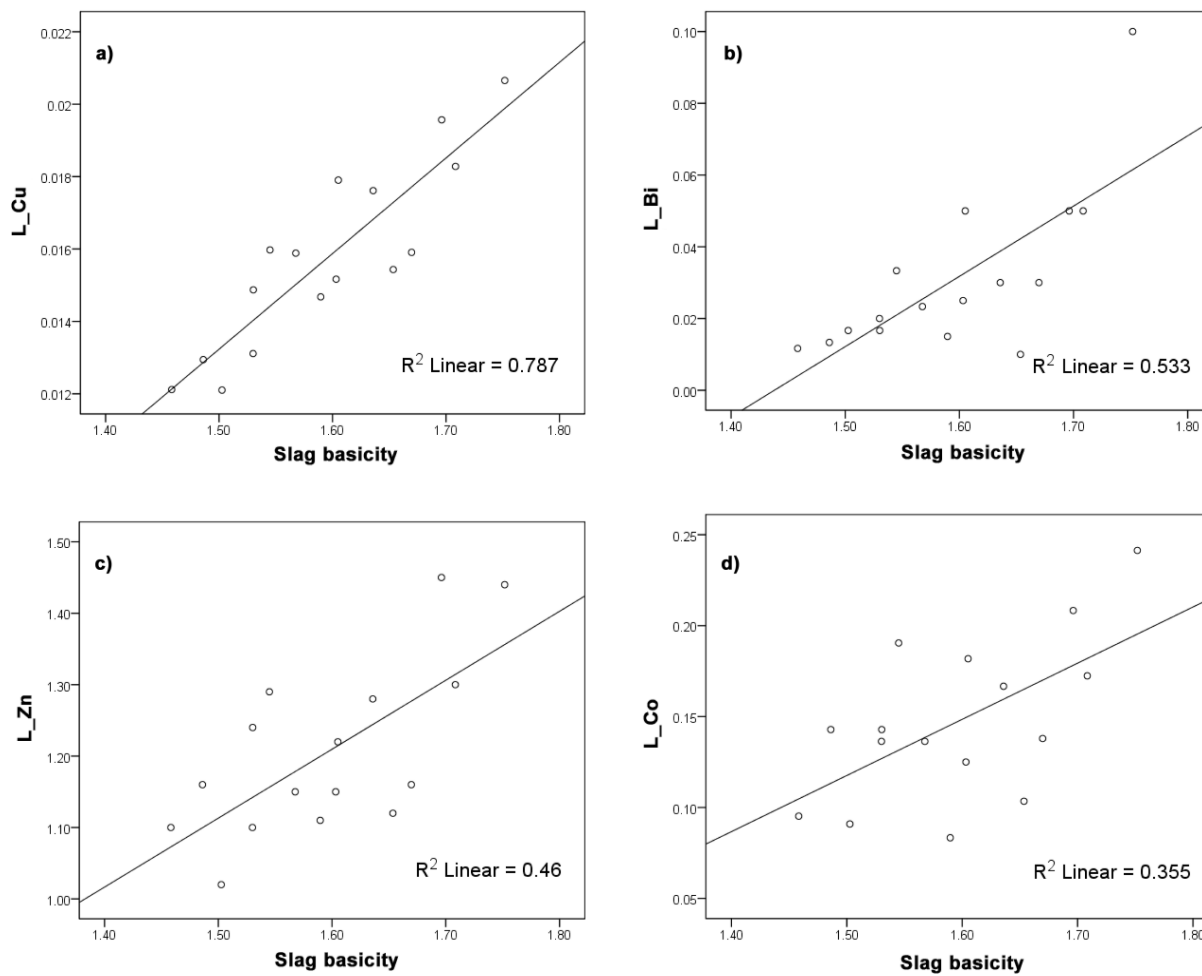
Dobijeni su modeli zavisnosti  $L^{S/M}_{Me}$  od sastava šljake (Tabela 4) sa vrednostima koeficijenta determinacije  $R^2$  koje su u svim slučajevima veće od 0.6, što ukazuje na dobro fitovanje definisanih funkcija  $L^{S/M}_{Me} = f(\text{sastav šljake})$ . Na slici 8 prikazan je odnos eksperimentalno izmerenih i jednačinom modela izračunatih vrednosti  $L^{S/M}_{Me}$  u funkciji sastava šljake, za neke od razmatranih elemenata.

Validnost jednačina modela predstavljenih u Tabeli 4 utvrćena je ANOVA metodom. Rezultati ANOVA testova za razvijeni model ukazuju na značajne F statistike za sve jednačine. Ovo govori da je primena modela bolji od aproksimacije srednje vrednosti. Takođe, značajnost vrednosti F statistike je bila manja od 0.05, što znači da varijacije objašnjene jednačinama modela nisu slučajne. Odnos regresije sa ostacima (residuals) su u svim slučajevima imale vrednosti koje su odgovarale dobijenom koeficijentu determinacije ( $R^2$ ).

U slučaju zavisnost  $L^{S/M}_{Me}$  od baziciteta šljake (Tabela 5) vrednosti  $R^2$  su mnogo niže, što ukazuje na mnogo niži stepen fitovanja kao posledicu smanjenog obima statističkog skupa. Na slici 9 prikazana je zavisnost  $L^{S/M}_{Me}$  od baziciteta šljake za iste elemente kao i u slučaju sastava šljake.



Slika 8. Odnos izmerenih i izračunatih vrednosti  $L_{Me}^{S/M}$  za neke elemente a – Cu; b – Bi, c – Zn i d – Co.



Slika 9. Zavisnost LS/MMe od baziciteta šljake za neke elemente a- Cu; b- Bi; c – Zn i d – Co.

### 5.2.3. Zaključak

Distribucija metala između šljake i bakrenca u uslovima topljenja sulfidnih koncentrata bakra, definisana preko koeficijenta distribucije  $L^{S/M}_{Me}$ , ukazuje na koncentrisanje pojedinih metala u fazi šljake ili u fazi bakrenca. Ova činjenica ukazuje da je faza topljenja ima veliku važnost za kvalitet proizvoda i ekonomiku pirometalurškog postupka dobijanja bakra u celini. Sastav šljake u velikoj meri utiče na distribuciju svih proučavanih metala koji se najčešće nalaze u koncentratima bakra. Interakcije FeO i CaO sa SiO<sub>2</sub> u šljaci, ili odnos baznih prema kiselim oksidima koji je definisan bazicitetom šljake, u najvećoj meri utiču na distribuciju svih proučavanih metala između šljake i bakrenca. Sistem šljaka – bakrenac sa fenomenima koji se dešavaju u samim fazama kao i na granici deobe faza ukazuju na složenost proučavanog sistema što ne dozvoljava da se izvedu egzaktni zaključci o svim fenomenima koji se dešavaju u ovom sistemu.

### 5.3. STATISTIČKO MODELOVANJE GUBITAKA BAKRA U ŠLJACI PLAMENE PEĆI

#### 5.3.1. Uvod

Tokom pirometalurške ekstrakcije bakra, faza topljenja sledi nakon faze oksidativnog prženja koncentrata. Koncentrat se topi i delimično oksiduje u peći u cilju proizvodnje dve odvojene tečne faze - sulfidna faza bogata bakrom i faza bogata oksidima železa. Faza bogata bakrom se naziva mat faza i prvenstveno je sastavljena od  $\text{Cu}_2\text{S}$  i  $\text{FeS}$ . Faza bogata železom naziva se šljaka i sadrži uglavnom  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{SiO}_2$ , sa različitim količinama bakra koji je izgubljen, u zavisnosti od primenjene tehnologije topljenja.

U modernim pirometalurškim procesima dobijanja bakra oksidativno prženje i topljenje se vrši u istom agregatu, što kao rezultat ima stvaranje dva glavna proizvoda: silikatne šljake i bakarnog mata. Ovi proizvodi su diferencirani duž zone topljenja putem gravitacionog taloženja, u skladu sa svojim specifičnim težinama. Delimično rastvoren bakar i kapljice bakarnog mata koje se nisu istaložile prisutni su u otpadnoj šljaci i dovode do gubitka bakra (Biswas i Davenport, 1994). Sa stacionarnim procesom topljenja, kao što je topljenje u plamenoj peći, ovaj gubitak iznosi oko 0,5% Cu i to trajno, jer se takva šljaka odlaže na jalovište. Sa dinamičnim procesima topljenja kao što su Outotec, Inco itd., sadržaj bakra u silikatnoj šljaci može dostići i 2%, što je količina koja zahteva dalju preradu šljake. Obrada takve šljake bogate bakrom se izvodi korišćenjem flotacije ili elektroprecipitacije preostalih sulfida, što kao rezultat ima oko 0.5% Cu u preostaloj otpadnoj šljaci (Habashi, 2007; Sarrafi et al., 2004; Živković i Savović, 1996). Svake godine se proizvede velika količina šljake, što stvara značajne ekonomske i ekološke probleme vezane za njihovo odlaganje. Da bi se maksimalno povećao potencijal za reciklažu, obrada šljake je postala sastavni deo lanca valorizacije. Godišnja globalna proizvodnja šljake, rezultat industrijskog topljenja bakra, iznosi 25 miliona tona (Gorai et al., 2003). Dakle, gubici bakra u šljaci snažno utiču na razvoj procesa ekstrakcije bakra u svetu (Maweja et al., 2009). Shodno tome gubici bakra u šljaci su dobro poznat problem u pirometalurgiji bakra (Biswas i Davenport, 1994). Nekoliko tehnika je razvijeno za postupak povraćaja bakra, kao što je flotacija,

magnetna koncentracija i taloženje šljake. S druge strane, mnogi istraživači su proučavali hidrometalurške procese za reciklažu bakra iz šljake (Herreros et al., 1998).

Pored činjenice da su šljake neophodne u pirometalurškoj industriji za ekstrakciju i prečišćavanje metala po konkurentnim cenama, brojna istraživanja su pokazala da sastav šljake ima dominantan uticaj na sadržaj bakra u njoj (Goni i Sanchez, 2009; Imris et al., 2000; Jalkanen et al., 2003; Matousek, 1991). Šljaka nastala prilikom proizvodnje bakra je silikatni rastvor, sa  $\text{SiO}_2$  i  $\text{FeO}$  kao dominantnim komponentama. Shodno tome, preovlađujuće jedinjenje u šljaci je fajelit ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Gubici bakra u silikatnim topioničkim šlakama zavise od velikog broja faktora, koji se kreću od objektivnih, poput sastava ulaznog materijala ili celokupne fizičko hemijske strukture proizvoda topljenja, do subjektivnih faktora, kao na primer oni koji su vezani za upravljanje samim procesom (Jalkanen et al., 2003). U skorijim istraživanjima utvrđeno je da postoji korelacija između pojedinih komponenti u šljaci, sadržaja bakra u matu i sadržaja bakra u šljaci (Živković et al., 2009). Veza između bakra u šljaci, u funkciji sastava ulaznog materijala i bakra u matu tokom procesa topljenja sulfida bakra takođe je izvedena od strane (Sridhar et al., 1997). Bilo je nekih pokušaja da se istraže potencijala zavisnost sadržaja bakra u šljaci na svom faznog sastava i sadržaja bakra u mat (Imris et al., 2000; Imris et al., 2004; Nagamori, 1974; Sridhar et al., 1997). Međutim, istraživanja potpune zavisnosti i povezanost između gubitaka bakra u šljaci i njenom sastavu nisu još uvek dostupni u modernoj literaturi.

Motiv za istraživanje predstavljeno ovom poglavlju je da se izvrši statistička analiza komponenti šljake koji utiču na ukupne gubitke bakra u šljaci topljenja i da se na osnovu toga razvije matematički model koji opisuje ove uticaje. Dobijeni rezultati bi trebalo da budu od pomoći prilikom upravljanja topionicom bakra, odnosno pomoću kontrole ulaznog sastava šarže da omoguće bolje upravljanje gubicima bakra u topioničkoj šljaci. Takođe, stepen desulfurizacije ostvaren tokom oksidativnog prženja se može koristiti za kontrolu sadržaja bakra u matu, koji takođe ima uticaj na gubitke bakra u šljaci topljenja (Aldrich et al., 1994; Cocić et al., 2007; Liu et al., 2009; Magaeva et al., 2000; Reuter et al., 1992; Živković et al., 2009).

### 5.3.2. Rezultati i diskusija

Za analizu uticaja sastava šljake na gubitke bakra, korišćeni su podaci dobijeni iz

Rudarsko - topioničarskog basena Bor – u toku 2011. Godine. Analiza sastava šljake obuhvata sledeća jedinjenja Cu, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; dok je mat analiziran na sadržaj bakra. Na ovaj način formiran je skup podataka koji se sastoji od 229 linija (vektora).

Za obradu dobijenih rezultata, sa ciljem utvrđivanja analitičke zavisnosti: (Cu) šljaka = f (sastav šljake, sastav mata), iskorišćene su višestruka linearna regresija (MLRA) i veštačke neuronske mreže (ANNs)

### 5.3.2.1. Linearna regresiona analiza

Za modelovanje uticaja svake pojedinačne komponente silikatne šljake, kao i uticaja sadržaja bakra u matu, na sadržaj bakra u šljaci, korišćena je metodologija linearne regresije. Ulazni parametri procesa bili su koncentracija komponenti šljake (SiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i sadržaj bakra u matu. Izlazni parametar procesa je sadržaj bakra u šljaci.

Vrednosti izmerenih ulaznih parametara tehnološkog procesa i kvalitativni indikator procesa - izlaz procesa, prikazani su u tabeli 6 u vidu deskriptivnih statističkih rezultata.

Tabela 6. Vrednosti ulaznih i izlaznih varijabli za proces topljenja sulfidnih koncentrata u plamenoj peći - deskriptivna statistika za 299 skupova podataka

Komponente (%)	Raspon	Miniumu	Maksimum	Srednja vrednost		Stand. devijacija	Varijansa
				Statistika	Stand. greška		
Cu <sub>slag</sub>	.32	.49	.81	.5933	.00304	.04603	.002
SiO <sub>2</sub>	6.450	30.290	36.740	34.04070	.073295	1.109162	1.230
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.68	5.57	10.25	7.8776	.04990	.75510	.570
FeO	7.61	37.95	45.56	42.6981	.09360	1.41636	2.006
CaO	4.07	1.95	6.02	3.8698	.03475	.52586	.277
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.34	4.63	6.97	5.5610	.03015	.45618	.208
Cu <sub>matte</sub>	10.47	35.42	45.89	40.9093	.13725	2.07697	4.314

Rezultati predstavljeni u literaturi ukazuju da hemijski sastav šljake ima jak uticaj na sadržaj bakra u njoj (Gorai et al., 2003). Topionica bakra u Boru je imala isti odnos sadržaja glavnih komponenti šljaci tokom mnogo godina: SiO<sub>2</sub>: 30-35%; FeO: 40-50%; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 5-8%; CaO: 4-6% i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3-6 %. Sadržaj bakra u kamencu se kreće od 30 do 45% (Živković i Savović, 1996). Prema vrednostima prikazanim u tabeli 1, rezultati koji su dobijeni u eksperimentima i analizirani u ovom poglavlju su u okviru ovih



opsega, što ukazuje na to da se oni mogu smatrati reprezentativim za analizu u narednom tekstu.

Za definisanje korelacione zavisnosti u obliku: izlaz procesa ( $Cu_{\text{šljaka}}$ ) = f ulaz procesa ( $SiO_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cu_{\text{mat}}$ ), korišćena je bivarijabilna korelaciona analiza. Kao rezultat ove analize, izračunati su Pirsonovi koeficijenti korelacije (PC) sa odgovarajućom statističkom značajnošću (tabela 7).

Tabela 7. Korelaciona matrica za ulazne i izlazne varijable za proces topljenja sulfidnih koncentrata u plamenoj peći - korelaciona analiza za 299 skupova podataka

		$Cu_{\text{slag}}$	$SiO_2$	$Fe_3O_4$	$FeO$	$CaO$	$Al_2O_3$	$Cu_{\text{matte}}$
$Cu_{\text{slag}}$	Pearson Correlation	1	-0.290**	0.338**	0.123	-0.104	-0.064	0.246**
	Sig. (2-tailed)		0.000	0.000	0.062	0.116	0.338	0.000
	N	229	229	229	229	229	229	229
$SiO_2$	Pearson Correlation	-0.290**	1	-0.650**	-0.649**	0.027	0.182**	-0.059
	Sig. (2-tailed)	0.000		0.000	0.000	0.682	0.006	0.375
	N	229	229	229	229	229	229	229
$Fe_3O_4$	Pearson Correlation	0.338**	-0.650**	1	0.173**	-0.070	-0.087	-0.010
	Sig. (2-tailed)	0.000	0.000		0.009	0.291	0.189	0.875
	N	229	229	229	229	229	229	229
$FeO$	Pearson Correlation	0.123	-0.649**	0.173**	1	-0.601**	-0.525**	-0.078
	Sig. (2-tailed)	0.062	0.000	0.009		0.000	0.000	0.237
	N	229	229	229	229	229	229	229
$CaO$	Pearson Correlation	-0.104	0.027	-0.070	-0.601**	1	0.369**	0.058
	Sig. (2-tailed)	0.116	0.682	0.291	0.000		0.000	0.386
	N	229	229	229	229	229	229	229
$Al_2O_3$	Pearson Correlation	-0.064	0.182**	-0.087	-0.525**	0.369**	1	0.266**
	Sig. (2-tailed)	0.338	0.006	0.189	0.000	0.000		0.000
	N	229	229	229	229	229	229	229
$Cu_{\text{matte}}$	Pearson Correlation	0.246**	-0.059	-0.010	-0.078	0.058	0.266**	1
	Sig. (2-tailed)	0.000	0.375	0.875	0.237	0.386	0.000	
	N	229	229	229	229	229	229	229

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

Da bi se definisala zavisnost izlaznog parametra u funkciji ulaznih parametara, korišćenjem višestruke linearne regresione analize (MLRA), uz prihvatljiv nivo fitovanja (jaka korelacija), neophodno je da vrednost PC-a bude blizu 0.5 sa statističkom značajnošću ( $p \leq 0.05$ ) (Moroney, 1998; Živković et al., 2009). Analiza podataka prikazanih u tabeli 7 pokazuje da ovo ograničenje nije ispunjeno ni u jednom od slučajeva koji su vezani za međuzavisnost između bakara u šljaci i ulaznih parametara. Međutim, ovaj stepen korelacije je postignut za sledeće međuzavisnosti

između prediktora (ulaza) procesa:  $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ :  $PC = -0.650$  ( $p = 0.000$ );  $\text{SiO}_2 - \text{FeO}$ :  $PC = -0.649$  ( $p = 0.000$ );  $\text{FeO} - \text{CaO}$ :  $PC = -0.601$  ( $p = 0.000$ );  $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ :  $PC = -0.525$  ( $p = 0.000$ ).

S obzirom da nijedna od međuzavisnosti između izlaza procesa ( $\text{Cu}_{\text{šljaka}}$ ) i ulaza u procesu nema prihvatljiv nivo korelacije i statističke značajnosti ( $p \leq 0.05$ ), pretpostavljeno je da MLRA ne bi bila najprikladniji alat za modeliranje ispitivanog procesa. Međutim, pošto se javila odrađena međuzavisnosti između ulaznih varijabli procesa, ipak je pokušán pristup pomoću MLRA. Za potrebe MLRA analize, ukupan set od 229 ulaznih i izlaznih podataka je podeljen u dve grupe. Prvu grupu je činilo 166 (72%) nasumično izabranih linija podataka i ona je iskorišćena za definisanje modela, dok je drugu grupu činilo 63 (28%) od preostalih linija podataka, iz početne baze podataka i ona je bila iskorišćena za testiranje modela.

Linearna zavisnost jačine uticaja ulaznih parametara tehnološkog procesa na izlaz analiziranog procesa je dobijena korišćenjem SPSS softvera verzije 17.0 (PASW, 2009).

Rezultati ANOVA testa za razvijeni model predstavljeni su u tabeli 8.

Niska vrednost F statistike (tabela 8) ukazuje na to da model nije adekvatan za predviđanje sadržaja Cu u šljaci. Pošto odnos regresije prema ostacima iznosi 23:77 odsto, ovo pokazuje da je samo 23% vrednosti zavisnih promenljivih objašnjeno modelom. Rezultati koji sažeto opisuju MLRA model su prikazani u tabeli 5.3.4.

Koeficijent višestruke korelacije (R) predstavlja linearnu korelaciju između podataka dobijenih uzrokovanjem i vrednosti nezavisnih promenljivih predviđenih modelom. Njegova niska vrednost (0.479) ukazuje na slabu vezu. Vrednost  $R^2$ , koja predstavlja koeficijent determinacije, odgovara vrednosti kvadrata koeficijenta višestruke korelacije. On pokazuje da je oko 23% od varijacije u  $\text{Cu}_{\text{šljake}}$  objašnjeno modelom, što je već navedeno odnosom regresije prema ostacima.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabelama 8 i 9, dobijenih u toku razvoja MLRA modela, validacija modela u fazi testiranja (korišćenje drugog dela baze podataka) nije potrebna. Očigledno je da MLRA metodologija nije adekvatan alat za modeliranje u ovom slučaju.

Tabela 8. Rezultati ANOVA testa koji su vršeni tokom razvoja MLRA<sup>a,b</sup> modela

Model	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1 Regression	0.066	6	0.011	7.870	0.000 <sup>a</sup>
Residual	0.224	159	0.001		
Total	0.290	165			

a. Predictors: (Constant), Cu<sub>matte</sub>, CaO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeO

b. Dependent Variable: Cu<sub>slag</sub>

Tabela 9. MLRA Rezime<sup>a,b</sup> razvijenog modela

Model	R	R <sup>2</sup>	Adjusted R <sup>2</sup>	Standard Error of the Estimate
1	0.479 <sup>a</sup>	0.229	0.200	0.03750

<sup>a</sup> Predictors: (Constant), Cu<sub>matte</sub>, CaO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeO

b. Dependent Variable: Cu<sub>slag</sub>

### 5.3.2.2. Veštačke neuronske mreže (ANNs)

Veštačke neuronske mreže predstavljaju skup alata koji mogu da olakšaju istraživanje velikih sistema na način koji prethodno nije bio moguć. Ove metode su doživele eksplozivni rast u poslednjoj deceniji i još uvek se razvijaju zadivljujućim tempom. Neuronske mreže se mogu na razne načine posmatrati kao nelinearni pristup multivarijabilnim statističkim metodama, budući nesputane pretpostavkama normalnosti ili linearnost. Iako neuronske mreže imaju svoje poreklo van oblasti statistike, te su u nekim krugovima čak viđene i kao alternativa statističkim metodama, postoje indicije da ovo stanovište ustupa mesto uvažavanju načina na koji neuronske mreže dopunjuju klasičnu statistiku (Landau i Everitt, 2004).

Uopšteno, neuronske mreže sadrže jedan ulazni nivo, jedan ili više skrivenih nivoa, i jedan izlazni nivo. Svaki nivo sadrži jedan ili više neurona. Neuronu su međusobno povezani težinskim faktorima. Neuron u datom nivou prima informacije iz svih neurona u prethodnom nivou. On sumira informacije, ponderisane težinskim faktorima veze i biasom (pristrasnošću) mreže, pa potom prenosi ovu sumu svim neuronima na sledećem nivou pomoću matematičke funkcije (Živković et al., 2009).

ANN koja je korišćena za razvoj modela prikazana je na slici 5.3.1. Kao što je pokazano, ova mreža se sastoji od tri nivoa čvorova. Nivoi opisani kao ulazni, izlazni,

skriveni slojevi, mogu uopšteno da sadrže (i), (j) i (k) broj procesnih čvorova, respektivno. Svaki neuron u ulaznom (skrivenom) sloju je povezan sa svim neuronima u skrivenom (izlaznom) sloju, preko težinskih koeficijenata veze. Uz (i) i (j) ulaznih i skrivenih neurona, ANN arhitektura takođe sadrži i bias čvorove (sa fiksnom vrednošću izlazne veličine: +1) u svom ulaznom i skrivenom sloju i oni pružaju dodatne podešive parametre (pondere) za fitovanje modela. Broj čvorova (i) u ulaznom sloju ANN mreže je jednak broju ulaznih veličina u procesu, dok je broj izlaznih neurona (k) jednak broju izlaznih veličina u procesu. S druge strane, broj skrivenih neurona (j) je parametar podložan podešavanju i zavisi od više elemenata, kao što su željena aproksimacija i mogućnost generalizacije modela razmatrane mreže (Zeng et al., 2007).

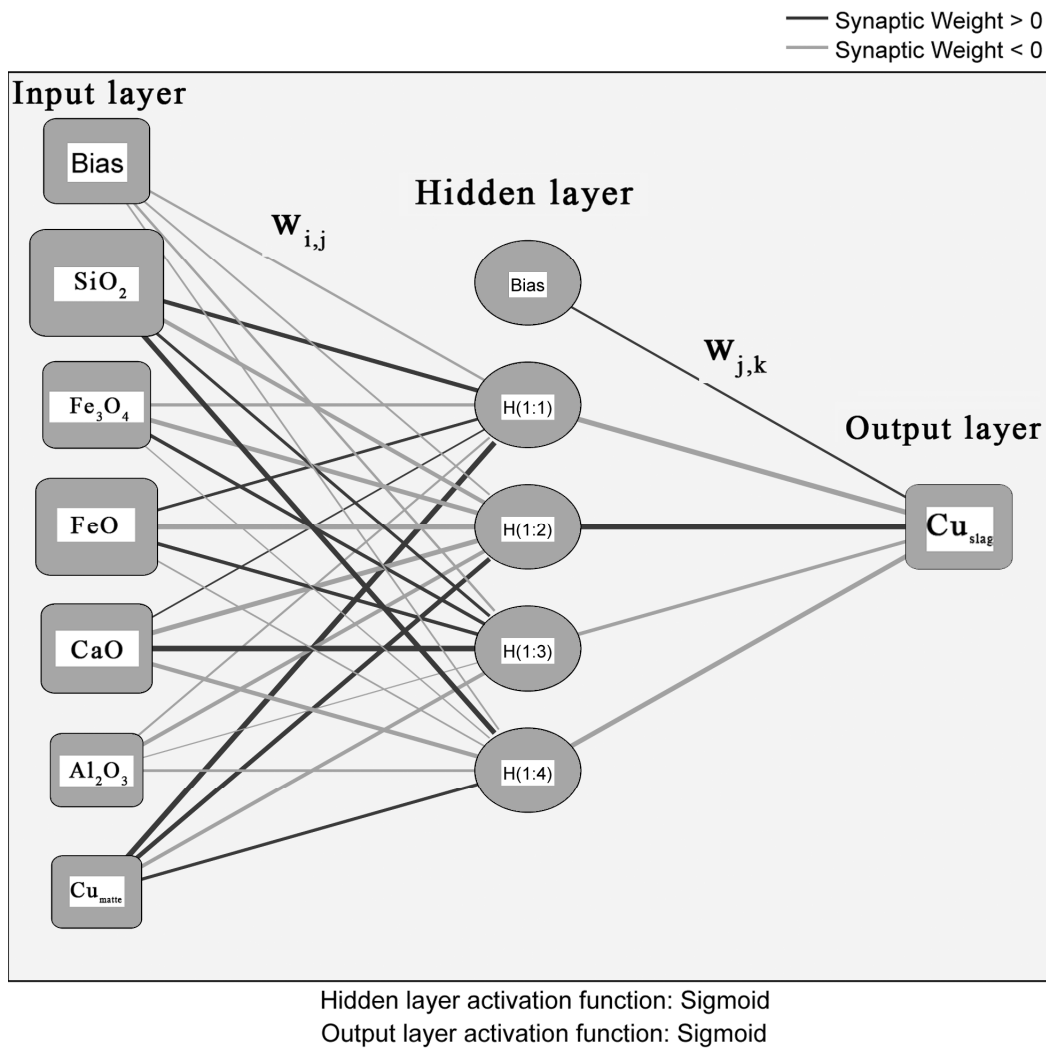
Algoritam širenja greške unazad (back propagation) menja mrežne pondere radi minimiziranja srednjeg kvadrata greške između željenog i stvarnog izlaza mreže. Back propagation koristi nadzirano učenje pri kojem se ulaz, kao i željeni izlazi kontrolišu i biraju (Eberhart i Dobbins, 2002).

Primena ANN se obično sastoji iz dve faze. Prva je faza treninga koja se vrši na 70 do 80%, nasumično odabranih podataka iz početnog skupa podataka. Tokom ove faze korekcija težinskih parametara veze je postignuta putem neophodnog broja iteracija, sve dok srednji kvadrat greške između izračunatih i izmerenih izlaza iz mreže ne bude minimalan. Tokom druge faze, preostalih 20 - 30% podataka se koristi za testiranje "obučene" mreže. U ovoj fazi, mreža koristi težinske parametre utvrđene tokom prve faze. Ovih 20 - 30% podataka, koji su isključeni tokom treniranja mreže, sada su inkorporirane u njoj kao nove ulazne vrednosti  $X_i$  koje se potom transformišu u nove izlazne vrednosti  $Y_i$  (Liu et al., 2009; Živković et al., 2009).

ANN metodologija je primenjena za modelovanje sadržaja silikatne šljake, na osnovu raspoloživih podataka, čija je deskriptivna statistika prikazana u tabeli 6. Isto kao u MLRA metodologiji, skup od 229 ulaznih i izlaznih setova podataka je podeljen u dve grupe. Prva grupa se sastojala od 166 (72%), slučajno odabranih linija podataka i iskorišćena je za trening mreže, dok se druga grupa sastojala od 63 (28%) preostalih linije podataka iz početne baze podataka i iskorišćena je za testiranje mreže. Izbor varijabli za trening i fazu testiranja izvršen je pomoću generatora nasumičnih brojeva, dakle nije bilo nikakvog subjektivnog uticaja. Takođe, svi podaci su ispitani da bi se

potencijalno uočile vrednosti koje imaju veliko odstupanje. Snažan ekstremno odstupanje vrednosti varijabli nije otkriveno. Na taj način, dobijeni rezultati na pravi način predstavljaju ispitivani proces.

Za razvoj relacije ANN konfiguracije korišćene su prethodno definisani ulazni parametri: sastav šljake ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i sadržaj bakra u matu i izlazni parametar - krajnja sadržaj bakra u šljaci, koji predstavljaju elemente mrežne arhitekture, Slici 10.



Slika 10. ANN arhitektura za određivanje sadržaja bakra u šljaci kao funkciji ulaznih parametara procesa

ANN prikazan na slici 10 se sastoji od tri sloja: ulaz, izlaz i skriveni sloj. Neuron u ulaznom sloju predstavljaju informacije o ulaznim parametrima procesa (nezavisne varijable), dok jedini neuron u izlaznom sloju generiše izlazne informacije - indikator

kvalitet procesa (zavisna promenljiva). Odgovarajući broj neurona u skrivenom sloju je određen pomoću treninga i testiranja nekoliko mreža. Ovo je neophodno zbog činjenice da previše mali broj neurona u skrivenom sloju proizvodi veliki broj grešaka u toku faze treninga i testiranja, usled nedovoljno dobrog fitovanja i statističke pristrasnosti. Sa druge strane, previše neurona u skrivenom sloju dovodi do male greške u toku faze treninga, ali i do velike greške u toku testiranja, zbog previsokog fitovanja i visoke varijanse. Zbog ove činjenice, u ovom istraživanju koristili smo iterativni pristup za određivanje optimalnog broja neurona u skrivenom sloju, ostvarujući minimalnu grešku predviđanja modelom na skupu podataka za testiranje". Na ovaj način smo isprobali 11 mreža, u rasponu od 2 do 12 neurona u skrivenom sloju. Najbolji rezultati su dobijeni sa mrežnom arhitekturom predstavljenom u slici 10.

Ulaz za bilo koji neuron ( $j$ ), u skrivenom sloju, bez odgovarajuće pristrasnosti je dat sa:

$$I_j = \sum W_{ij} \cdot X_j \quad (17)$$

Gde su:  $W_{i,j}$  ponderi međuveza između neurona  $i$  i  $j$

$X_j$  predstavlja signal na vezi koja je u pitanju.

Važna komponenta ANN je njena funkcija aktivacije, koja se pojavljuje nakon ulaznog sloja. Svaki skriveni i izlazni čvor primenjuje aktivacionu funkciju na svoj neto ulaz. Za primer koji se obrađuje u ovom istraživanju, izabrana je logaritamska sigmoidna aktivaciona funkcija. Ova funkcija se najčešće koristi za modelovanje sličnih sistema (Landau i Everitt, 2004; Liu et al., 2009; Živković et al., 2009).

$$F(x) = 1 / (1 + e^{-x}) \quad (18)$$

Opšta funkcija transfera neurona je na taj način strukturirana kao:

$$O_j = A_j = f(\sum W_{ij} \cdot X_j) \quad (19)$$

U jednačini (19)  $O_j$  je izlaz neurona,  $A_j$  je njegova aktivacija,  $X_j$  je ulaz u neuron u skrivenom sloju koji je identičan sa izlazom prethodnog neurona, sa indeksom  $j$  posmatranog elementa.

Cilj procesa učenja je da se smanji opšta greška mreže:

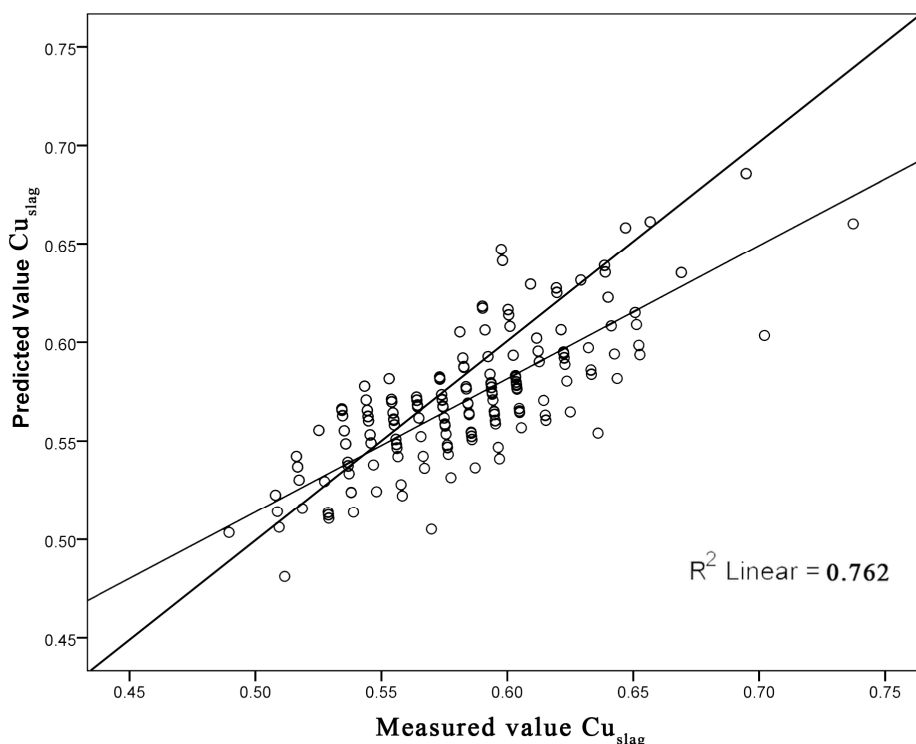
$$E = \frac{1}{2} \sum (Y_j - O_j)^2 \quad (20)$$

gde je  $Y_j$  ciljna izlazna vrednosti.

Algoritam za podešavanje pondera, zasnovan na širenju greške unazad (back propagation), koji je korišćen u ovom istraživanju, je detaljno opisan u referentnom radu (Meradi et al., 2006). U fazi treniranja mreže, izvršen je neophodan broj iteracija za svaku od mrežnih arhitektura, sve dok greška između izmerenog sadržaja bakra u procesu i izračunate vrednosti nije svedena na minimum i bila konstantna.

Posle razvoja ove "trenirane" mreže, faza testiranja je vršena na drugom delu baze podataka (63 vektora ukupno). Pored toga, u ovoj fazi, svih 11 struktura skrivenih slojeva su uključeni, sve do dobijanja minimalne greške predviđanja modela. ANN struktura prikazana na slici 1, sa 4 neurona u skrivenom sloju, rezultirala je minimalnom greškom predviđanja modela.

Za takvu mrežu, dobijeni koeficijent determinacije iznosio je  $R^2 = 0.796$  za fazu treniranja. Tokom ANN faze testiranja, izračunati koeficijent determinacije ( $R^2$ ) je neznatno smanjen u odnosu na fazu treniranja i sada iznosi: 0.762. Slika 11 ilustruje uporedni prikaz izmerenih i vrednosti izračunatih korišćenjem ANN-a, za ispitivani proces.



Slika 11. Poređenje izmerenih i vrednosti izračunatih korišćenjem ANN-a radi predviđanja sadržaja bakra u šljaci u funkciji ulaznih parametara procesa.

Dobijeni rezultati ukazuju na to da industrijski podaci, prikupljeni u ovoj studiji, mogu biti korišćeni u svrhu predviđanja sadržaja bakra u šljaci u toku procesa topljenja sulfidnih koncentrata u plamenoj peći, pomoću metodologije ANNs. Izračunata vrednost koeficijenta determinacije ( $R^2$ ) ukazuje na visok nivo fitovanja u ovom slučaju. Shodno tome, može se konstatovati da se sadržaj bakra u otpadnoj šljaci može predvideti sa verovatnoćom većom od 76%, ukoliko je poznat njen sastav kao i sadržaj bakra u matu. S obzirom da se sastav šarže može kontrolisati kao i stepen odsumporavanja tokom oksidativnog prženja, koji određuje sastav mata, gubicima bakra u šljaci može se upravljati pomoću ovog modela, sa tačnošću od 76%. Ovo poboljšava opšte upravljanje pirometalurškog procesa ekstrakcije bakra u toku faze topljenja.

### 5.3.3. Zaključak

Nakon ispitivanja uticaja komponenti šljake, u topioničkoj šljaci iz plamene peći ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{FeO}$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{CaO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i sadržaja Cu u bakarnom matu, na sadržaj bakra u otpadnoj šljaci ( $\text{Cu}_{\text{šljaka}}$ ), koristeći MLRA i ANNs metodologiju modelovanja, dobijeni su odgovarajući koeficijenti determinacije ( $R^2$ ). Vrednost  $R^2$ , određena pomoću MLRA metodologije, sa vrednošću od 0.229, je ukazao na to da MLRA nije odgovarajući alat za modelovanje sadržaja bakra u šljaci. S druge strane, dobijena vrednost koeficijenta determinacije (0.762), primenom metodologije ANNs, pokazala je da je predviđanje uticaja koncentracije komponenti šljake i Cu u matu, na sadržaja bakra u šljaci može biti dovoljno precizan. Ovo ukazuje na to da se upravljanje i kontrola nad gubicima bakra u šljaci može ostvariti sa tačnošću od preko 76%, putem kontrole sastava ulazne šarže i stepena odsumporavanja, tokom oksidativnog prženja.



## 5.4. EPIZODE EKSTREMNO VISOKIH KONCENTRACIJA SO<sub>2</sub> I PM<sub>10</sub> U OKOLINI TOPIONICE BAKRA

### 5.4.1. Uvod

Sumpor dioksid (SO<sub>2</sub>) i čestice (Particulate Matter) PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> su zagađujuće materije koje su prisutne u urbanim sredinama usled emisije iz industrijskih postrojenja i izduvnih gasova automobila. Njihovo prisustvo u atmosferi ima štetan uticaj na zdravlje ljudi i vegetaciju (Pereira et al., 2007). Sumpor dioksid ima važnu ulogu u klimatskim promenama jer neki od njenih aerosolnih komponenti (sulfati, organska jedinjenja) utiču na hlađenje Zemljine atmosfere dok druge dovode do zagrevanja atmosfere (Kappos et al., 2004; Alexis et al., 2004). Zbog štetnog uticaja ovih zagađivača po zdravlje ljudi i vegetaciju, World Health Organization (WHO) posebno definiše monitoring koncentracija SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> u vazduhu (WHO, 2000; WHO, 2006).

Evropska unija limitira koncentracije SO<sub>2</sub> u vazduhu: limit po satu u cilju zaštite zdravlja ljudi iznosi 350 µgm<sup>-3</sup> i ne sme biti prekoračen više od 24 puta u kalendarskoj godini; (2) dnevni limit u cilju zaštite zdravlja ljudi iznosi 125 µgm<sup>-3</sup> i ne sme biti prekoračen više od tri puta u kalendarskoj godini; (3) godišnji limit u cilju zaštite ekosistema iznosi 20 µgm<sup>-3</sup>. U cilju zaštite zdravlja EU je uvela dva ograničenja za PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> koje je trebalo sprovesti dva faze: prva početkom 2005, a druga 2010. Granične vrednosti za 2005 i je bio sledeći: (1) dnevni limit od 50 µgm<sup>-3</sup> ne sme biti prekoračen više od 35 puta u kalendarskoj godini i (2) godišnju limit od 40 µgm<sup>-3</sup>. Limit koji poštovati nakon 2010 godine je: (1) dnevni limit od 50 µgm<sup>-3</sup> ne sme biti prekoračen više od 7 puta u toku kalendarske godine i (2) godišnji limit od 20 µgm<sup>-3</sup> (Nikolaou, 2003; EU Directive, 1999; EU Directive, 2008).

Sve navedene mere posledica su velikih koncentracija SO<sub>2</sub> i PM u mnogim regionima sveta što ozbiljno ugrožava zdravlje ljudi i vegetaciju (WHO, 2000; 2006; EU Directive, 2008). U regionu centralnog Čilea u periodu 1997 – 1999. godine u okolini topionice bakra Caletones registrovane su visoke koncentracije SO<sub>2</sub>. Smatrano je da postoji mogućnost javljanja akutnih povreda (u svakoj godini), s obzirom da je koncentracija SO<sub>2</sub> bila u granicama od 500 to 50000 µgm<sup>-3</sup>. (Huidobro-Garcia et al.,

2001). U Istambulu u Turskoj su registrovane koncentracije SO<sub>2</sub> u granicama od 50 – 170 µgm<sup>-3</sup> (Sahin et al., 2011). U Pekingu tokom 2000 godine koncentracije SO<sub>2</sub> bile su do 100 µgm<sup>-3</sup> (Xie et al., 2005). U jednom od regiona Španije koncentracije SO<sub>2</sub> u periodu od 2004 – 2007 kretale su se do 100 µgm<sup>-3</sup> (Santacatalina et al., 2011). U okolini topionice bakra u Boru (Srbija) u periodu 2005 – 2008 registrovane su, u urbanom delu grada, maksimalne srednje mesečne koncentracije SO<sub>2</sub> u granicama od 500 – 2000 µgm<sup>-3</sup> (Nikolić et al., 2010). U periodu 2000 – 2008 u ovoj regiji bilo je epizoda sa dnevnim srednjim vrednostima u granicama od 5000 – 8000 µgm<sup>-3</sup> (Dimitrijević et al., 2008), kada je zbog visoke toksičnosti gasa intervencijom države topionica zaustavljena na nekoliko dana, a zatim nastavljala rad sa istim tehnološkim parametrima. Koncentracije SO<sub>2</sub> > 1000 µgm<sup>-3</sup>, ukoliko se javljaju više puta u toku jedne godine, predstavljaju značajan rizik po zdravlje ljudi i vegetaciju (Huidobro-Garcia et al., 2001).

Emisija PM (PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub>) u atmosferu zbog sadržaja teških metala je takođe ograničena Evropskim direktivama (EU Directive, 2008). U novije vreme u prate se i koncentracije PM<sub>1</sub> s obzirom da se ove čestice najduže zadržavaju u lebdećem stanju i kao takve su najduže vremena dostupne ljudskom organizmu. Količina PM<sub>10</sub> u gradovima u centralnoj Grčkoj u periodu 2001 – 2005 kretala se u granicama 20 – 40 µgm<sup>-3</sup> (Kapanastasiou and Melas, 2009). U Turskoj u periodu 2002 – 2003 godina koncentracije PM<sub>10</sub> u Istambulu bile su u granicama 50 – 270 µgm<sup>-3</sup> (Sahin et al., 2011). U regionu Taivana koncentracije PM<sub>10</sub> u periodu 1995 – 2000 bile su veće od 125 µgm<sup>-3</sup> i to tokom 27.7%, 49.5% i 34% ukupnog analiziranog perioda, respektivno za tri različite merne stanice, a maksimalno izmerene vrednosti bile su do 200 µgm<sup>-3</sup> (Lu, 2002). U Pekingu su 2000. godine registrovane koncentracije PM<sub>10</sub> i do 1500 µgm<sup>-3</sup> u periodu najveće frekvencije saobraćaja, a PM<sub>2.5</sub> do 230 µgm<sup>-3</sup> (Xie et al., 2005). Koncentracija PM<sub>2.5</sub> u zemljama EU je u granicama 3-74 µgm<sup>-3</sup>, sa srednjom godišnjom koncentracijom od 17 µgm<sup>-3</sup>. Pokazano je, da udeo srednje godišnje koncentracije PM<sub>2.5</sub> predstavlja 59% ukupne koncentracije PM<sub>10</sub> (Ravindra et al., 2008). Koncentracije PM<sub>10</sub> u periodu 2005 – 2007 u okolini topionice bakra u Boru (Srbija) iznosile su do 50 µgm<sup>-3</sup>, a 2008 srednja godišnja koncentracija iznosila je 78 µgm<sup>-3</sup> (Nikolić, et.al., 2010), gde se tendencija rasta posle 2008. godine nastavlja. Čestice PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> naročito u okolini topionica bakra u sebi sadrže značajne količine teških

metala: As, Pb, Cd, Zn, Ni ... što ih čini posebno opasnim za zdravlje ljudi. Sadržaj PM u vazduhu u okolini topionica bakra posebno je karakterističan za Čile, USA, Španiju, Rusiju, Australiju i Srbiju (Huidro-Garcia et al., 2001; Gindhagen et al., 2002; Martley et al., 2004; Kolzov, 2005; Dimitrijević et al., 2008; Nikolić et al., 2010; Santalatalina et al., 2011). Glavni izvori emisije SO<sub>2</sub> i PM<sub>10</sub> u Evropi su termoelektrane, cementna industrija i metalurgija obojenih metala (Koornneef et al., 2011).

U okviru Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) uvedena je striktna kontrola u svrhu smanjenja emisije SO<sub>2</sub> u zemljama Centralne i Istočne Evrope, posle 1990. godine i to sa ciljem od 30% smanjenja emisija u periodu 1990 – 2010 (Garg et al., 2001; Sofia et al., 2007). U zemljama sa tranzicionim ekonomskim uslovima, kao i u Srbiji, ove preporuke nisu poštovane, čak je došlo i do povećanja emisije svih zagađujućih materija (polutanata) (Dimitrijević et al., 2008; Mihajlović et al., 2010; Nikolić et al., 2010).

Direktive EU, u zemljama EU posle 2000 godine, su u velikoj meri realizovane tako da je došlo do vidljivih redukcija emitovanih zagađivača a posebno SO<sub>2</sub> i PM. U zemljama istočne Evrope, a posebno u onima izvan EU gde se zakoni o zaštiti okoline samo deklarativno donose, emisija zagađujućih materija je nekontrolisana, pa su već duže vreme zdravlje ljudi i i ekosistemi ozbiljno ugroženi. S obzirom da zagađenje vazduha nije samo lokalni problem, usled brzog prenošenja na okolne regije, problem zagađenja vazduha treba posmatrati u okviru direktiva EU (EU Directive 1999; EU Directive 2008).

U regionu Istočne Srbije, u Boru, već 100 godina radi jedna od najvećih topionica bakra u Evropi, u okviru kompanije RTB-Bor. U samoj tehnologiji dobijanja bakra u ovoj kompaniji, od 1975. godine do danas nije učinjeno bitno unapređenje u fazi topljenja, prečišćavanja gasova i proizvodnje H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Od 2003. godine prati se imisija zagađujućih materija na osam mernih mesta (Nikolić et al., 2010), a posle 2010 samo na tri merna mesta, sa ograničenim opsegom merenja i transparentnim podacima koje kontroliše država kao i na dva merna mesta, sa podacima internog karaktera. U periodu 2009 – 2010 bilo je epizoda ekstremno visokih koncentracija SO<sub>2</sub> od preko 9000 µgm<sup>-3</sup>, sa fatalnim posledicama po pčele i poljoprivredne useve. U tim slučajevima kompanija je plaćala štetu poljoprivrednicima iz okoline i eventualne prekršajne kazne za

odgovorne menadžere, da bi potom nastavila sa radom i istim tehnološkim parametrima.

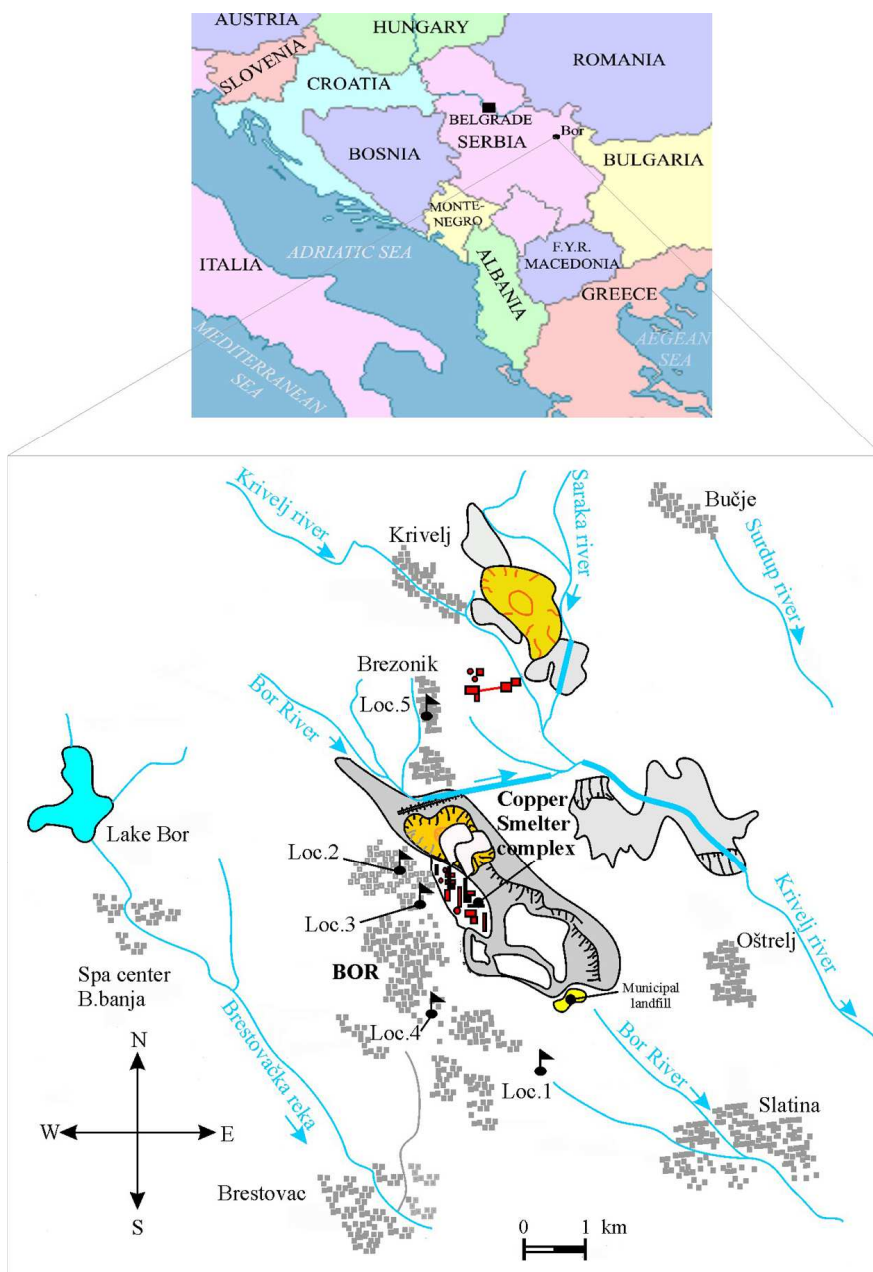
Osnovni cilj da se u okviru ovoga rada prikažu podaci emisije SO<sub>2</sub> i PM<sub>10</sub> u okolini topionice bakra u Boru (čiji se rezultati razmatraju u ovom radu) kao posledica emisije SO<sub>2</sub> nastalog u fistribuciji u osnovnim procesima prženja topljenja i konvertorovanja, je skretanje pažnje naučnoj javnosti a preko nje i institucijama EU na ekološku katastrofu koju kompanija RTB – Bor izaziva u ovoj regiji u ovom periodu. Od maja 2011. godine javljaju se česte epizode ekstremnih koncentracija SO<sub>2</sub> veće od 3000 µgm<sup>-3</sup>, PM<sub>10</sub> veće od 100 µgm<sup>-3</sup> i PM<sub>2.5</sub> veće od 50 µgm<sup>-3</sup>, pri sledećim uslovima: (1) izgradnja nove topionice i fabrike H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sa novim tehnologijama je zvanično počela krajem juna 2011. godine; (2) za vreme trogodišnje izgradnje novih pogona stara topionica i fabrika H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> radiće dosadašnjim kapacitetom; (3) dotrajala oprema za otprašivanje gasova se ne popravlja s obzirom da se grade novi pogoni; (3) plasman H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je ograničen, pa vrlo često svi gasovi idu u atmosferu; (4) kompanija je državna, menadžment postavlja vlada pa s obzirom na vrlo visoku cenu bakra, vlada ne reaguje na ekstremna zagađenja okoline, koje vrši ova kompanija. Od ovakvog rada kompanije RTB - Bor trenutne materijalne benefite ima vlada, menadžment i oko 3500 zaposlenih u kompaniji. Nažalost, zbog neodgovornog i bahatog ponašanja vlade i menadžmenta kompanije u kome cilj (profit po svaku cenu) opravdava sva sredstva, opasnostima su izloženi ljudi i ekosistemi - posledice će biti vidljive u bliskoj budućnosti. Problem očigledno nije lokalni već globali, ali zahteva lokalno reagovanje (Parnel, 2006 ).

#### 5.4.2. Područje ispitivanja i merna mesta

Proučavano područje nalazi se u jugoistočnoj Srbiji, slika 12. Grad Bor ima oko 40,000 stanovnika i nalazi se na udaljenosti od 30 km od državne granice sa Bugarskom i oko 100 km sa Rumunijom. Reke iz ove regije pripadaju slivu reke Dunav. Cela regija ima oko 200,000 stanovnika, a prema granici sa Rumunijom nalazi se nacionalni park Đerdap, reprezentativni turistički centar ovog regiona.

Lokacija mernih stanica prikazana na slici 12, predstavlja monitoring sistem emisija u gradu Boru. Udaljenost mernih stanica od topioničkog dimnjaka – izvora emisije zagađujućih materija je sledeća: merna stanica 1- Jugopetrol, u pravcu jug – jugoistok, udaljena je oko 2,990 m od izvora emisije; merna stanica 2 – Fakultet u pravcu sever –

severozapad, udaljena je od topioničkog dimnjaka oko 880 m; merna stanica 3 - Gradski park u pravcu zapad, od topionice bakra na udaljenosti od oko 480 m od topioničkog dimnjaka, u centru urbanog dela grada (lokalna uprava, osnovna škola, bolnica, gradska pijaca, glavni trgovački objekti, gradsko šetalište); merna stanica 4 – Institut, u pravcu jug - jugozapad od topionice, u novom gradskom centru na udaljenosti oko 2,600 m od topioničkog dimnjaka, gde živi skoro polovina gradske populacije; merna stanica 5 – Brezonik u pravcu sever, na udaljenosti od oko 2,000 m od topioničkog dimnjaka na granici urbanog dela grada.



Slika 12. Lokacija mernih stanica u ispitivanom području

Na mernim stanicama (1), (2) i (5) mere se koncentracija SO<sub>2</sub> i meteorološki parametri, a povremeno i PM, na mernoj stanici (3) SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1</sub> i meteorološki parametri i na mernoj stanici (4) : SO<sub>2</sub>; NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO, redukovani sumpor i meteorološki parametri. Parametri se registruju u realnom vremenu i dostupni su javnosti na sajtu državne agencije za zaštitu životne sredine ([www.sepa.srbija](http://www.sepa.srbija)), za merne stanice (3), (4) i (5), a podaci sa mernih stanica (1) i (2) koje prati Institut za rudarstvo i metalurgiju, mesečno se dostavljaju kompaniji RTB - Bor, lokalnoj samoupravi i državnoj agenciji za zaštitu životne sredine. Merenje koncentracije SO<sub>2</sub> vrši se u skladu sa standardom EN 14212 ISO 10498 : 2004. Preciznost mernih instrumenata je na nivou od 0.4 µgm<sup>-3</sup>. Merenje koncentracije PM vrši se u skladu sa standardom EN12341 za PM<sub>10</sub> i EN1497 za PM<sub>2.5</sub>. Takođe, meri se i koncentracija PM<sub>1</sub> iako EN standard trenutno ne predviđa ovo merenje. Uzorci PM se automatski kumulativno uzimaju tokom 24h. Sadržaj teških metala u PM se utvrđuje u laboratoriji Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor.

#### 5.4.3. Rezultati i diskusija

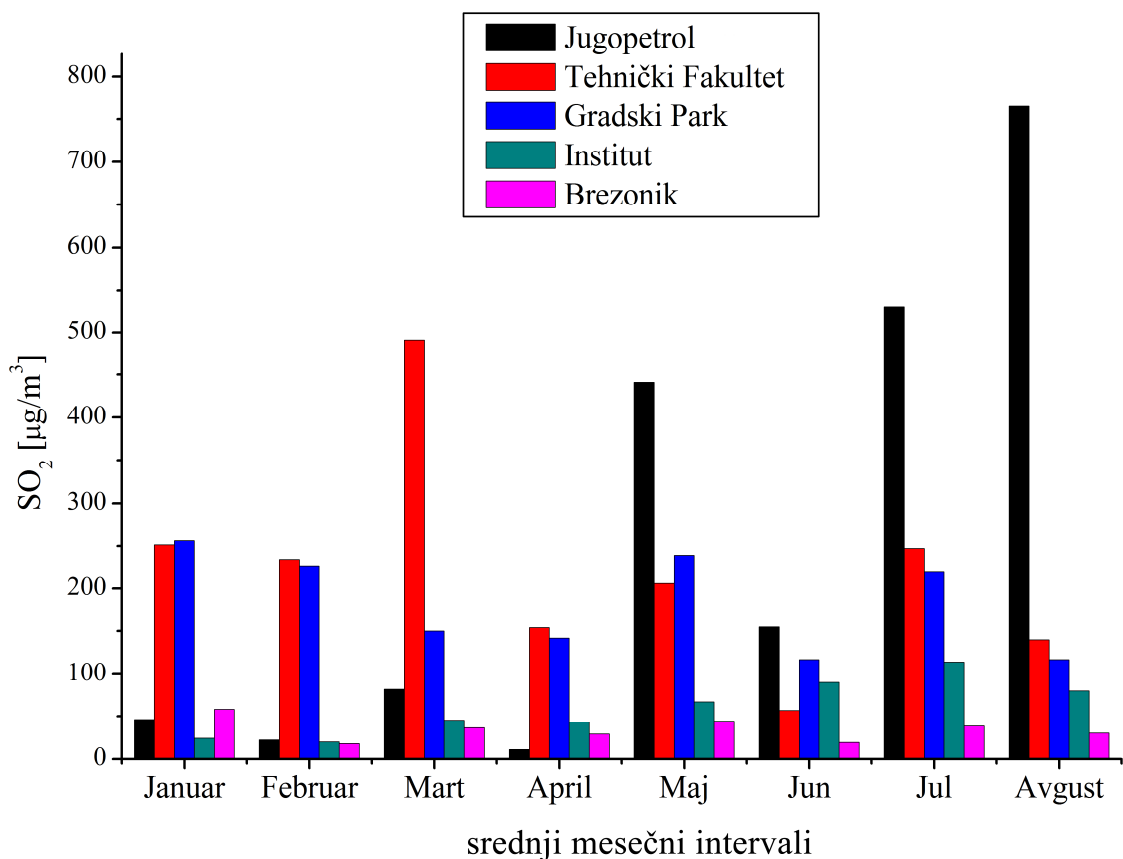
##### 5.4.3.1. Koncentracija SO<sub>2</sub> i PM tokom 2011. godine

Postojeća tehnologija pirometalurškog postupka dobijanja bakra obuhvata prženje koncentrata, topljenje u plamenim pećima, konvertovanje i proizvodnju H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> iz gasova prženja i konvertovanja. Gasovi topljenja sa predviđenim sadržajem SO<sub>2</sub> do 3% idu u atmosferu kroz dimnjak visine od 120 m. Drugi dimnjak visine 150 m predviđen je za ispuštanje koncentrovanijih gasova - do 8% SO<sub>2</sub>, u slučajevima kada fabrika H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne radi. Može se primetiti da na ovom dimnjaku vrlo često ima dimnih gasova, što ukazuje da fabrika sumporne kiseline vrlo retko radi. Obično fabrika H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> radi 3 – 6 meseci godišnje a u toku rada fabrike stepen iskorišćenja SO<sub>2</sub> je ispod 60% (Tasić et al., 2010). U toku potpunog angažovanja topioničkih agregata emisija kroz dimnjak iza plamene peći ide do 180,000 m<sup>3</sup>/h dimnih gasova, sa koncentracijom prašine do 3 g/m<sup>3</sup>, dok kroz dimnjak pre fabrike H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> emisija ide do vrednosti od 300,000 m<sup>3</sup>/h dimnih gasova, sa koncentracijom prašine do 0.8 g/m<sup>3</sup>. U ovakvim uslovima rada ove topionice, godišnje se kroz topioničke dimnjake emituje od 170,000 do 250,000 t SO<sub>2</sub>, a u česticama prašine oko 1000 t As, 500 t Pb, 2500 t Zn, i 1.6 t Hg (Tasić et.al., 2010).

Moderne topionice bakra u svetu, kao na primer Harjavalta copper smelter (Finska), emitovala je ukupno 3300 t SO<sub>2</sub> u 2006. godini, za godišnju proizvodnju anodnog bakra od 160,000 tona koja je četiri puta veća od godišnje proizvodnje anodnog bakra u Boru (Dimitrijević, et.al., 2008).

U prethodnim publikacijama (Dimitrijević, et.al., 2008 i Nikolić, et.al., 2010) se ističe da je u periodu 2005 – 2008, od kada se koncentracija SO<sub>2</sub> kontinuirano meri u okolini ove topionice, bilo čestih epizoda povišenih koncentracija SO<sub>2</sub> u vazduhu, a da su se srednje godišnje koncentracije na pojedinim mernim mestima kretale u granicama 58 – 238 µgm<sup>-3</sup>. Srednje mesečne koncentracije su imale vrednosti na pojedinim mernim stanicama i do 2,000 µgm<sup>-3</sup>. Samo nekoliko dnevnih epizoda u tom periodu imalo je ekstremno visoke koncentracije 5,000 – 8,000 µgm<sup>-3</sup> (Dimitrijević et al., 2008; Nikolić et al., 2010). Stanje opreme, otprašivanje gasova i kontinuitet proizvodnje H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je u mnogo gorem stanju nego u periodu do 2008. godine, bez namere da se ono popravi tokom izgradnje nove topionice, što je uzrokovalo tokom 2011. godine pojavu kontinuiranog povećanja koncentracije SO<sub>2</sub> veće od 1000 µgm<sup>-3</sup> sa tendencijom daljeg povećanja u toku narednih tri godine, koliko se planira izgradnja nove topionice. Ovako visoke koncentracije SO<sub>2</sub> predstavljaju ozbiljan rizik po zdravlje ljudi i vegetaciju (Huidobro-Garcia et al., 2001).

Na slici 2, prikazane su srednje mesečne koncentracije SO<sub>2</sub> na pojedinim mernim mestima u monitoring sistemu grada Bora tokom 2011. godine. Ako se dobijene vrednosti uporede sa limitiranom srednjom dnevnom vrednošću koncentracije SO<sub>2</sub> od 125 µgm<sup>-3</sup>, vidi se da je tokom 2011. godine došlo do višestrukog konstantnog prekoračenja dozvoljenih koncentracija SO<sub>2</sub> u vazduhu (EU, 2008).



Slika 13. Prosečne mesečne koncentracije SO<sub>2</sub> u vazduhu u 2011. godini

Rezultati prekoračenja dnevnih limitiranih vrednosti na pojedinim mernim stanicama, prikazani su u Tabeli 10. Ovi rezultati ukazuju da je na mernoj stanici (1) registrovano 57 dana ili 23.5% ukupnog vremena u periodu 1.1.2011 - 31.08.2011. godine, kada je koncentracija SO<sub>2</sub> bila iznad 125 µgm<sup>-3</sup>, na lokaciji (2) 78 dana ili 32.1% vremena, na lokaciji (3) 112 dana ili 46.1% vremena, na lokaciji (4) 35 dana ili 14.4 % vremena i na lokaciji (5) 16 dana ili 6.6% ukupnog vremena. Ovi podaci ukazuju da je najugroženiji deo grada lokacija (3) - Gradski park na kojoj živi ili u toku dana boravi najveći deo stanovnika Bora.



Tabela 10. Broj dana u kojima je koncentracija SO<sub>2</sub> bila u određenim granicama u periodu 1.1.2011 – 31.08.2011.

MESEC	LOKACIJA														
	Jugopetrol			Tehnički Fakultet			Gradski Park			Institut			Brezonik		
	125-350 µg/m <sup>3</sup>	350-1000 µg/m <sup>3</sup>	> 1000 µg/m <sup>3</sup>	125-350 µg/m <sup>3</sup>	350-1000 µg/m <sup>3</sup>	> 1000 µg/m <sup>3</sup>	125-350 µg/m <sup>3</sup>	350-1000 µg/m <sup>3</sup>	> 1000 µg/m <sup>3</sup>	125-350 µg/m <sup>3</sup>	350-1000 µg/m <sup>3</sup>	> 1000 µg/m <sup>3</sup>	125-350 µg/m <sup>3</sup>	350-1000 µg/m <sup>3</sup>	> 1000 µg/m <sup>3</sup>
I	3	-	-	2	6	-	14	1	3	-	-	-	4	-	-
II	2	-	-	5	3	2	12	4	-	-	-	-	-	-	-
III	-	-	-	4	7	1	8	6	-	2	-	-	2	-	-
IV	-	-	-	4	3	2	5	4	-	3	-	-	2	-	-
V	4	10	4	5	6	1	12	8	1	4	-	-	3	-	-
VI	2	1	1	3	2	-	6	2	-	4	3	-	-	-	-
VII	2	11	4	7	6	2	8	10	-	12	-	-	3	-	-
VIII	3	4	6	4	2	1	5	3	-	5	1	-	2	-	-
Σ	<b>16</b>	<b>26</b>	<b>15</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>9</b>	<b>70</b>	<b>38</b>	<b>4</b>	<b>30</b>	<b>4</b>	<b>-</b>	<b>16</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
Σ > 125 µg/m <sup>3</sup>	<b>57 (23.5%)</b>			<b>78 (32.1%)</b>			<b>112 (46.1%)</b>			<b>35 (14.4%)</b>			<b>16 (6.6%)</b>		

Paralelno sa povećanjem koncentracije SO<sub>2</sub> u vazduhu javlja se i povećane koncentracije PM (PM<sub>10</sub>; PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub>) koje u sebi sadrže značajne količine teških metala (Nikolić et al., 2010; Kovačević et al., 2010). U periodu 2005 – 2008 koncentracije PM<sub>10</sub>, u okolini topionice bakra u Boru, kretale su se na srednjem godišnjem nivou u granicama do 17 µgm<sup>-3</sup>, sa maksimalnim srednjim mesečnim iznosima 40 – 48 µgm<sup>-3</sup> za 2005 - 2007. godinu i 78 µgm<sup>-3</sup> za 2008. godinu na lokaciji Gradski park (Nikolić et al., 2010).

Kada su u pitanju koncentracije teških metala u vazduhu u PM<sub>10</sub> u periodu 2005 – 2008. godine, srednje godišnje vrednosti na pojedinim mernim mestima iznosile su: 18 - 60 ngm<sup>-3</sup> As, i 3 - 5 ngm<sup>-3</sup> Cd, ili maksimalne srednje godišnje koncentracije 90 - 179 ngm<sup>-3</sup> As, i 18 - 33 ngm<sup>-3</sup> Cd (EU direktivama srednje godišnje koncentracije za As i Cd su 6 ngm<sup>-3</sup> i 5 ngm<sup>-3</sup>, respektivno). Isti red veličine sadržaja As i Cd u vazduhu određen je merenjima za 2009 (Kovačević et al., 2010). U zavisnosti od sadržaja As u koncentratu bakra, u pojedinim periodima u toku 2004. Godine, koncentracija As u vazduhu u PM<sub>10</sub> na pojedinim lokacijama, izračunata kao srednja mesečna koncentracija, bila je do 350 ngm<sup>-3</sup> (Šerbula et al., 2010). S obzirom na tendenciju uvećanja koncentracije PM u vazduhu i koncentracije ovih polutanata su veće, međutim se podaci o sadržaju teških metala u PM ne objavljuju. Koncentracije As i Cd u industrijskim reonima Koreje su: Cd 0.01 - 0.03 ngm<sup>-3</sup> (Nam and Lee, 2006); u Španiji: Cd 0.8 - 0.9 ngm<sup>-3</sup>, As 7 -9 ngm<sup>-3</sup> (Sanchez – Rodas et al., 2007). S obzirom da su koncentracije PM<sub>10</sub> tokom 2011 u Boru u odnosu na period 2005 - 2008 skoro tri puta uvećane i kreću se u granicama srednjih dnevnih vrednosti kumulativno PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub>: 50 - 200 µgm<sup>-3</sup>, realno je očekivati da su se u istom nivou uvećale i koncentracije teških metala u PM (u periodu do 2011. godine u PM iz ove topionice registrovani su teški metali: Pb, Zn, Ni, Cu, Cd, As i Hg). U 2008. godini merene su koncentracije PM<sub>10</sub> u 382 grada EU.

Na 16 mernih stanica detektovane koncentracije su bile iznad graničnih vrednosti postavljenih 2012. godine (Mol et al., 2010). Identifikovana preokračanja su bila u: Belgiji – 8 stanica, Republici Češkoj – 4 stanice i po jedna stanica u Austriji, Nemačkoj i Poljskoj.

Koncentracije teških metala u PM, u razmatranom periodu tokom 2011. godine, takođe imaju visoke vrednosti, naročito As i Cd, Tabela 11. Teški metali kao na primer Ni i Zn koji su u prethodnom periodu bili prisutni u PM, u razmatranom periodu nisu registrovani. Na mernom mestu 5 - Brezonik PM nisu uzorkovane, zbog čega za ovu mernu stanicu nema podataka u Tabeli 11. Dobijeni rezultati ukazuju da je red veličina sadržaja teških metala u vazduhu na svim mernim stanicama približno isti, što ukazuje da je fizičko - hemijski sastav PM približno isti, a da sadržaj pojedinih polutanata zavisi od njihovog sadržaja u koncentratu koji se prerađuje u topionici. Koncentracije As su daleko više od limitiranih vrednosti od  $6 \text{ ngm}^{-3}$ , koncentracije Cd su na granici limitiranih vrednosti od  $5 \text{ ngm}^{-3}$ , dok su koncentracije Pb ispod limitiranih vrednosti  $0.5 \text{ } \mu\text{gm}^{-3}$ . Sadržaj Cu i Hg nije limitiran EU direktivama. Izmerene koncentracije Hg u granicama  $2 - 20 \text{ ngm}^{-3}$ , mogu se uporediti sa nekim vrednostima u drugim urbanim sredinama: u Pekingu koncentracije žive u PM bile su u granicama  $0.18 - 3.5 \text{ ngm}^{-3}$ , u industrijskim zonama Japana oko  $3 \text{ ngm}^{-3}$ , u gradovima Tajvana  $6 - 11 \text{ ngm}^{-3}$  u periodu 2000 - 2008. godine (Fang et al., 2009), što ukazuje da je koncentracija Hg u vazduhu u ispitivanoj regiji takođe povećana i zahteva posebno praćenje.

Tabela 11. Sadržaj teških metala u vazduhu na pojedinim mernim mestima u periodu 1.1.2011 - 31.08.2011

ELEMENT	LOKACIJA											
	Jugopetrol			Tehnički Fakultet			Gradski Park			Institut		
	max	sr. vred.	min	max	sr. vred.	min	max	sr. vred.	min	max	sr. vred.	min
Pb ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.2	0.14	0.1	0.2	0.12	0.1	0.2	0.16	0.1	0.05	0.05	0.03
Cd ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.1	0.006	0.001	0.008	0.005	0.001	0.009	0.005	0.001	0.006	0.005	0.002
Cu ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	2.8	1.6	0.6	1.3	1.1	0.8	1.4	1.3	1.2	0.6	0.53	0.5
As ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	65.7	31.3	0.1	51.9	21.9	0.1	35.5	16.4	0.007	15.8	4.3	0.1
Hg ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.02	0.011	0.003	0.1	0.008	0.005	0.01	0.007	0.002	0.005	0.004	0.002

Očigledno je da su koncentracije  $\text{SO}_2$  i teških metala u vazduhu, u urbanoj sredini u okolini topionice bakra u Boru, mnogo više od granice koje su propisane Evropskim direktivama (EU, 2008). Polutanti  $\text{SO}_2$  i teški metali u PM, u navedenim koncentracijama u dužim vremenskim epizodama od desetak i više dana, su sinergetski ozbiljno ugrožavali zdravlje ljudi i ekosistema tokom 2011. godine u ispitivanoj regiji.

S obzirom na strategiju izgradnje nove topionice u toku naredne tri godine, situacija će biti gora, tako da je ozbiljan rizik po zdravlje ljudi i ekosistema očigledano. Ako se ovome dodaju i epizode ultra visokih koncentracija ozona 2000 – 3000  $\mu\text{gm}^{-3}$  tokom 2010. godine (Arsić, et.al., 2011) sa sadašnjim koncentracijama  $\text{SO}_2$  višim od 1000  $\mu\text{gm}^{-3}$  i ukupni PM iznad 100  $\mu\text{gm}^{-3}$ , grad Bor i njegova okolina pripada grupi najzagađenijih urbanih sredina u Evropi, sa tendencijom povećanja koncentracije polutanata.

S obzirom da je na lokaciji merne stanice 5 - Brezonik koncentracija  $\text{SO}_2$  očigledno bila najmanja u analiziranom periodu i da PM na ovoj stanici nije određivan, u rangiranju zona sa najvećim zagađenjem u Boru biće razmatrane preostale četiri merne stanice.

#### 5.4.3.2. Višekriterijumska analiza podataka na mernim stanicama

Za rangiranje lokacija po njihovoj zagađenosti, mnogi autori koriste metodologiju višekriterijumskog odlučivanja za razmatranje ekoloških problema (Mavrotas et al., 2006; Hengren et al., 2006, Mihajlović, et.al., 2011). U ovom istraživanju korišćena je PROMETHEE/GAIA metoda, kao jedna od najpoznatijih i najprimenjivanijih metoda višekriterijumskog odlučivanja (MCDM) u razmatranoj oblasti, razvijena od strane Bransa i saradnika (Brans, 1982; Brans and Vincke, 1985). PROMETHEE metoda spada u grupu tzv. „outranking“ metoda i podržana je veoma jasnom procedurom proračuna i interpretacijom dobijenih rezultata (Rousis et al., 2008). Posebna prednost PROMETHEE metode je da zajedno sa PCA pristupom u vidu GAIA vizualizacije predstavlja dobar alat za diskusiju rezultata razvijenih višekriterijumskih modela.

Cilj „outranking“ rangiranja PROMETHEE metodom jeste da se odredi stepen dominacije jedne alternative u odnosu na ostale alternative u okviru skupa opcija  $A$  (gde svaka opcija  $a_i \in A$ , za  $i = 1 \dots n$ ), za svaki definisani kriterijum  $f_j$  (pri čemu je  $j = 1 \dots k$ ), što se postiže upoređivanjem svih parova alternativa iz skupa  $A$ . Brans i saradnici su definisali detaljnu proceduru PROMETHEE metode u okviru tri osnovna koraka (Brans and Mareschal, 1994), pri čemu se svi kriterijumi posmatraju kao tzv. pseudo-kriterijumi, obzirom da se na vrednost kriterijuma po datim alternativama dodeljuje model sa graničnim (threshold) vrednostima preferencije i/ili indiferencije. Pored toga, PROMETHEE metod zahteva da se u fazi modelovanje definišu odgovarajuće funkcije

preferencije i težinski parametri za svaki kriterijum (Macharis et al, 2004). Brans i saradnici su predložili šest funkcija preferencije uz pomoć kojih se određuju granice zona preferencije i indiferencije, kao i među stanja (Brans and Vincke, 1985). Konačno rangiranje alternativa se ostvaruje na osnovu tzv. net flow-a ( $\phi$ ) za svaku alternativu, koji zapravo predstavlja balans između pozitivnih ( $\phi^+$ ) i negativnih ( $\phi^-$ ) tokova po datoj alternativu (tj. razliku  $\phi(a_i) = \phi^+(a_i) - \phi^-(a_i)$ ).

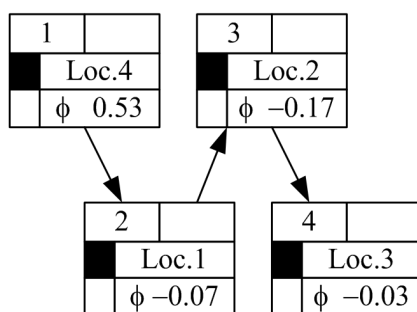
GAIA analiza (Geometrical Analysis for Interactive Analysis), kao dodatak PROMETHEE metodi, daje značajne informacije o rangiranju kroz dvodimenzionalni prostor, koji se dobija PCA ekstrakcijom. Na taj način moguće je grafički predstaviti problem rangiranja, pri čemu je moguće utvrditi osobine relacija između alternativa kao i obezbediti važne informacije o karakteru kriterijuma i uticaju težinski parametara kriterijuma na konačni rezultat rangiranja (Mareschal and Brans, 1988).

U cilju utvrđivanja najkritičnijih zona u razmatranoj oblasti kao i analizi povezanosti pojedinih mernih mesta u odnosu na parametre zagađenja - kriterijume, izvršene su PROMETHEE i GAIA analize, pri čemu su za modelovanje definisanog višekriterijumskog modela polazni podaci (srednje vrednosti) dati u tabelama 10 i 11. Pored toga, za formiranje modela u PROMETHEE potrebno je dodeliti nekoliko parametara za svaki kriterijum. U PROMETHEE analizi svi kriterijumi su podešeni na „minimised“ opciju, uzimajući u obzir činjenicu da svi odabrani kriterijumi nemaju isti značaj i uticaj na zagađenje vazduha, težinski parametri za svaki kriterijum su prikazani u Tabeli 12. Takođe, obzirom da su podaci kvantitativnog karaktera, V - shaped funkcija preferencije je odabrana, čime je postignuta jasnija distinkcija preferentnosti među alternativama. Prag preferencije  $p_j$  je definisan kao razlika između maksimalne i minimalne vrednosti alternativa za svaki kriterijum ( $p_j = 100\%$ ), tako da sve alternative čije su vrednosti niže od maksimalnih vrednosti po svakom kriterijumu se smatraju značajnim u analizi.

Tabela 12. Zadate vrednosti za svaki kriterijum u PROMETHEE II rangiranju mernih mesta

Kriterijum	Težinska ocena (%)
<i>U odnosu na SO<sub>2</sub></i>	
Broj dana sa prosečnom dnevnom koncentracijom između 125-350 µgm <sup>-3</sup>	30
Broj dana sa prosečnom dnevnom koncentracijom između 350-1000 µgm <sup>-3</sup>	20
Broj dana sa prosečnom dnevnom koncentracijom većom od 1000 µgm <sup>-3</sup>	20
<i>Ukupno</i>	70
<i>Teški metali u PM</i>	
Arsenik (As)	10
Kadmium (Cd)	10
Olovo (Pb)	4
Bakar (Cu)	3
Živa (Hg)	3
<i>Ukupno</i>	30
<b><i>Ukupno</i></b>	<b>100</b>

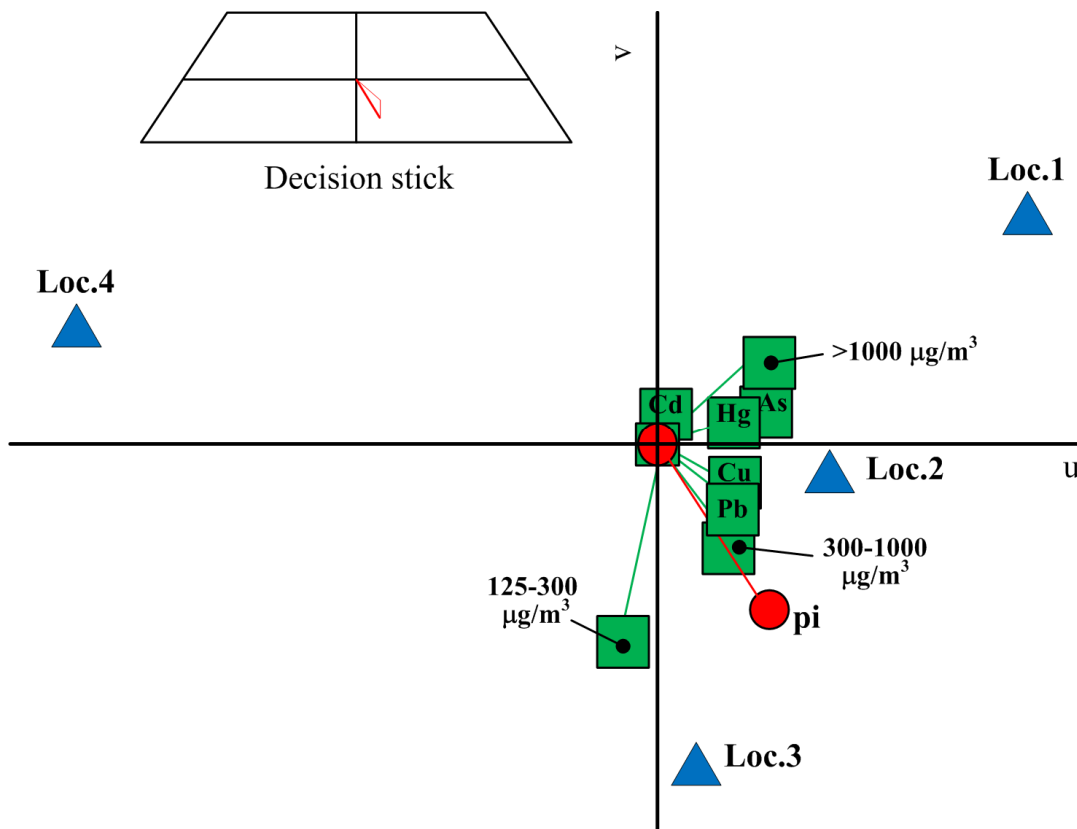
PROMETHEE analiza, urađena u softverskom paketu Decision Lab 2000, rangirala je merne lokacije od kritične do najkritičnije u odnosu na definisane kriterijume zagađenja (videti sliku 14). Rezultati ukazuju da su lokacije 2 i 3, (slika 14), koje se nalaze u samom centru grada i u neposrednoj blizini industrijskog kompleksa (videti sliku 12), najkritičnije zone koje su naviše izložene dejstvu emisija topioničkih dimnjaka. S druge strane višekriterijumsko rangiranje pokazalo je da su zone oko merne stanice „Institut“, a zatim i merna stanica „Jugopetrol“, u manjoj meri izložene uticaju izvora zagađenja u razmatranoj oblasti.



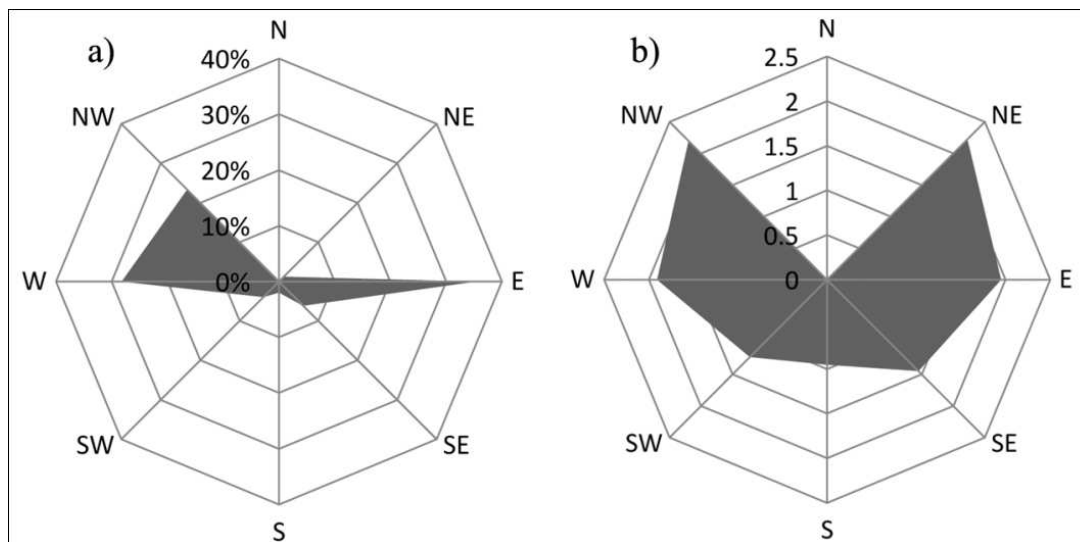
Slika 14. Rangiranje lokacija po nivou zagađenosti po metodi PROMETHEE II

U GAIA analizi, kako bi se jasnije uspostavila relacija između mernih lokacija i definisanih parametara zagađenja utvrđenim na njima, modelovanje je izvršeno korišćenjem „maximised“ opcije. Na taj način kriterijumi, koji su povezani sa određenim mernim lokacijama, su i usmereni ka tim mernim lokacijama, (slika 15). Obzirom da je procenat informacija, koje se gube tokom grafičke projekcije u GAIA ravni veoma mali (1.21%), može se konstatovati za dati višekriterijumski model da GAIA ravan pruža pouzdanu informaciju o ishodu rangiranja. U GAIA ravni, prikazanoj na slici 15, alternative su prikazane trouglovima a kriterijumi kvadratima, dok pozicija ovih objekata u ravni određuje njihovu snagu u modelu rangiranja. To znači da što je pozicija vektora kriterijuma udaljenija od preseka glavnih osa u GAIA ravni, to je veća razlika između alternativa po razmatranom kriterijumu, i obratno.

Kao što se može videti na slici 15, svi kriterijumi osim Cd imaju uticaju na proces rangiranja. Cd kao kriterijum je pokazao malu značajnost jer su približno iste vrednosti koncentracija utvrđene na svim mernim lokacijama. Pozicije lokacija 2 i 3 u GAIA ravni ukazuju da su na ovim mestima utvrđene značajna prekoračenja vrednosti u granicama od 125 do 1000  $\mu\text{gm}^{-3}$  kao i koncentracije olova u PM, čime su ove lokacije rangiranjem svrstane u najkritičnije zone oko izvora zagađenja u razmatranoj oblasti. Međutim, pozicija merne stanice „Jugopetrol“ u GAIA ravni ukazuje da na ovoj lokaciji postoji značajno prisustvo arsena i žive u vazduhu, kao i da je najveći broj ekstremnih epizoda koncentracija  $\text{SO}_2$  izmerena na ovoj mernoj stanici. Ova situacija se može objasniti mehanizmom distribucije zagađujućih materija u vazduhu gde jednu od najznačajnijih uloga imaju meteorološki parametri a posebno parametri vetra (brzina i frekvencija vetra) prikazani na Slici 16. Frekvencija smera vetra je skoro 40% iz pravca istoka ka zapadu što uslovljava uvećanu koncentraciju na području merne stanice 3. Takođe, najveće brzine vetra su iz pravca istok – severoistok što sa frekvencijom uslovljava uvećanu koncentraciju u centru grada na lokaciji merne stanice br.3. Pozicija merne stanice „Institut“ u GAIA ravni ukazuje na njenu izdvojenost u odnosu na ostale merne stanice, a i suprotna orijentacija u odnosu na sve kriterijume govori da je zona oko ove merne stanice najmanje izložena uticaju topioničkih izvora zagađenja u razmatranoj oblasti.



Slika 15. GAIA analiza mernih mesta ( $\Delta$  = procenat objašnjenje varijanse = 98.79%)



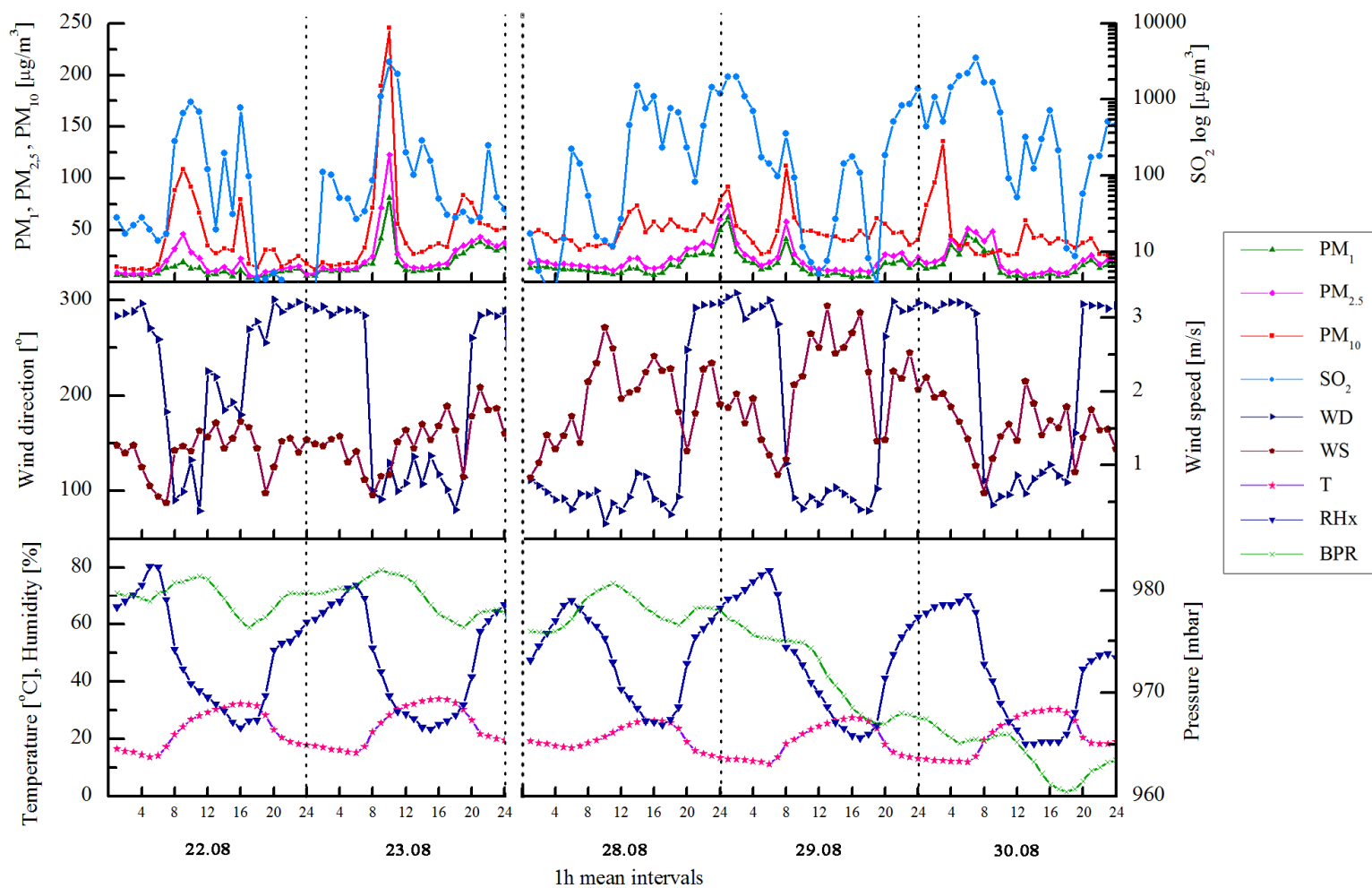
Slika 16. Ruža vetrova u Boru za razmatrani period u 2011. godini  
 a) frekvence pravca vetra b) brzina vetrova po pravcima

Na osnovu rezultata višekriterijumskog rangiranja koncentracija  $\text{SO}_2$  i teških metala u zonama pojedinih mernih stanica u Boru, očigledno je da je najzagađenija zona u gradu, zona oko merne stanice 3 - Gradski park, koja je najbliža topioničkom dimnjaku, odakle se vrši emisija  $\text{SO}_2$  i PM. U ovoj zoni većina stanovnika Bora boravi u toku



radnog vremena od 8 do 10 časova dnevno, što predstavlja poseban rizik zbog viščasovne izloženosti ljudi ultravisokim koncentracijama SO<sub>2</sub> i teških metala u PM. Iz navedenih razloga u daljoj analizi biće posebno razmatrani rezultati sa merne stanice (3) – Gradski park.

U proučavanom periodu u drugoj polovini avgusta 2011. godine dešavale su se epizode ekstremno visokih koncentracija SO<sub>2</sub> iznad 1000 µgm<sup>-3</sup>, koje su trajale više sati, što je ugrožavalo zdravlje ljudi i ekosistema u gradu i okolini. Na slici 17 prikazana je promena koncentracija SO<sub>2</sub> i PM (PM<sub>10</sub>; PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub>) u proučavanom periodu kao i promena meteoroloških parametara. Dobijeni rezultati ukazuju da je 22 i 23.08 u kontinuitetu koncentracija SO<sub>2</sub> bila iznad 1000 µgm<sup>-3</sup>, koncentracija PM<sub>10</sub> iznad 100 µgm<sup>-3</sup>, koncentracija PM<sub>2.5</sub> iznad 50 µgm<sup>-3</sup> i koncentracija PM<sub>1</sub> iznad 20 µgm<sup>-3</sup>. Pod pritiskom javnosti, rad topionice je zaustavljen od 24. do 28.08., da bi potom rad topionice bio nastavljen, dok su koncentracije SO<sub>2</sub> i PM 28., 29. i 30.08.2011.godine bile na istom ili višem nivou sa dužim vremenom trajanja epizoda ultravisokih koncentracija SO<sub>2</sub>, do 5000 µgm<sup>-3</sup> i do 200 µgm<sup>-3</sup> ukupnih PM. Epizode ultravisokih koncentracija SO<sub>2</sub> i PM nastavljaju se i u narednom periodu.



Slika 17. Promena koncentracija  $SO_2$ ,  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  i  $PM_1$  i meteoroloških parametara na mernoj stanici gradski park u uslovima kada topionica radi

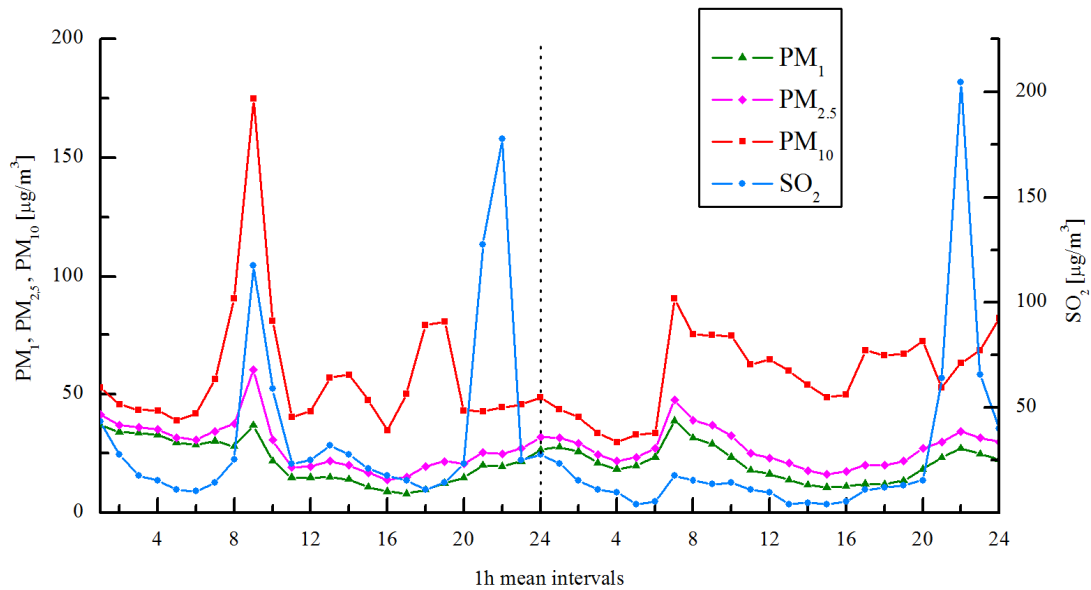
Environmental protection Agency (EPA, 2006) definisala je Air Quality Index (AQI), a kao senzitivne grupe polutanata odredila je O<sub>3</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, CO i SO<sub>2</sub>. Po proceduri koju su opisali Gurjar et al., (2008), za analizirani period određeni su AQI indeksi za pojedine polutante na osnovu srednjih dnevnih vrednosti koncentracija u vazduhu, (tabela 13).

Tabela 13. Vrednosti indeksa kvaliteta vazduha (AQI) za lokalnu mernu stanicu (Gradski park) u Boru (Srbija), tokom dana sa epizodama ekstremnih vrednosti, u avgustu 2011

Datum	SO <sub>2</sub>	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>
22.08.2011	63	33	48
23.08.2011	91	51	84
28.08.2011	101	48	67
29.08.2011	115	46	69
30.08.2011	188	40	67

Dobijene vrednosti za AQI za PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> nalaze se u granicama 51 - 100 što ovo područje čini rizičnim za respiratorno osetljive osobe. Vrednosti AQI na bazi koncentracije SO<sub>2</sub> kreću se u granicama 100 - 150. Međutim, postoje dani kada su vrednosti AQI u granicama 151 – 200 što uslovljava povećanje respiratornih simptoma kao što su osećaj stezanja u grudima i šištanje kod ljudi sa astmom kao i moguće pogoršanje bolesti srca ili pluća (EPA, 2006). Na osnovu iskustva određivanja AQI u New Delhi-ju, vrednosti AQI za SO<sub>2</sub> iznad 121 mogu se oceniti kao kritične (Gurjar, et.al., 2008).

Na slici 18 prikazana je promena koncentracija SO<sub>2</sub> i PM 24. i 25.08.2011. godine u danima kada je topionica bila zaustavljena. Dobijeni rezultati ukazuju na prosečnu koncentraciju SO<sub>2</sub> ispod 100 µgm<sup>-3</sup> i PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> ispod 50 µgm<sup>-3</sup>. Epizode uvećanih koncentracija SO<sub>2</sub> do 200 µgm<sup>-3</sup> i PM do 100 µgm<sup>-3</sup> posledica su održavanja agregata u topionici u “stand by“ stanju kao i završetak rada konvertora sa započetom šaržom. Međutim, koncentracije polutanata (SO<sub>2</sub> i PM) u vazduhu i u ovakvom režimu rada topionice na “stand by“ poziciji su značajno visoke ali su višestruko niže u odnosu na period kada topionica radi.



Slika 18. Promena koncentracije SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> mernoj stanici 3 - Gradski park u uslovima kada topionica ne radi (24 - 25.08.2011)

Dobijeni rezultati merenja sadržaja SO<sub>2</sub> i PM (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub>) u vazduhu i meteoroloških parametara: relativne vlažnosti vazduha – RHx, atmosfere temperature – AT, barometarskog pritiska – BPR, brzine vetra – WS i pravca vetra – WD, na proučavanoj mernoj lokaciji, imaju sinergetski uticaj na ukupnu zagađenost.

Tabela 14 prikazuje matricu Pirsonovih koeficijenata korelacije između polutanata (SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub>) i meteoroloških parametara, koji su merene tokom avgusta 2011. god. na mernoj stanici 3 - Gradski park u Boru

Tabela 14. Matrica Pirsonovih koeficijenata korelacije za SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> i meteorološke parametare

	SO <sub>2</sub>	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>1</sub>	WS	WD	AT	RHx	BPR
SO <sub>2</sub>	1								
PM <sub>10</sub>	.402**	1							
PM <sub>2.5</sub>	.662**	.744**	1						
PM <sub>1</sub>	.641**	.614**	.966**	1					
WS	-.014	.035	-.153	-.150	1				
WD	.109	-.229*	.088	.229*	-.224*	1			
AT	-.196*	.097	-.180*	-.272**	.067	-.621**	1		
RHx	.099	-.120	.181*	.282**	-.252**	.643**	-.911**	1	
BPR	-.159	.098	.079	.055	-.178	-.017	.036	.249**	1

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

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

Dobijeni rezultati koji su prikazani u Tabeli 14 ukazuju na značajnu korelaciju između koncentracije SO<sub>2</sub> i PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> i to 0.402, 0.662 i 0.641 sa p < 0.05, respektivno. Ovi rezultati ukazuju da je izvor emisije polutanata SO<sub>2</sub> i PM dimni gas iz topionice bakra. Korelacija između koncentracije SO<sub>2</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> je veća u odnosu na korelaciju SO<sub>2</sub> i PM<sub>10</sub> što ukazuje na duže zadržavanje PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> u vazduhu što ih čini opasnijim po zdravlje ljudi. Visoki stepen korelacije između PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> od 0.966 sa p < 0.05 ukazuje na uvećanu koncentraciju PM sa manjim prečnicima što ih čini dostupnim respiratornim organima ljudi u dužem vremenskom periodu. Što se tiče meteoroloških parametra, smer vetra (WD), sa korelacijom 0.229 i p < 0.01 ima najveći uticaj na koncentraciju PM u vazduhu, dok atmosferska temperatura utiče na koncentraciju SO<sub>2</sub> sa korelacijom od 0.196 sa p < 0.01.

#### 5.4.4. Zaključak

Tokom 2011. godine u urbanom delu grada Bora u Srbiji registrovane su ekstremno visoke koncentracije SO<sub>2</sub> u vazduhu sa srednjim dnevnim prekoračenjem limitirane srednje dnevne koncentracije od 125 µgm<sup>-3</sup>, u periodu 1.1. do 31.08.2011. godine, od 112 dana ili 46.1% ukupnog vremena, a ultravisoke koncentracije iznad 1000 µgm<sup>-3</sup>, 4 dana ili 1.64 % ukupnog vremena. U ispitivanom periodu, u drugoj polovini avgusta 2011. godine, epizode ultravisokih koncentracija SO<sub>2</sub> svakog dana kada topionica radi, kretale su se u granicama 1,000 µgm<sup>-3</sup> - 10,000 µgm<sup>-3</sup> i trajale u kontinuitetu 5 – 6 sati . Ultravisoke koncentracije SO<sub>2</sub> u dobroj korelaciji su sa smerom vetra na ispitivanoj lokaciji. Paralelno sa epizodama ultravisokih koncentracija SO<sub>2</sub> javljaju se i epizode ultravisokih koncentracija PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> koje su sumarno reda veličine 150 – 200 µgm<sup>-3</sup> i pri tom vremenski takođe traju 5 – 6 sati dnevno. Ultravisoke koncentracije SO<sub>2</sub> i PM sinergetski predstavljaju rizik za zdravlje ljudi i ekosistema u ispitivanom području.

Određene vrednosti AQI na osnovu dnevnih koncentracija SO<sub>2</sub> ( AQI > 100) i PM (AQI > 50) ukazuju, prema kriterijumima EPA (2006), da aktuelne koncentracije ovih polutanata u urbanom delu grada Bora predstavljaju rizik po zdravlje ljudi i ekosistema.

Vrednosti Pearson-ovih koeficijenata ukazuju na pozitivnu korelaciju između koncentracija SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> sa statističkom pouzdanošću od p < 0.01.

Meteorološki parametri vetrova (smer i brzina vetra) u velikoj meri utiču na koncentracije polutanata u ispitivanom području.

## 6. ZAKLJUČAK

Danas se u svetu oko 90% bakra proizvodi iz Cu – Fe – S ruda koje se, s obzirom na slabu rastvorljivost u vodenim rastvorima, tretiraju pirometalurškim putem. Faza topljenja predstavlja jednu od najbitnijih i najsloženijih faza u procesu pirometalurškog dobijanja bakra iz sulfidnih ruda. U cilju ostvarivanja efikasnijeg upravljanja procesom topljenja u plamenoj peći, ispitan je uticaj određenih ulaznih parametara procesa topljenja sulfidnih koncentrata bakra na distribuciju najčešće prisutnih elemenata između šljake i bakrenca. Ispitivanja su vršena u industrijskim uslovima topljenja koncentrata bakra u plamenoj peći u topionici bakra u Boru, Srbija.

### 6.1. Uticaj pojedinih parametara procesa topljenja na koeficijent distribucije pratećih elemenata

Distribucija bakra između šljake i kamenca je veoma bitan parametar industrijskog procesa topljenja bakarnih koncentrata i on zavisi od velikog broja parametara kao što su: sastav šljake, sastav bakrenca kao i od tehnoloških parametara u procesu (Mitevska, 2000). U posebno organizovanom eksperimentu u industrijskim uslovima topljenja u plamenoj peći uzeti su uzorci šljake i bakrenca u kojima je određen sadržaj Cu, Au, Ag, Pb, Zn, Ni, As, Se, Bi i Sb radi utvrđivanja koeficijenta njihove distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  između ovih dveju faza. Dobijeni rezultati ukazuju da koeficijent distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  opada u nizu Cu – Ag – Se – Ni – As – Pb – Sb – Zn, dok se Au, Bi i Te skoro u potpunosti koncentrišu u bakrencu. Sa porastom sadržaja bakra u bakrencu  $L^{S/M}_{Me}$  za Cu, Zn i Pb raste, za Ag, Se opada, a za Ni, Sb i As promena je skoro nezatna. Sa porastom  $L^{S/M}_{Me}$  sadržaj Me u kamencu opada. Utvrđeno je da se celokupni sadržaj Au koncentriše u bakrencu, zbog visokih negativnih vrednosti  $\Delta G^{xs}_{Cu-Au}$  i Bi, koji sa Cu gradi približno idealne rastvore, zato što  $\Delta G^{xs}_{Cu-Bi}$  teži nuli. Takođe,  $L^{S/M}_{Ag}$  opada zbog toga što  $\Delta G^{xs}_{Cu-Ag}$  teži nuli kao i u slučaju  $L^{S/M}_{Ni}$ , na koju porast sadržaja Cu u bakrencu nema veći uticaj. Porast  $L^{S/M}_{As}$  sa porastom sadržaja Cu u bakrencu može se objasniti činjenicom da se smanjuje sadržaj Fe u bakrencu jer je u sistemu Fe – As promena  $\Delta G^{xs}_{Fe-As}$  negativna. Porast  $L^{S/M}_{Cu}$  sa porastom sadržaja bakra u bakrencu ukazuje na porast sadržaja Cu u šljaci zbog većeg sadržaja Cu u kapljicama bakrenca u šljaci (Zivkovic et al., 2010). U ovom radu je potvrđeno da distribucija pomenutih pratećih

elemenata  $L^{S/M}_{Me}$  između šljake i bakrenca, u procesu topljenja sulfidnih koncentrata bakra u plamenoj peći zavisi od sadržaja bakra u kamencu.

Pored uticaja sadržaja bakra, vršeno je i ispitivanja uticaja sastava šljake (sadržaj: FeO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u šljaci) i baziciteta šljake na koeficijent distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  za sledeće elemente: Cu, Bi, Co, Au, Ag, Zn, Pb, Ni, As, Sb, Se i Te. Utvrđeno je da bazicitet šljake -  $B_s$  ima značajnu pozitivnu korelaciju sa koeficijentom distribucije  $L^{S/M}_{Me}$  u opadajućem nizu za: Cu, Bi i Zn sa  $p < 0.01$ ; Ni, Co, Sb sa  $p < 0.05$ ; As, Ag i Se bez statističke značajnosti. Negativna korelacija sa niskim vrednostima za R dobijena je za: Au, Te, i Pb ali bez statističke značajnosti dobijenih rezultata. Dobijeni rezultati ukazuju da se smanjenjem baziciteta šljake, odnosno uvećanjem sadržaja SiO<sub>2</sub> u njoj, može se uticati na smanjenje sadržaja brojnih komponenata u šljaci. Utvrđivanjem međuzavisnost koeficijenata distribucije pojedinih pratećih elemenata ukazano je na složenost razmatranog sistema u kome koncentracije pojedinih elemenata u šljaci zavise od oksidacionog potencijala šljake, kao i afiniteta pojedinih elemenata jednih prema drugima, dok je najznačajniji odnos afiniteta prema bakru zbog njegove najveće koncentracije u šljaci i u bakrencu. Pošto je utvrđena značajna korelacije između  $L^{S/M}_{Me}$  pratećih elemenata, multilarnom regresionom analizom (MLRA) definisane su odgovarajuće zavisnosti koeficijenata distribucije od sastava i baziciteta šljake. Dobijeni su modeli zavisnosti  $L^{S/M}_{Me}$  od sastava šljake sa vrednostima koeficijenta determinacije  $R^2$  koji je u svim slučajevima veći od 0.6, što ukazuje na dobro fitovanje definisanih funkcija  $L^{S/M}_{Me} = f(\text{sastav šljake})$ . Validnost jednačina predstavljenih modela utvrđena je ANOVA metodom. U slučaju zavisnost  $L^{S/M}_{Me}$  od baziciteta šljake vrednosti  $R^2$  su mnogo niže, što ukazuje na mnogo niži stepen fitovanja kao posledicu smanjenog obima statističkog skupa. Pokazano je da odnos baznih prema kiselim oksidima, koji je definisan bazicitetom šljake, u najvećoj meri utiče na distribuciju svih proučavanih metala između šljake i bakrenca.

## 6.2. Primena statističkih alata za modelovanje gubitaka bakra u šljaci plamene peći

Gubici bakra u šljaci imaju snažan uticaj razvoj ekstraktivne metalurgije bakra u svetu. Ovo problem je posebno izražen u savremenim dinamičnim procesima topljenja bakarnih koncentrata u lebdećem stanju, kao što su Outotec, Inco, itd., u kojima



sadržaj bakra u silikatnoj šljaci dostiže i 2%, gde se nakon dodatne prerade svodi na 0.5% Cu. Imajući u vidu veliku količinu šljake koja se proizvode svake godine, očigledno je postojanje značajnog ekonomskog i ekološkog problema. Kao potencijalni korak u rešavanju ovog problema izvršena je statistička analiza komponenti šljake i sadržaja bakra u bakrencu, koji utiču na ukupne gubitke bakra u šljaci topljenja i na osnovu toga su razvijeni matematički model koji opisuju ove uticaje. U ovoj analizi su primenjene metode višestruka linearne regresione analize (MLRA) i veštačkih neuronskih mreža (ANNs). Podaci koji su korišćeni za statističku analizu dobijeni iz Rudarsko - topioničarskog basena Bor - RTB Bor (Srbija). Analiza sastava šljake obuhvata sledeća jedinjenja Cu, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; dok je kamenac analiziran na sadržaj bakra.

Za potrebe MLRA analize, ukupan set ulaznih i izlaznih podataka je podeljen u dve grupe. Prvu grupu je činilo 72% nasumično izabranih linija podataka i ona je iskorišćena za definisanje modela, dok je druga grupu koju je činilo 28% preostalih linija podataka iskorišćena za testiranje modela. Niska vrednost F statistike u ANOVA testu, kao i koeficijent korelacije od  $R^2 = 0.229$  ukazuju da MLRA metodologija nije adekvatan alat za modeliranje u ovom slučaju. Zatim je primenjena ANN metodologija u kojoj je za fazu treniranja mreže takođe iskorišćen skup od 72% nasumično izabranih linija podataka, dok je za testiranje mreže iskorišćeno preostalih 28% linija podataka. Neuron u ulaznom sloju predstavljaju informacije o ulaznim parametrima procesa koji su u ovom slučaju sastav šljake i sadržaj bakra u matu. Optimalni broj neurona u skrivenom sloju je određen pomoću testiranja u nekoliko iteracija i iznosio je 4 neurona. Izlazni neuron je predstavljao krajnji sadržaj bakra u šljaci, kao autput procesa. Metodologija ANNs je omogućila u velikoj meri bolje modelovanje procesa, čime je dobijen koeficijent korelacije  $R^2 = 0.762$ . U toku ANN faze testiranja, izračunati koeficijent determinacije  $R^2$  je izneo 0.762, što je neznatno manje u odnosu na fazu treniranja. Dobijeni rezultati ukazuju da je model dobijen korišćenjem ANNs moguće koristiti za efikasno predviđanje sadržaja bakra u šljaci sa verovatnoćom od preko 72%. Takođe je potvrđeno da sastav šljake i sadržaj bakra u matu imaju uticaj na gubitak bakra u otpadnoj šljaci. Ovi rezultati bi trebalo da budu od pomoći prilikom upravljanja procesom topljenja bakarnih koncentrata u plamenoj peći, odnosno da

omoguće bolje upravljanje gubicima bakra u topioničkoj šljaci, pomoću kontrole ulaznog sastava šarže.

### 6.3. Epizode ekstremno visokih koncentracija SO<sub>2</sub> i PM u urbanoj sredini oko topionice u Boru

Sumpor dioksid (SO<sub>2</sub>) i čestice (Particulate Matter) PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> polutanti prisutni u urbanim sredinama usled emisije iz industrijskih postrojenja i izduvnih gasova automobila. Sumpor dioksid, pored svog zapaženog uticaja na hlađenje i zagrevanje Zemljine atmosfere utiče, zajedno sa PM česticama, veoma negativno na zdravlje ljudi i vegetaciju. U cilju zaštite zdravlja Evropska Unija je uvela limit koji je na snazi od 2010. godine: (1) dnevni limit od 50 µgm<sup>-3</sup> ne sme biti prekoračen više od 7 puta u toku kalendarske godine i (2) godišnji limit od 20 µgm<sup>-3</sup> (EU Directive, 2008). Povećane koncentracije SO<sub>2</sub> su registrovane u pojedinim slučajevima u Čileu u okolini topionice bakra Caletones, 500 to 50000 µgm<sup>-3</sup>, (Garcia-Huidobro et al., 2001); Istambul, Turska, 50 – 170 µgm<sup>-3</sup> u periodu 2002 - 2003 (Şahin et al., 2011); u jednom od regiona Španije u periodu od 2004 – 2007 koncentracije su se kretale do 100 µgm<sup>-3</sup>. U okolini topionice bakra u Boru u periodu 2005 – 2008 registrovane su, u urbanom delu grada, maksimalne srednje mesečne koncentracije SO<sub>2</sub> u granicama od 500 – 2000 µgm<sup>-3</sup> (Nikolić et al., 2010). U periodu 2000 – 2008 u ovoj regiji bilo je epizoda sa dnevnim srednjim vrednostima u granicama od 5000 – 8000 µgm<sup>-3</sup> (Dimitrijević et al., 2009), dok je u periodu 2009 – 2010 bilo epizoda ekstremno visokih koncentracija SO<sub>2</sub> od preko 9000 µgm<sup>-3</sup>. Od maja 2011. godine javljaju se česte epizode ekstremnih koncentracija SO<sub>2</sub> veće od 3000 µgm<sup>-3</sup>, PM<sub>10</sub> veće od 100 µgm<sup>-3</sup> i PM<sub>2.5</sub> veće od 50 µgm<sup>-3</sup>. Za potrebe istraživanja na 5 mernih stanica u monitoring sistemu grada Bora su praćene koncentracije polutanata tokom 2011. godine. Utvrđeno je da je u periodu od 1.1.2011 - 31.08.2011. godine došlo do višestrukog konstantnog prekoračenja dozvoljenih koncentracija SO<sub>2</sub> u vazduhu (Directive, 2008) i to na mernoj stanici (1) registrovano je 57 dana ili 23.5% ukupnog vremena u periodu, kada je koncentracija SO<sub>2</sub> bila iznad 125 µgm<sup>-3</sup>, na lokaciji (2) 78 dana ili 32.1% vremena, na lokaciji (3) 112 dana ili 46.1% vremena, na lokaciji (4) 35 dana ili 14.4 % vremena i na lokaciji (5) 16 dana ili 6.6% ukupnog vremena. Ovi podaci ukazuju da je najugroženiji deo grada lokacija (3) - Gradski park na kojoj živi ili u toku dana boravi najveći deo stanovnika Bora. U ovom istraživanju korišćena je PROMETHEE/GAIA metoda za rangiranje

lokacija po njihovoj zagađenosti, na osnovu izmerenih koncentracija SO<sub>2</sub> i sadržaj teških metala u vazduhu.

Na osnovu rezultata višekriterijumskog rangiranja, zona oko merne stanice 3 - Gradski park koja je najbliža topioničkom dimnjaku odakle se vrši emisija SO<sub>2</sub> i PM, je označena kao najzagađenija zona u gradu. Određene su vrednosti indeksa kvaliteta vazduha Air Quality Index (AQI), definisan od strane američke Environmental Protection Agency (EPA, 2006). Kada je AQI računat na bazi PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> vrednosti su se nalaze u granicama 51 – 100, što ovo područje čini rizičnim za respiratorno osetljive osobe. Vrednosti AQI na bazi koncentracije SO<sub>2</sub> kreću se u granicama 100 – 150, s tim što su se vrednosti u pojedinim danima kretale u granicama 151 – 200, što uslovljava povećanje respiratornih simptoma kao što su osećaj stezanja u grudima i šištanje kod ljudi sa astmom kao i moguće pogoršanje bolesti srca ili pluća (EPA, 2006). Na osnovu iskustva određivanja AQI u New Delhi-ju, vrednosti AQI za SO<sub>2</sub> iznad 121 mogu se oceniti kao kritične (Gurjar et al., 2008). Dobijene vrednosti Pearson-ovih koeficijenata ukazuju na pozitivnu korelaciju između koncentracija SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> sa statističkom pouzdanošću od  $p < 0.01$ , kao i da meteorološki parametri vetrova (smer i brzina vetra) u imaju veliki uticaj na promenu koncentracije polutanata u ispitivanom području.

#### 6.4. Mogući pravci daljeg istraživanja

Rezultati dobijeni prilikom ispitivanja uticaja analiziranih parametara procesa na gubitak bakra u otpadnoj šljaci mogu se u budućim istraživanjima iskoristi za predviđanje sadržaja bakra u šljaci u odnosu na sastav šarže, kao ulazne veličine u procesu topljenja. Pre toga, će najpre biti izvršena validacija dobijenog ANN modela radi utvrđivanja njegove pouzdanosti.

U narednim fazama istraživanja fokus će biti na definisanju matematičkog modela koji će omogućiti predviđanje emisije polutanata SO<sub>2</sub> i PM<sub>10</sub>, u urbanom delu grada u okolini topionice, u zavisnosti od sadržaja sumpora u šarži, emisije i meteoroloških parametara. U ovu svrhu piće primenjeni savremeni statistički alati poput ANN, ANFIS i Fuzzy logike.

## 7. LITERATURA

- Aldrich, C., Van Deventer, J.S.J., Reuter, M.A. (1994). The application of neural nets in the metallurgical industry. *Minerals Engineering*, 7(5–6): 793-809.
- Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I.L., Bernstein J.A., Nel.,A., Peden, D., Sanchez-Diaz,D., Tarlo,M.S. and Wiliams, P.B.,(2004) Health effects of air polution, *Journal of Clinical Immunology*, 114(5): 1116- 1123.
- Arsić, M., Nikolić, D., Đorđević, P., Mihajlović, I., Živković, Ž. (2011). Episodes of extremely high concentrations of tropospheric ozone in the urban environment in Bor - Serbia. *Atmospheric Environment*, 45(32): 5716-5724.
- Biswas, A.K., Davenport, W.G. (1994). *Extractive metallurgy of copper*, Oxford, OX, England ; Tarrytown, N.Y., U.S.A. : Pergamon.
- Biswas, A.K., Davenport, W.G.: *Extractive metallurgy of copper*, Pergamon Press, New York, 2003, 230 pp.
- Brans, J.P. (1982). *Lingenierie de la decision. Elaboration dinstruments daide a la decision. Methode PROMETHEE*. In: Nadeau, R., Landry, M. (Eds.), *Laide a la decision: Nature, instrument s et perspectives davenir*. Presses de Universite Laval, Quebec, Canada. 183-214.
- Brans, J.P., Mareschal, B. (1994). PROMCALC & GAIA decision support system for multicriteria decision aid. *Decision Support Systems*, 12: 297-310.
- Brans, J.P.,Vincke, Ph. (1985). A preference ranking organization method. The PROMETHEE method for MCDM. *Management Science*, 31: 641-656.
- Cocić, M., Logar, M., Cocić, S., Dević, S., Matović, B., Manasijević, D. (2007). Mineralogical transformations in copper concentrate roasting in fluo-solid reactor. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 43(1): 71-84.
- Dimitijević, M., Kostov, A.; Tasić, V. and Milošević, N. (2008). Influence of pyrometallurgical copper production on the environment, *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3): 892-899.

- Dimitris, K., Papanastasiou, D.K., and Melas, D., (2009) Application of PM10's statistical distribution to air quality management – A case study in central Grece, *Water, Air, Soil Pollution*, 207(1-4): 115-122.
- Dinsdale AT., Watson A., Kroupa A., Vrestal J., Zemanova A., Vizdal J., COST 531 Database Version 3.0, (2008).
- Đorđević, P., Mihajlović, I., Živković, Z. (2010). Comparison of linear and nonlinear statistics methods applied in industrial process modeling procedure. *Serbian Journal of Management*, 5(2): 189-198.
- Đurić, I., Đorđević, P., Mihajlović, I., Nikolić, D., Živković, Z. (2010). Prediction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leaching recovery in the Bayer process using statistical multilinear regression analysis. *Journal of Mining and Metallurgy Section B-Metallurgy*, 46(2): 161-169.
- Eberhart, R.C., Dobbins, R.W. (2002). *Neural Network PC Tools: A Practical Guide*. Academic, New York.
- EPA – 454/B -06-001, (2006) *Guideline for Reporting of Daily Air Quality – Air Quality Index (AQI)*.
- EU Directive 2008/50/EC (2008) of the European Parliament and of the Council on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal of the European Union L 152*, 1-4.
- EU(1999) 1999/30/CE Council Directive relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide, and oxide of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air, *The Council of the European Union*.
- Fageurland, K. (1998). *Acta Polytechnica Scandinavica Chemical Technology Series*, No. 258.
- Fang, C.C., Wu, Y.S., Chang, T.H., (2009) Comparison of atmospheric mercury (Hg) among Korea, Japan, China and Taiwan during 2000-2008, *Journal of Hazardous Materials*, 162: 607-615.
- Fernandez-Callani, J.C., Rois, G., Martinez, J., Jimenez, F., (2012). Occurrence and precipitation of copper in slags obtained during the pyrometallurgical processing of

- chalcopyrite concentrates at the huelva smelter (Spain), *Journal of Mining and Metallurgy, Section B:Metallurgy*, 48(2)B:161-171.
- Garcia-Huidobro, T., Marshall, F.M., Bell, J.N.B. (2001). A risk assessment of potential agricultural losses due to ambient SO<sub>2</sub> in the central regions of Chile. *Atmospheric Environment*, 35(29): 4903-4915.
- Gindhagen, L., Kahelin, H., Schmidt-Thome, P., and Johansson, C., (2002) Antropogenic and natural levels of arsenic in PM<sub>10</sub> in Central and Northern Chile, *Atmospheric Environment*, 36(23):3803- 3817.
- Goni, C., Sanchez, M. (2009). Modeling of copper content variation during El Teniente slag cleaning process. VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes & Salts: 123.
- Gorai, B., Jana, R.K., Premchand (2003). Characteristics and utilisation of copper slag - a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 39(4): 299-313.
- Gui, W.-h., Wang, L.-y., Yang, C.-h., Xie, Y.-f., Peng, X.-b. (2007). Intelligent prediction model of matte grade in copper flash smelting process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(5): 1075-1081.
- Gurjar, B.R., Butler, T.M., Lawrence, M.G., Lelieveld, J. (2008). Evaluation of emissions and air quality in megacities. *Atmospheric Environment*, 42(7): 1593-1606.
- Habashi, F. (2007). Copper metallurgy at the crossroads. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 43(1): 1-19.
- Herngren, L., Goonetilleke, A., Ayoko, G.A. (2006). Analysis of heavy metals in road-deposited sediments. *Analytica Chimica Acta*, 571: 270-278.
- Herreros, O., Quiroz, R., Manzano, E., Bou, C., Viñals, J. (1998). Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching. *Hydrometallurgy*, 49(1-2): 87-101.
- Huidobro-Garcia, T., Marchall, F.M. and Bell, J.N.B., (2001) A risk assessment of potential agricultural losses due to ambient SO<sub>2</sub> in the central region of Chile, *Atmospheric Environment*, 35: 4903 - 4915.

- Imris, I., Rebolledo, S., Sanchez, M., Castro, G., Achurra, G., Hernandez, F. (2000). The copper losses in the slags from the El Teniente Process. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39(3): 281-290.
- Imris, I., Sanchez, M., Achurra, G. (2004). Copper losses to slags obtained from the El Teniente process. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy: 177-182.
- Jalkanen, H., Vehviläinen, J., Poijärvi, J. (2003). Copper in solidified copper smelter slags. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32(2): 65-70.
- Kappos, A.D., Bruckmann, P., Eikman, T., Enlert, N., Heinrich, U., Hoppe, P., et al., (2004). Health effects of particles in ambient air, *International Journal of Hygiene and Environment Health*, 2007(4): 399-407.
- Kemp, S.J., Zaradic, P., Hansen, F. (2007). An approach for determining relative input parameter importance and significance in artificial neural networks. *Ecological Modelling*, 204(3-4): 326-334.
- Koornneef, J., Ramirez, A., Harmelen Van Toon, Horssen van Arjan, Turkenburg, W. and Faaij, A., (2011) The impact of CO<sub>2</sub> capture in the power and heat sector on the emission of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, particulate matter, volatile organic compounds and NH<sub>3</sub> in the European Union, *Atmospheric Environment*, 44: 1369 - 1385.
- Kovačević, R., Jovašević-Stojanović, M., Tasić, V., Milošević, N., Petrović, N., Stanković, S., Matić-Besarević, S., (2010) Preliminary analysis of levels of arsenic and other metallic elements in PM<sub>10</sub> sampled near copper smelter Bor (Serbia) *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 16(3): 269 – 279.
- Kozlov, M.V. (2005) Sources of variation in concentration of nickel and copper in mountain foliage at a nickel-copper smelter in Monchegorsk, North-Western Russia: results of long-term monitoring, *Environmental Pollution*, 135(1): 91-99.
- Landau, S., Everitt, B.S. (2004). *A Handbook of Statistical Analyses using SPSS*. Chapman and Hall – CRC Press Company, Boca Raton, Florida, USA, 40 – 90.
- Lei, K.S., Won, I. (2012) Applying ensemble learning techniques to ANFIS for air pollution index prediction in Macau, *Advances in Neural Networks*, 7367: 509-516.

- Liu, D., Yuan, Y., Liao, S. (2009). Artificial neural network vs. nonlinear regression for gold content estimation in pyrometallurgy. *Expert Systems with Applications*, 36(7): 10397-10400.
- Lu, H.C., (2002) The statistical characters of PM<sub>10</sub> concentration in Taiwan area, *Atmospheric Environment*, 36:491-502.
- Macharis, C., Springael, J., De Brucker, K., Verbeke, A. (2004). PROMETHEE and AHP: The design of operational synergies in multicriteria analysis. Strengthening PROMETHEE with ideas of AHP. *European Journal of Operational Research*, 153: 307-317.
- Magaeva, S., Patronov, G., Lenchev, A., Grancharov, I. (2000). Energy analysis of processing SO<sub>2</sub> containing gases in metallurgy into sulphuric acid and sulphur. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 36(1-2): 77-92.
- Mareschal, B., Brans, J.P. (1988). Geometrical representations for MCDA. the GAIA module. *European Journal of Operational Research*, 34 (1): 69-77.
- Martley, E., Gulson, B.L., and Pfifer, H.P., (2004) Metal concentration in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia, *Science of the Total Environment*, 325(1-3):113-127.
- Matousek, J.W. (1991). The effects of slag composition on copper losses in sulfide smelting, *Copper COBRE*, Pergamon Press, New York, 657.
- Mavrotas, G., Ziomas, I.C., Diakouaki, D. (2006). A Combined MOIP–MCDA Approach to Building and Screening Atmospheric Pollution Control Strategies in Urban Regions. *Environmental Management*, 38 (1): 149-160.
- Maweja, K., Mukongo, T., Mutombo, I. (2009). Cleaning of a copper matte smelting slag from a water-jacket furnace by direct reduction of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3): 856-862.
- Meradi, H., Bouhouche, S., Lahreche, M. (2006). Prediction of bath temperature using neural networks. *Proceedings of world academy of science, Engineering and Technology*, 17: 319 – 323.



- Mihajlović, I., Nikolić, Đ., Štrbac N., Živković, Ž., (2010) Statistical modeling in ecological management using the artificial neural network (ANNs), *Serbian Journal of Management*, 5(1):39-50.
- Mihajlović, I., Štrbac N., P. Đorđević, Ivanović, A., Živković, Ž., 2011. Technological process modeling aiming to improve its operations management, *Serbian Journal of Management* 6(2), 135-144.
- Mitevska, N. (2000). The influence of technological parameters and the interface phenomena on the copper losses with the slag, University of Belgrade, Technical Faculty in Bor, Ph.D. Thesis (in Serbian).
- Mitevska, N., Zivkovic, Z. (2002). Thermodynamics of As, Sb and Bi distribution during reverberatory furnace smelting. *Journal of Mining and Metallurgy Section B-Metallurgy*, 38(1-2): 93-102.
- Mitevska, N., Zivkovic, Z., Marinkovic, J. (2000). The effect of slag basicity on copper losses in reverberatory furnace smelting. *Rudy i Metale Nieželazne*, 45(8): 435-438.
- Moroney, R.N. (1998). Spurious of virtual correlation errors commonly encountered in reduction of scientific data. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 77&78: 543-553.
- Moskalyk, R.R., Alfantazi, A.M. (2003). Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow. *Minerals Engineering*, 16(10): 893-919.
- Nagamori, M. (1974). Metal loss to slag: Part I. Sulfidic and oxidic dissolution of copper in fayalite slag from low grade matte. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 5(3): 531-538.
- Nagamori, M., Mackey, P. (1977). Distribution equilibria of Sn, Se and Te between FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO<sub>0.5</sub> slag and metallic copper. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 8(1): 39-46.
- Nam, D.H., Lee, D.P., (2006) Monitoring for Pb and Cd pollution using ferns in rural, urban and industrial environment of Korea, *Science of the Total Environment*, 357(1-3) : 288-295.

- Nikolaou, K., (2003). Air quality in European urban areas and new EC directives, *Journal of Environmental Protections and Ecology*, 4(2):477-482.
- Nikolić, D., Milošević, N., Mihajlović, I., Živković, Z., Tasić, V., Kovačević, R., Petrović, N. (2010). Multi-criteria analysis of air pollution with SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub> in urban area around the copper smelter in Bor, Serbia. *Water, Air, and Soil Pollution*, 206(1-4): 369-383.
- Parnel, J., (2006) Reassessing the "think global act local" mandate: evaluation and synthesis, *Serbian Journal of Management*, 1(1):21-28.
- PASW Statistics, formerly called SPSS Statistics, Manufactured by SPSS Inc, ©2009. Chicago, USA.
- Pereira, M.C., Santos, R.T.C., M.Alvim-Ferraz,M.C.M.,(2007). Air quality improvements using European environment policies: A casa study of SO<sub>2</sub> in a Coastal Region in Portugal, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 70 (3/4): 347-351.
- Pires, J.C.M., Sousa, S.I.V., Pereira, M.C., Alvim-Ferazz, M.C.M., and Martins, F.G., (2008) Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis, Part I : SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub> , *Atmospheric Environment*, 42(6):1249-1260.
- Požega, E., Gomidželović, L. (2010). Copper smelters with reverbatory and Isasmelt furnace. *BAKAR*, 35(2): 25-32.
- Ravindra, K., Stranger, M. and Griken, R.V., (2008) Chemical characterization, and multivariate analysis of atmospheric PM<sub>2.5</sub> particles, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 59: 199-218.
- Reuter, M.A., Walt, T.J., Deventer, J.S.J. (1992). Modeling of metal-slag equilibrium processes using neural nets. *Metallurgical Transactions B*, 23(5): 643-650.
- Rousis, K., Moustakas, K., Malamis, S., Papadopoulos, A., Loizidou, M. (2008). Multi-criteria analysis for the determination of the best WEEE management scenario in Cyprus. *Waste Management*, 28 (10): 1941-1954.

- Şahin, Ü.A., Bayat, C., Uçan, O.N. (2011). Application of cellular neural network (CNN) to the prediction of missing air pollutant data. *Atmospheric Research*, 101(1-2): 314-326.
- Sanchez – Rodas, D., Sanchez de la Campa, A.M., De la Rosa, J.D., Oliviera, V., Gomes-Ariza J.L., and Querol, X., (2007) Arsenic speciation of atmospheric particulate mater (PM<sub>10</sub>) in an idustrial urban site in southwestern Spain, *Chemosphere*, 66(8):1485-1493.
- Santacatalina, M., Carratala, A. And Mantilla, E., (2011) Influence of local and regional Mediterranean meteorology on SO<sub>2</sub> ground-level concentrations in SE Spain, *Journal of Environmental Monitoring*, 13: 1634 – 1645.
- Sarrafi, A., Rahmati, B., Hassani, H.R., Shirazi, H.H.A. (2004). Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation. *Minerals Engineering*, 17(3): 457-459.
- Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G. (2011). *Extractive Metallurgy of Copper (Fifth Edition)*. Oxford, Elsevier.
- SGTE Solution Database. <http://www.sgte.org/>.
- Shi, C., Meyer, C., Behnood, A. (2008). Utilization of copper slag in cement and concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(10): 1115-1120.
- Sridhar, R., Toguri, J., Simeonov, S. (1997). Copper losses and thermodynamic considerations in copper smelting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28(2): 191-200.
- Surapunt, S. (2004). Computer Simulation of the Distribution Behavior of Minor Elements in the Copper Smelting Process. *Thammasat Int. J. Sc. Tech*, 9(4): 61-68.
- Surapunt, S., Hasegawa, N. (2003). Distribution behavior of arsenic, antimony and bismuth in the smelting stage of the Mitsubishi process. *Yazawa International Symposium on Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies*: 375-381.
- Šerbula, S.M., Antonijević, M.M., Milošević, N.M., Mičič, S.M., Ilić, A.A., (2010) Concentration of particulate matter and arsenic in Bor (Serbia) *Journal of Hazardous Materials*, 181:43-51.

- Tasić, V., Milošević, N., Kovačević, R., Petrović, N., (2010) The analysis of air pollution caused by particle matter emission from the copper smelter complex Bor (Serbia), *Chemical Engineering Quarterly* 16(3): 219-228.
- Vaarno, J., Jarvi, J., Ahokainen, T., Laurila, T., Taskinen, P. (2003). Development of a mathematical model of flash smelting and converting processes. *The Proceedings of the Third International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries*: 147-154.
- WHO (World Health Organisation) (2006), Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Global update 2005. Summary of risk assessment, Geneva, Switzerland.
- Yazawa, A. (1974). Thermodynamic considerations of copper smelting. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 13(3): 443-453.
- Yetilmezsoy, K., Ozakya, B., Cakmacri, M., (2011) Artificial intelligence – based prediction models for environmental engineering, *Neural Network World*, 3/11:193-218.
- Zeng, J., Yin, Z., Chen, Q. (2007). Intensification of precipitation of gibbsite from seeded caustic sodium aluminate liquor by seed activation and addition of crown ether. *Hydrometallurgy*, 89(1–2): 107-116.
- Živković, Ž., Mitevska, N., Mihajlović, I., Nikolić, D. (2010). Copper losses in sulfide concentrate smelting slag are dependent on slag composition. *Minerals & Metallurgical Processing*, 27(3): 141-147.
- Živković, Ž., Mihajlović, I., Đurić, I., Štrbac, N. (2010). Statistical Modeling of the Industrial Sodium Aluminate Solutions Decomposition Process. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(5): 1116-1122.
- Živković, Ž., Mitevska, N., Mihajlović, I., Nikolić, Đ. (2009). The influence of the silicate slag composition on copper losses during smelting of the sulfide concentrates. *Journal of Mining and Metallurgy Section B-Metallurgy*, 45(1): 23-34.
- Živković, Ž., Savović, V. (1977). *Principi metalurške termodinamike*. Place, Bor, Technical Faculty in Bor.

Živković, Ž., Savović, V. (1996). Physicochemical basics of the smelting and converting processes in the copper metallurgy. University of Belgrade – Technical Faculty in Bor, Bor, 256.

Živković, Ž., Mihajlović, I., Nikolić, Đ., (2009). Artificial neural network applied on the nonlinear multivariate problems. Serbian Journal of Management, 4(2):143-154.

## 8. PUBLIKACIJE PROISTEKLE KAO REZULTAT ISTRAŽIVANJA PRIKAZANIH U DISERTACIJI

### **(M21) Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu**

1. Djordjevic, P., Mitevska, N., Mihajlovic, I., Nikolić, D., Manasijevic, D., Zivkovic, Z. (2012). The effect of copper content in the matte on the distribution coefficients between the slag and the matte for certain elements in the sulphide copper concentrate smelting process. Journal of Mining and Metallurgy Section B-Metallurgy, 48(1): 143-151. ISSN = 1450-5339. IF = 1.317

### **(M22) Rad u istaknutom međunarodnom časopisu**

1. Djordjevic, P., Mitevska, N., Mihajlovi, I., Nikolić, D., Živković, Ž. (2013). Effect of the slag basicity on the coefficient of distribution between copper matte and the slag for certain metals. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, (In press). ISSN = 0882-7508; IF = 0.667

### **(M23) Rad u međunarodnom časopisu**

1. Djordjevic, P., Zivkovic, Z., Mihajlovic, I., Strbac, N. (2011). Statistical modeling of the copper losses in the reverberatory furnace slag. Metalurgia International, 16(10): 120-125. ISSN = 1582-2214. IF = 0.084

### **(M24) Rad u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom**

1. Mihajlović, I., Štrbac, N., Đorđević, P., Ivanović, A., Živković, Ž. (2011). Technological process modeling aiming to improve its operations management. Serbian Journal of Management, 6(2): 135-144. ISSN = 1452-4864

### **(M63) Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini**

1. Đorđević, P., Živković, Ž., Mihajlovi, I., Nikolić, Đ. (2010). Application of artificial neural networks for quality management in the copper smelting process. 37. Nacionalna konferencija o kvalitetu, Kragujevac, zbornik radova, 19 - 21.05.2010.

Predrag Djordjevic  
[pdjordjevic@tf.bor.ac.rs](mailto:pdjordjevic@tf.bor.ac.rs)  
25 Oct 2012

Your article listed below is currently in production with Taylor & Francis.

Journal: GMPR Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review  
Manuscript ID: 738731 Manuscript Title: Effect of the Slag Basicity on the Coefficient of Distribution Between Copper Matte and The Slag for Certain Metals

By: Djordjevic; Mitevaska; Mihajlovic; Nikolic; Zivkovic

Articles in Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review are eligible for Open Access. Electing this option allows the article to be made freely available online under a Creative Commons License. The Open Access service requires registration with Rightslink, and payment of a fee. Selection of Open Access is strictly at the author's discretion, and is not required for publication.

Full details of our Open Access program are available by clicking the link below. Please click the link below to learn more about Open Access and to select this service for your article:

<http://cats.informa.com/PTS/go?t=rl&o=oa&m=738731>

If you have questions about Open Access please contact  
[iopenaccess@taylorandfrancis.com](mailto:iopenaccess@taylorandfrancis.com)

Yours sincerely,  
Aidan Bauernschmidt  
Production Editor  
Email: [aidan.bauernschmidt@taylorandfrancis.com](mailto:aidan.bauernschmidt@taylorandfrancis.com)  
Phone: 215 606-4335  
Fax:

Taylor and Francis, LLC  
325 Chestnut Street, Suite 800  
Philadelphia  
PA  
19106  
USA



RightsLink®

Account Info

Help



Mineral Processing and  
Extractive Metallurgy  
Review

Title: Effect of the Slag Basicity on  
the Coefficient of Distribution  
Between Copper Matte and  
The Slag for Certain Metals

Author: Dr Predrag B. Djordjevic ,  
Natasa Mitevska , Ivan  
Mihajlovic , Dr Djordje  
Nikolic , Professor Zivan  
Zivkovic

Publication: Mineral Processing and  
Extractive Metallurgy Review

Publisher: Taylor & Francis

Date: Oct 26, 2013

Copyright © 2013 Taylor & Francis

Logged in as:  
Predrag Djordjevic  
Account #:  
3000579449

LOGOUT



## 9. BIOGRAFIJA

Predrag Đorđević, rođen 13.12.1983. god. u Zaječar u gde je završio osnovu školu i gimanziju. Studije na Tehničkom fakultetu u Boru je završio 2008. godine na studijskom programu za metalurško inženjerstvo. U toku studiranja pohađao je i završio „International summer school of processing metallurgy“ (KTH Stockholm, Švedska). Po završetku osnovnih studija odlazi na stručno usavršavanje na University of Idaho, SAD. U toku ovog perioda radi samostalno kao istraživač na projektu vezanom za uvođenje novog industrijskog procesa u masovnu proizvodnju čipova, za jednu od vodećih kompanija za proizvodnju memorijskih čipova – Micron. Po povratku u Srbiju, završava master studije na matičnom fakultetu, na odseku za inženjerski menadžment.

Od Novembra 2010. god. je zaposlen na Tehničkom fakultetu u Boru u zvanju asistenta za užu naučnu oblast inženjerski menadžment, gde je upisao doktorske studije. Angažovan je na izvođenju vežbi iz predmeta „Kontrola kvaliteta“ i „Osnovi tehnologije i poznavanja robe“, na osnovnim akademskim studijama i predmetima “Tehnološka predviđanja” i “Teorijske osnove za izradu diplomskog - master rada” na master akademskim studijama, na studijskom programu inženjerski menadžment.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Ђорђевић Предраг \_\_\_\_\_

број индекса \_\_\_\_\_ 14/10 \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Моделовање дистрибуције бакра и пратећих елемената у процесу топљења  
сулфидних концентрата бакра

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена 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 интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ 

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Ђорђевић Предраг \_\_\_\_\_

Број индекса \_\_\_\_\_ 14/10 \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_ Инжењерски менаџмет \_\_\_\_\_

Наслов рада Моделовање дистрибуције бакра и пратећих елемената  
у процесу топљења сулфидних концентрата бакра

Ментор \_\_\_\_\_ проф. др Живан Живковић \_\_\_\_\_

Потписани/а \_\_\_\_\_ Ђорђевић Предраг \_\_\_\_\_

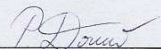
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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 докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_



Прилог 3.

### Изјава о коришћењу

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

Моделовање дистрибуције бакра и пратећих елемената у процесу топљења сулфидних концентрата бакра

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 полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_

1. Ауторство - Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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.