Pirometalurški postupci dobivanja bakra

Tomašević, Srđan

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:961814

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

METALURŠKI FAKULTET

Srđan Tomašević

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

METALURŠKI FAKULTET

Srđan Tomašević

PIROMETALURŠKI POSTUPCI DOBIVANJA BAKRA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj:

doc. dr. sc. Natalija Dolić

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Zdenka Zovko Brodarac – predsjednik

doc. dr. sc. Natalija Dolić – član

doc. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić – član

doc. dr. sc. Ljerka Slokar – zamjenski član

Sisak, rujan 2015.

SAŽETAK

Bakar je zahvaljujući svojim osobinama treći najkorišteniji metal u svijetu, ima vrlo široku primjenu te potreba za njim i dalje raste. Zbog svojih odličnih svojstava u metalurgiji se koristi kao legirajući element. Postupci dobivanja bakra mogu se podijeliti na pirometalurške i hidrometalurške. Oko 90 % bakra dobiva se pirometalurškim postupcima, dok je primjena hidrometalurških postupaka ograničena na oksidne rude bakra. Pirometalurški postupci mogu se klasificirati na klasične i autogene. Nedostaci klasičnih postupaka, kao što su gubitak velike količine topline u fazama prženja i taljenja te zagađenje okoliša uslijed visoke emisije štetnih plinova doveli su do gotovo potpunog prestanka njihove primjene. Autogeni postupci doveli su do niza poboljšanja kao što su bolja iskoristivost energije, bolja zaštita radne sredine, smanjena emisija štetnih plinova u atmosferu te povećanje kapaciteta taljenja, što ih je učinilo dominantnim postupcima za pirometaluršku proizvodnju bakra. Najveći svjetski proizvođači bakra konstantno rade na modernizaciji ovih postupaka.

U ovom radu dan je pregled pirometalurških postupaka za dobivanje bakra, uz detaljniji opis autogenih pirometalurških postupaka, od kojih su najvažniji OUTOKUMPU i ISASMELT, odnosno AUSMELT postupak, MITSUBISHI postupak kontinuiranog taljenja te INCO i NORANDA. Na kraju je dan kratak osvrt na postupak dobivanja bakra u TIR u Boru i na provedenu rekonstrukciju i modernizaciju.

Ključne riječi: *pirometalurški postupci, bakar, autogeni postupci taljenja, Outokumpu, Isasmelt, Ausmelt, Mitsubishi*

PYROMETALLURGICAL PROCESSES FOR COPPER OBTAINING

ABSTRACT

Due to its characteristics copper is the world's third most widely used metal and demand for copper is in constant growth. Its application in metallurgy is wide due to its excellent properties as an alloying element. The processes for obtaining copper can be pyrometallurgical or hydrometallurgical. About 90 % of the world's copper is obtained using the pyrometallurgical processes, while the usage of hydrometallurgical ones is limited to processing of copper oxide ores. The processes in pyrometallurgy can be classified as autogenous and standard. The disadvantages of standard processes, such as loss of vast quantities of heat during the roasting and smelting phases, and environmental pollution due to emission of waste gases have led to almost complete cessation of their usage. Autogenous processes have introduced a number of improvements, such as better heat efficiency, better work environment protection, decreased emission of waste gases and the increase of smelting capacities, which made them the dominant processes for pyrometallurgical obtaining of copper. The world's largest copper manufacturers are constantly modernizing these processes.

This work describes the pyrometallurgical process of copper obtaining, followed by a detailed description of the most important autogenous processes, such as OUTOKUMPU, ISASMELT, AUSMELT, MITSUBISHI continuous copper production process, INCO and NORANDA. In the end a short overview of copper smelter located in Bor, Serbia, has been given.

Key words: *pyrometallurgy, copper, autogenous smelting processes Outokumpu, Isasmelt, Ausmelt, Mitsubishi*

Zahvala:

Zahvaljujem se voditeljici doc. dr. sc. Nataliji Dolić na njenoj pomoći, inspiraciji i strpljenju tijekom izrade ovog rada.

Sadržaj

1. UVOD 1
2. POSTUPCI ZA PROIZVODNJU BAKRA 2
3. PIROMETALURŠKI POSTUPCI ZA DOBIVANJE BAKRA 3
3.1. Klasični postupci taljenja 5
3.1.1. Priprema/obogaćivanje (flotacija) ruda 6
3.1.2. Prženje 6
3.1.3. Taljenje 7
4. AUTOGENI POSTUPCI TALJENJA 8
4.1. Autogeni postupci taljenja u lebdećem stanju (u plinovitoj fazi i u plamenu) 10
4.1.1. OUTOKUMPU postupak (eng. *Outokumpu Flash Smelting*) 10
4.1.2. INCO postupak (eng. *INCO Flash Smelting Process*) 12
4.1.3. CONTOP postupak 14
4.1.4. KIVCET postupak 14
4.2. Autogeni postupci taljenja u tekućoj talini 14
4.2.1. NORANDA postupak 14
4.2.2. MITSUBISHI postupak kontinuiranog taljenja 15
4.2.3. ISASMELT/AUSMELT postupak 17
4.2.4. EL TENIENTE postupak 20
4.2.5. WORCRA postupak 20
4.2.6. VANYUKOV postupak 20
5. DOBIVANJE SIROVOG BAKRA U KONVERTORU 21
5.1. Pierce - Smith konvertori 22
5.2. Hoboken konvertor 23
6. PLAMENA RAFINACIJA BAKRA 23
7. ELEKTROLITIČKA RAFINACIJA BAKRA 25
8. DOBIVANJE BAKRA U RUDARSKO – TOPIONIČARSKOM – BASENU BOR (RTB) 26
9. ZAKLJUČAK 28
10. LITERATURA 29

1. UVOD

Bakar je kemijski element prve grupe periodnog sustava po Mendeljejevu, kemijskog simbola Cu, atomskog broja 29 i atomske mase 63,546 [1, 2, 3]. Spada u teške obojene metale, specifične težine 8,92 kg/cm^3 i temperature taljenja 1083 °C. Elementarni bakar je metal sjajne svijetlo crvene do crvenkastosmeđe specifične „bakrene“ boje, kubične plošno centrirane kristalne rešetke i jedan je od triju najpoznatijih obojenih metala. U čvrstom stanju je relativno mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Lako je obradiv i kovak, pa se kuje, valja (na hladno i vruće) i izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. Nakon srebra je najbolji vodič topline i elektriciteta (električne struje), ali mu primjese znatno smanjuju provodljivost. Visoka električna provodljivost i veća zastupljenost u Zemljinoj kori od srebra čine ga idealnim za električne instalacije i elektroniku, što mu je i najvažnija komercijalna primjena. Korozijski je otporan na zraku, jer mu se po površini stvara patina zelene boje, koja je gusta i štiti ga od daljnje korozije. Zaštitna patina se često namjerno potiče i umjetno stvara na raznim predmetima, primjerice bakrenim krovovima i skulpturama, radi zaštite od utjecaja atmosfere. Zbog pozitivnog redoks potencijala ne otapa se u razrijeđenim kiselinama i kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. Budući da je redukcijski elektrodni potencijal bakra pozitivniji od vodika on reagira samo s kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje, tj. s kiselinama koje uz vodik sadrže element koji bakar može reducirati [2].

Bakar je poznat od davnih vremena, a neka od najvećih starih nalazišta bakrene rude nalazila su se u okolici Velikih jezera na granici SAD–a i Kanade. Pronađeno je više od 10000 mjesta iskopa od kojih neka potječu iz 3000. godine pr. Kr., čiji grumeni su dosezali težinu od 100 kilograma. Zbog svoje mekoće, bakar se u početku koristio za nakit, no otkrićem obrade hladnim postupkom dobio je dvostruku tvrdoću čime je postao pogodan za izradu alata i oružja potrebne tvrdoće. Jedina mana te obrade je bila krhkost [2, 3].

Najstariji dokazi korištenja bakra potječu iz 8000. godine pr. Kr. iz Turske. Sve veća upotreba bakra uzrokovala je promjene u tadašnjem društvu [3]. Pojavile su se skupine prvih specijalista, rudara, kovača i metalurga. Tako se s vremenom do 3800. godine pr. Kr. proširila upotreba bakra po cijelom Mediteranu i obalama Atlantika. Upotreba bakra je bila toliko raširena da je cijelo jedno povijesno razdoblje nazvano bakreno doba (eneolitik). Paralelno s bakrom, došlo je i do eksploatacije zlata, srebra i olova. U Kini se bakar izdvajao hidrometalurgijom, koja je bila jedan od najvažnijih otkrića u povijesti kemije [4].

Kako su predmeti od bakra bili iznimno krhki i lako su gubili sjaj, ljudi su počeli s praksom umakanja kositra u bakar, stvarajući tako leguru koja je kasnije postala poznata kao bronca, čime su uvelike povećali čvrstoću i tvrdoću bakrenih predmeta, kao i njihovu otpornost na koroziju. Bronca je također lako taljiva i lako se mogla lijevati, zbog čega je njena upotreba bila široko rasprostranjena [4].

Bakar po raznovrsnosti primjene zauzima jedno od prvih mjesta u nizu tehničkih metala. Najznačajnija upotreba bakra temelji se na njegovoj izvanrednoj i izuzetnoj električnoj i toplinskoj provodljivosti (i kao krutina i kao talina) te radi tih svojstava ima vrlo široku primjenu, naročito u elektrotehnici (oko 65 %) [2, 4, 5]. Velika količina bakra se koristi u građevinskoj industriji (25 %) kao krovni materijal, koji zbog svojstava bakrene patine imaju veliku trajnost i specifičan lijep izgled (dekorativna svrha). Bakar se zbog svojih odličnih mehaničkih osobina koristi u metalurgiji kao legirajući element. Lako tvori legure sa širokim rasponom legirajućih elemenata, uključujući cink, kositar, aluminij i nikal. Ovi metali povećavaju čvrstoću metala te otpornost na trošenje i koroziju, ali oni također utječu i na boju legure [5].

Oko 7 % bakra koristi se za izradu transportnih sredstava [5]. Prosječan automobil sadrži oko milju (1609 m) bakrenog ožičenja, težine 1 kilograma. Novi Boeing 787 sadrži oko 120 milja ožičenja, težine oko 4 tone. Bakar se u automobilima također koristi u raznim električnim uređajima, kao što su senzori za kontrolu temperature i brzine.

Količina bakra u zemljinoj kori iznosi 0,01 % što čini $3 \cdot 10^{13}$ tona [1]. U rudama rezerve bakra krajem 20. stoljeća iznosile su $1{,}2 \cdot 10^{9}$ tona. Danas, u eksploataciji, sulfidne rude bakra sadrže od 0,5 % Cu (površinska eksploatacija), odnosno 1 – 2 % Cu (podzemna eksploatacija). Poznato je više od 250 minerala bakra, pri čemu industrijski značaj za dobivanje bakra prije svega imaju spojevi bakra sa sumporom i kisikom [6, 7]. Po sastavu i značaju minerali bakra se mogu podijeliti na [1]:

- sulfidne: halkopirit ($CuFeS_2$), bornit (Cu_3FeS_3), kovelin (CuS) (slika 1) i halkozin (Cu_2S),
- sulfatne: halkantit ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) i bronhatit ($CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$),
- sulfoarsenidne: enargit ($3Cu_2S \cdot 3As_2S_3$),
- sulfoantimonatne: tetraedrit ($3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$),
- oksidne: kuprit (Cu_2O) i melakonit (CuO),
- silikatne: hrizokola ($CuSiO_3 \cdot 2H_2O$),
- karbonatne: malahit ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) i azurit ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$).

Slika 1. Ruda bakra – kovelin (lokacija: rudnik Leonard, Montana, SAD) [8]

Iako se potražnja za bakrom u 2014. godini smanjila u usporedbi s 2013., globalna proizvodnja bakra u svijetu je porasla za 400 mil. t. na ukupnih 18 700 mil. t. Države koje su u 2014. proizvele najviše bakra su sljedeće [9]: Čile (5 800 mil. t.), Kina (1 620 mil. t.), Peru (1 400 mil. t.), SAD (1 370 mil. t.), Demokratska Republika Kongo (1 100 mil. t.), Australija (1 000 mil. t.), Rusija (850 000 t), Zambija (730 000 t), Kanada (680 000 t), Meksiko (520 000 t) i dr.

2. POSTUPCI ZA PROIZVODNJU BAKRA

Od početka proizvodnje bakra pa do danas tehnologija njegove proizvodnje neprestano se mijenjala i usavršavala, a na to su utjecale sljedeće činjenice [1]:

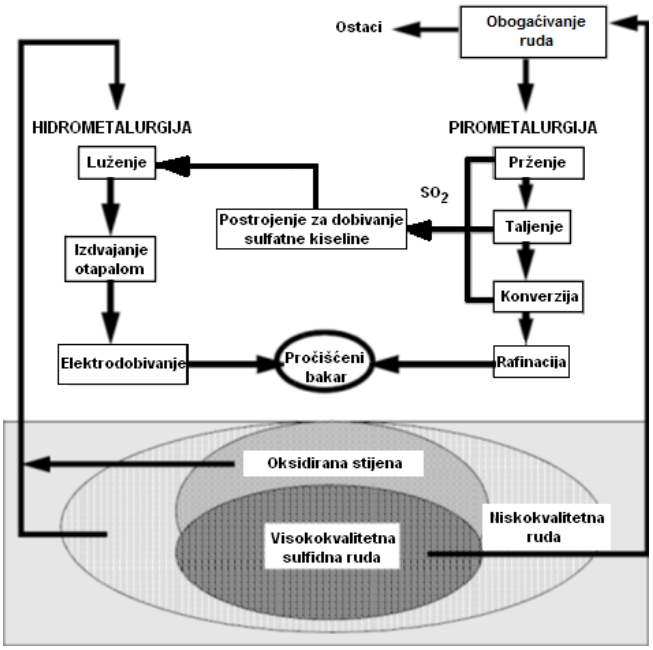
- različitosti kemijsko – mineraloškog sastava (ruda i koncentrata) i smanjenja sadržaja bakra u njima,
- razvoj tehnologije i usavršavanja opreme koja je prilagođavana zahtjevima suvremenih kemijsko – tehnoloških procesa,

- potrebe korištenja optimalnog oblika energije, odnosno najjeftinijeg izvora potrebne topline,
- zaštita radne i životne sredine,
- sve veća proizvodnja bakra i njegova primjena u različitim područjima ljudskih potreba.

Globalno gledano, suvremeni postupci dobivanja bakra mogu se podijeliti na (slika 2):

- pirometalurške postupke i
- hidrometalurške postupke [10].

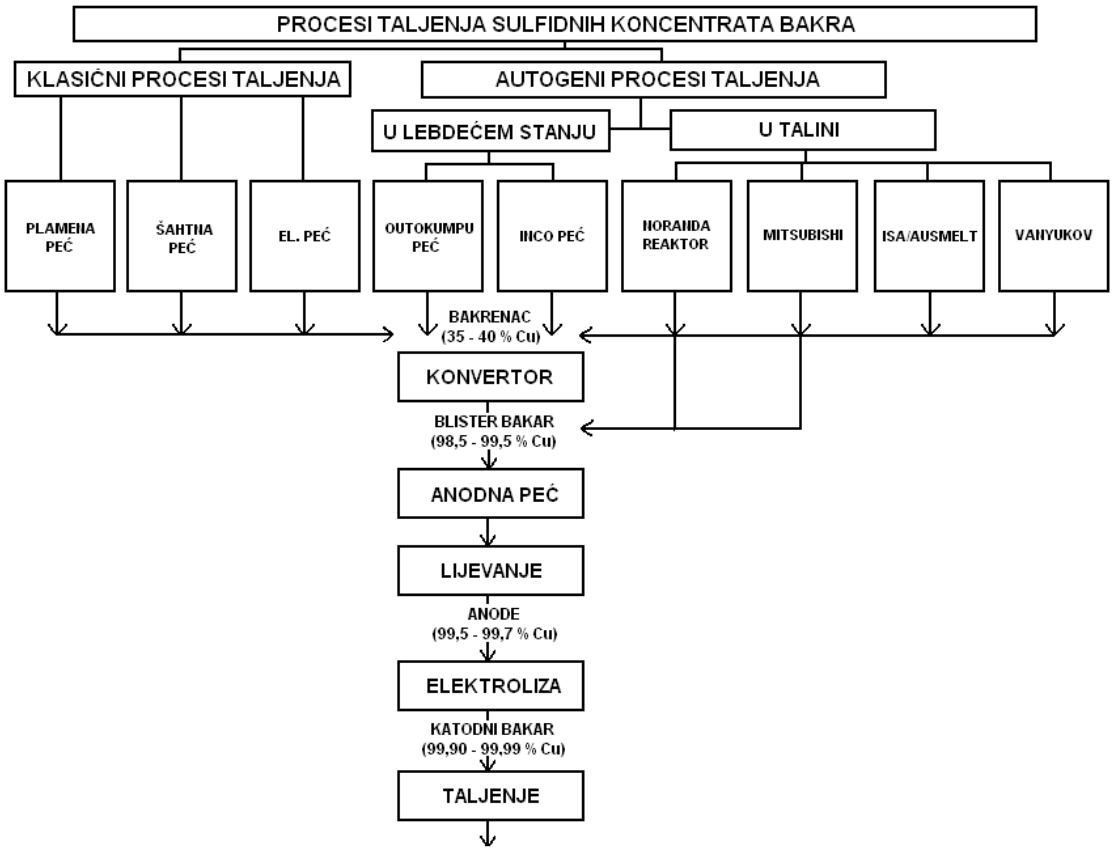
Klasični (konvencionalni) postupci za dobivanje bakra su pirometalurški postupci koji se baziraju na primjeni visokih temperatura [1, 10]. Većina bakra u Zemljinoj kori je prisutna u sulfidnom obliku, pa je pirometalurška metoda daleko opsežnija te se oko 90 % bakra dobiva pirometalurškim postupkom. U prošlom stoljeću razvijene su nisko temperaturne hidrometalurške metode koje se mogu koristiti uz konvencionalne metode taljenja te omogućavaju preradu niskokvalitetnih oksidnih ruda bakra koje se često javljaju uz sulfidne rude bakra (slika 2) [10, 11]. Kinetika i termodinamika luženja su i dalje prepreka za širu primjenu hidrometalurških postupaka na sulfidnim rudama bakra, kao i problem dobivanja plemenitih metala navedenim postupkom [12].



Slika 2. Pregled korištenja pirometalurških i hidrometalurških metoda iz sulfidnih i oksidnih ruda bakra [10]

3. PIROMETALURŠKI POSTUPCI ZA DOBIVANJE BAKRA

Zahvaljujući obogaćivanju (koncentriranju) sulfidnih ruda bakra postupkom flotacije omogućena je ekonomska prerada i siromašnih ruda sa sadržajem bakra od 0,3 – 0,45 % [1]. Pirometalurški postupci, kao što im i naziv govori, zahtijevaju primjenu visokih temperatura za odvijanje kemijskih reakcija. U ovisnosti od vrste izvora topline potrebne za provođenje taljenja polaznih sirovina (koncentrata ili rijetko ruda) pirometalurški postupci se dijele na klasične i autogene postupke taljenja (slika 3):



Slika 3. Shematski prikaz podjele najvažnijih pirometalurških postupaka taljenja sulfidnih koncentrata bakra [1]

Karakteristika klasičnih postupaka za preradu sulfidnih koncentrata bakra je obuhvaćanje faze prženja u kojoj se oslobađa i nepovratno gubi velika količina topline, dok iduća faza taljenja zahtijeva potrošnju velike količine dodatne topline (nafta, ugljen, mazut ili prirodni plin), zbog čega su ovi postupci proizvodnje bakra postali neisplativi [12]. Nepovoljne okolnosti, kao što su porast cijene energenata u svijetu i sve strožiji ekološki propisi, utjecali su na razvoj i primjenu modernijih tehnoloških rješenja koja se baziraju na principima autogenosti taljenja, odnosno korištenju kemijske energije sumpora iz sulfidnih koncentrata bakra. Daljnji razvoj pirometalurških procesa se temelji na autogenosti taljenja, koja polazi od zahtjeva za objedinjavanjem pojedinih faza prerade (prženje, taljenje, konvertiranje), sa sljedećim ciljevima [12]:

- efikasnija upotreba kemijske energije koncentrata i smanjenje specifične potrošnje goriva,
- maksimalna ekološka zaštita okoline i proizvodnja plina s visokim sadržajem SO_2, s ciljem proizvodnje sulfatne kiseline,
- visoka iskoristivost bakra i plemenitih metala.

Autogenost je u pirometalurškoj proizvodnji bakra poznata već duže od jednog stoljeća i to kod prženja sulfidnih koncentrata, taljenja piritnih ruda i konvertiranja bakrenca. Najveći dio topline za autogeno taljenje koncentrata bakra se dobiva iz egzotermnih reakcija sulfida željeza i bakra, pirita (FeS_2) i halkopirita ($CuFeS_2$). Sadržaj sulfidne komponente u koncentratima bakra definira parametre oksidacijskog agensa i to stupanj obogaćenja zraka kisikom, temperaturu obogaćenog zraka i količinu dodatnog goriva. Sulfidi imaju poprilično visoku kemijsku energiju koju je potrebno maksimalno iskoristiti u procesu taljenja koncentrata bakra, čime se smanjuju troškovi dodatne količine energije te se poboljšava ekonomija cijelog tehnološkog procesa [12].

Na temelju ovih osnovnih principa mnoge svjetske tvrtke razvile su vlastite autogene procese taljenja koncentrata bakra koji su i tehnološki i operacijski različiti. U tehnološkom pogledu ti procesi se razlikuju po načinu sagorijevanja sulfida i taljenja. Danas postoje dva dominantna načina sagorijevanja i taljenja sitnozrnatih koncentrata bakra: **taljenje u lebdećem stanju (plamenu)** i **taljenje u tekućoj talini (kupci)** [12].

Kod svih pirometalurških postupaka kao produkti taljenja nastaju bakrenac, troska i plinovi. Bakrenac je međuprodukt u kome se koncentrira bakar, a predstavlja talinu mješavine sulfida bakra i željeza te u manjoj mjeri drugih pratećih metala. Daljnja prerada bakrenca kod svih postupaka je istovjetna i obuhvaća sljedeće tehnološke faze [1]:

1. konvertiranje – oksidaciju bakrenca (s 35 – 75 % Cu) kisikom uvedenim sa zrakom, pregrijanim zrakom, zrakom obogaćenim kisikom, pregrijanim zrakom obogaćenim kisikom ili s tehničkim kisikom (95 – 98 %) u konvertorima do elementarnog, sirovog tzv. blister bakra s 98,5 – 99,5 % Cu,

2. plamena (pirometalurška) rafinacija blister bakra u anodnim pećima s lijevanjem anodnog bakra u anode, čistoće 99,5 – 99,7 % Cu,

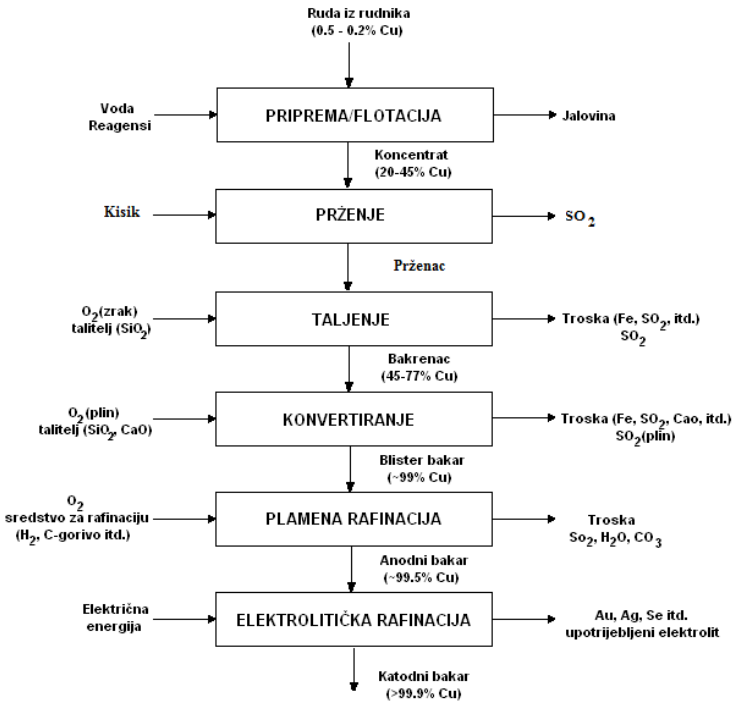
3. elektrolitička rafinacija anodnog bakra s dobivanjem katodnog bakra visoke čistoće, 99,9 – 99,99 % Cu,

4. taljenje katodnog bakra u poluproizvode/proizvode.

Pirometalurški postupci prerade bakra širom svijeta u principu se razlikuju po sastavu ulazne šarže i načinu izvođenja taljenja pripremljene šarže do bakrenca ili moguće blister bakra (NORANDA i MITSUBISHI postupci) [1].

3.1. Klasični postupci taljenja

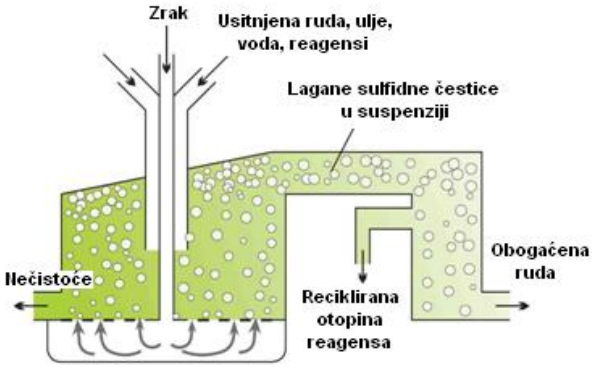
Na slici 4 su prikazane faze dobivanja bakra klasičnim postupkom [13]: priprema/obogaćivanje (flotacija) ruda, prženje, taljenje, konvertiranje, plamena rafinacija i lijevanje te elektrolitička rafinacija.



Slika 4. Shematski prikaz klasičnog (pirometalurškog) postupka za dobivanje bakra [11]

3.1.1. Priprema/obogaćivanje (flotacija) ruda

Rude bakra koje imaju nizak sadržaj bakra (0,5 – 2 % Cu) da bi se izravno talile obogaćuju se postupkom flotacije (slika 5) [10, 14]. Zagrijavanje i taljenje velikih bakrenih ruda zahtijevalo bi veliku količinu goriva. Srećom, Cu – Fe – S i Cu – S minerali u rudi mogu se fizički prevesti u koncentrat s visokim sadržajem bakra, koji se zatim može ekonomično taliti.



a) b)

Slika 5. Proces flotacije:
a) shematski prikaz postupka flotacije [6]
b) flotacijske ćelije (Veliki Krivelj)

Proces počinje tako da se u pulpu sitno samljevene rude dovode zračni mjehurići koji se ravnomjerno raspoređuju po čitavoj pulpi [10, 14]. Tada se hidrofobna zrna pri sudaru s mjehurićima, vežu uz njih. Stvoreni agregat mjehurić – mineralno zrno ima manju gustoću i zato ispliva na površinu, gdje se stvara sloj pjene – koncentrat koji se lako odvaja od pulpe. Hidrofilna zrna se ne vežu za zračne mjehuriće, već ostaju u pulpi.

3.1.2. Prženje

Sirovina za prženje se sastoji od mješavine koncentrata bakra i kvarcnog pijeska. Grubo miješanje navedenih komponenata provodi se tako što se na pripremnim poljima prostora skladišta sistemom traka formiraju tzv. šaržna polja. Taj postupak se provodi naizmjeničnim punjenjem šaržnih polja koncentratima bakra i kvarcnog pijeska u proračunatim odnosima. Njihovo bolje miješanje se postiže tzv. reclaimer uređajem, koji dodatno miješa šaržu i takvu ju odlaže na trake, koje gotovu šaržu odvoze u prijemne bunkere na prženje. Radi sprječavanja eventualnih havarija transportnog sistema na svim trakama su instalirani elektromagneti koji uklanjaju slučajne predmete od željeza i drugih magnetičnih metala [15].

Prženje je reakcija parcijalne oksidacije koncentrata sulfidnih minerala pomoću zraka, na temperaturama 500 – 700 °C [1].

Glavne reakcije prženja za halkopirit su reakcije (1) i (2) [10]:

$$CuFeS_2 + 4O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 \quad (1)$$

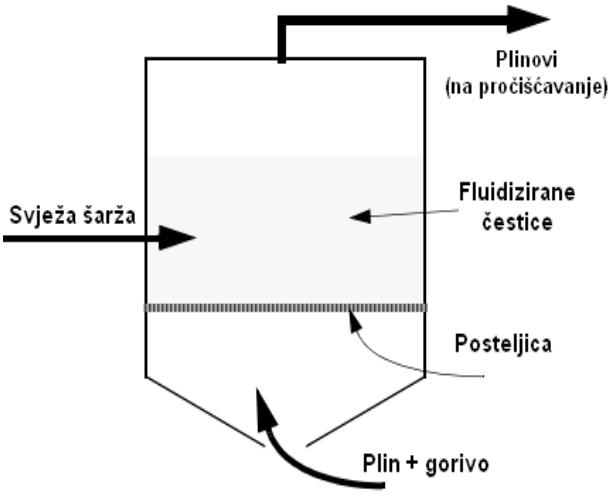
$$2CuFeS_2 + 13/2O_2 \rightarrow 2CuO + Fe_2O_3 + 4SO_2 \quad (2)$$

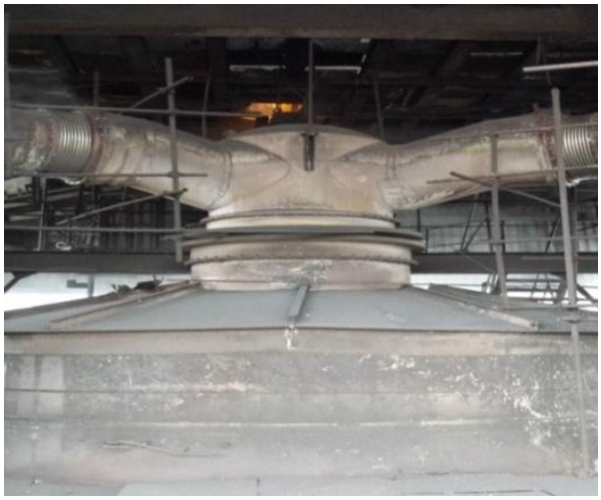
Važno je naglasiti da se samo trećina sulfida u koncentratu minerala oksidira, dok ostatak ostaje kao sulfidni minerali. Zadatak prženja je djelomično uklanjanje sumpora, prevođenje suvišnih sulfida željeza u okside i sulfate koji se mogu puno lakše ukloniti tijekom taljenja te pregrijavanje koncentrata kako bi se smanjila količina energije potrebne za taljenje.

Reakcije koje se odvijaju tijekom taljenja su egzotermne, pa je prženje autogeni proces koji zahtijeva male količine goriva ili ga uopće ne zahtijeva. Tijekom prženja sulfida njihovi minerali se samo djelomično oksidiraju. Prženjem nastaju plinovi koji sadrže 5 – 15 % SO_2, što je dovoljno velika koncentracija za njihovo korištenje pri proizvodnji sulfatne kiseline [10].

Postoji nekoliko tipova peći za prženje [10]:

- ***etažna peć*** – ovaj tip peći je pogodan za grubozrnate čestice i često se nalazi u starijim tvornicama; kapacitet proizvodnje im je 100 – 200 t/dan;
- ***prženje u lebdećem stanju ili suspenziji*** – ove peći obrađuju vrlo fine čestice i omogućuju autogeno zagrijavanje. Kapacitet im je 3 – 4 puta veći nego kod etažnih peći sličnih dimenzija;
- ***fluosolid reaktor*** (slika 6) – plin se mjehurićima uzdiže kroz sloj čestica, koje su dovoljno velike da ih nije moguće ispuhati iz peći, ali dovoljno male da ih plin raširi, pa se sloj ponaša kao tekućina. Ove peći omogućuju odličan kontakt između plina i čvrste faze, ali stvaraju puno prašine.





a) b)

Slika 6. Fluosolid reaktor:
a) shema Fluosolid reaktora [10]
b) fluosolid reaktor (RTB Bor)

3.1.3. Taljenje

Proces taljenja bakrenca sastoji se od taljenja prženog koncentrata (prženca) kako bi nastale dvije tekuće faze: sulfidni bakrenac koji sadrži bakar i trosku bez oksida koja je netopljiva u bakrencu, željezne okside, silikate i ostale nečistoće. Tijekom procesa taljenja bakrenca odvija se relativno mali broj kemijskih reakcija, jer je njegova glavna svrha izdvajanje spojeva u one faze u kojima su najtopljiviji (troska ili bakrenac). Najvažnija reakcija je pretvorba oksida bakra (koji su nastali tijekom prženja) natrag u sulfid bakar, kako bi se oni vratili u bakrenac [10]:

$$FeS + 6CuO \rightarrow 3Cu_2O + FeO + SO_2 \quad (3)$$

$$FeS + Cu_2O \rightarrow FeO + Cu_2S \quad (4)$$

$$Cu_2S + FeS \rightarrow Cu_2S \cdot xFeS \text{ (bakrenac)} \quad (5)$$

Kako bi taljenje bakrenca funkcioniralo vrlo je važno da šarža bude samo djelomično oksidirana i da u zasipu ostane dovoljno sumpora kako bi sav bakar prešao u sulfide bakra. Taljenje bakrenca se provodi u neutralnoj ili lagano reduciranoj atmosferi kako bi se spriječila prevelika oksidacija zasipa. Tipični bakrenac se sastoji od Cu_2S i FeS i može sadržavati 30 – 80 % Cu. Pri temperaturama taljenja viskoznost bakrenca je oko 10 puta veća od viskoznosti vode [1, 10].

U odnosu na agregat u kojem se taljenje može provoditi klasični postupci se dijele na postupak taljenja u šahtnim pećima, u elektropećima i u plamenim pećima [1]. U šahtnim pećima tale se komadaste rude ili sinteriranjem okrupnjeni sulfidni koncentrat s koksom kao gorivom. U elektropećima također se tali okrupnjena šarža s električnom energijom kao izvorom topline. U plamenim pećima se, za razliku od prethodne dvije peći, tale rastresite šarže ili sulfidne rude gdje se kao gorivo i izvor topline koristi ugljen [1].

Troska mora imati sljedeća svojstva [10]: nemješivost s bakrencom, nisku topljivost Cu_2S u trosci i dobru fluidnost kako bi se u trosci minimaliziralo hvatanje kapljica materijala koje sadrže bakar.

Zbog niza nedostataka (velike potrošnje energije, ograničenog iskorištenja, odnosno malog kapaciteta agregata, ekoloških problema i dr.) klasični postupci su sve više potiskivani autogenim postupcima te se danas može reći da su potpuno potisnuti [1].

4. AUTOGENI POSTUPCI TALJENJA

Autogeni postupci taljenja sulfidnih bakrenih koncentrata su raznovrsni i brojni te se smatra da je u industrijsku praksu uvedeno više od 15 autogenih postupaka. Svi takvi procesi se izvode kontinuirano sa sukcesivnim procesima u jednoj metalurškoj peći pri čemu se objedinjavaju reakcije prženja, taljenja, a djelomično ili potpuno i reakcije konvertiranja. To i čini njihovu osnovnu prednost pred klasičnim načinom jer omogućava da se na jednom mjestu i istovremeno sav sumpor iz šarže prevede u plinove, a ovisno o sadržaju kisika u upuhanom zraku dobiju plinovi koji sadrže SO_2, sve do skoro čistog SO_2. Pored toga postupci autogenog taljenja su tehnologije s najmanjom potrošnjom energije (jer je sumpor iz koncentrata gorivo) s visokim kompleksnim iskorištenjem koncentrata i bez zagađivanja atmosfere [1].

Autogeni postupci su doveli do niza prednosti u odnosu na klasične postupke [1]:

- bolja iskoristivost energije,
- bolja zaštita radne sredine, odnosno poboljšanje životnih uvjeta,
- povećanje brzine kemijskih reakcija te samim time i povećanje kapaciteta taljenja,
- bolja kompleksna upotreba ruda i koncentrata (Au, Ag, Pt, Se, Te, Ni, Cu i dr.), posebno sumpora koji se ne emitira u atmosferu, pa se time rješava problem zaštite životne sredine (zaštita ljudi, biljnog i životinjskog svijeta, zaštita atmosfere i vode),
- smanjenje investicijskih i energetskih troškova,
- poboljšanje automatizacije,
- smanjenje troškova radne snage.

Od navedenih povoljnijih rješenja autogenih postupaka brži razvoj i praktičnu primjenu u metalurgiji bakra imala je sve akutnija potreba rješavanja ekoloških problema, tj. zaštite ljudi, biljnog i životinjskog svijeta, do zaštite atmosfere i vode. Dakle, rješavanje ekoloških problema je imalo prioritet prilikom uvođenja autogenih procesa [10, 12].

Toplina autogenih postupaka taljenja

Toplina za autogene postupke taljenja sulfidnih koncentrata bakra nastaje egzotermnim reakcijama oksidacije u njima sadržanog sumpora i željeznih sulfida po reakcijama (6 – 9) [1]:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 + 209\ 602\ kJ/mol \quad (6)$$

$$2FeS + 3O_2 \rightarrow 2FeO + 2SO_2 + 937\ 340\ kJ/mol \quad (7)$$

Manji dio topline nastaje i reakcijom stvaranja troske:

$$2FeO + SiO_2 \rightarrow 2FeO \cdot SiO_2 + 92\ 110\ kJ/mol \quad (8)$$

ili reakcijom oksidacije FeS i stvaranja troske:

$$2FeS + 3O_2 + SiO_2 \rightarrow 2FeO \cdot SiO_2 + 2SO_2 + 102\ 940\ kJ/mol \quad (9)$$

Prema tome, autogeno taljenje je oksidacijski proces. Za toplinu autogenih procesa najveći značaj imaju minerali pirit (FeS_2), pirotin (FeS) i halkopirit ($CuFeS_2$). Reakcije koje se odvijaju tijekom autogenog taljenja mogu biti oksidacijske, sulfidne, sulfatne, redukcijske, reakcije zamjene i stvaranja troske. Vrsta reakcija ovisi o vrsti postupka taljenja (u lebdećem stanju ili tekućoj talini) i odvijaju se vrlo brzo. Ovisno o reakciji postupke taljenja prati oslobađanje topline (oksidacija disociranog sumpora i sulfida željeza FeS) ili vezanje topline (disocijacija bakrenih i drugih sulfida). Toplina reakcija oksidacije je znatno veća od topline reakcije disocijacije.

Za potpuniju upotrebu toplinske vrijednosti sulfida potrebna je njihova što veća oksidacija u istoj peći za oksidaciju i taljenje. Međutim, takvo vođenje procesa nosi rizik povećanja sadržaja bakra u trosci tijekom njegove raspodjele između bakrenca i troske [1].

Parametri autogenog taljenja i njihova međusobna ovisnost

Parametri ili pokazatelji autogenog taljenja ovise o kemijskom sastavu koncentrata. Ukoliko koncentrat sadrži više željeza i sumpora (FeS_2, FeS i S), a manje bakra njegova je kalorična vrijednost veća, isto kao i temperatura oksidacije (sagorijevanja), volumen potrebnog zraka i procesnih plinova. Samim time, ukoliko bakreni koncentrat sadrži više bakra u obliku sulfidnih minerala ($CuFeS_2$, Cu_2S, CuS, Cu_5Fe_4 i dr.), a manje sulfida željeza (FeS i FeS_2) njegova je toplinska vrijednost manja.

Parametri autogenog taljenja i njihova međusobna ovisnost o bakru u koncentratu i bakra u bakrencu su: toplinska vrijednost koncentrata, njegova temperatura sagorijevanja (oksidacija), koeficijent potrošnje zraka, oslobođena toplina, sastav procesnih plinova i volumen zraka i plinova [1].

Kod autogenog taljenja u lebdećem stanju (npr. u postupku OUTOKUMPU) toplinska vrijednost i temperatura sagorijevanja (oksidacije) koncentrata ovise o potrošnji zraka, a potrošnja zraka o zadanom sastavu bakrenca. Koeficijent potrošnje zraka α može imati dvije krajnje vrijednosti. Minimalna vrijednost označava potrošnju zraka potrebnu za oksidaciju sumpora koji se izdvaja pri termičkoj disocijaciji viših sulfida. U tom slučaju se dobivaju siromašni bakrenci. Maksimalna vrijednost označava potrošnju zraka potrebnu za potpunu oksidaciju sulfida i dobivanje metalnog bakra.

Sadržaj bakra u bakrencu je veći što su veće vrijednosti α i sadržaj bakra u koncentratu. Oslobođena toplina iz koncentrata ovisi o koeficijentu potrošnje zraka α i sadržaju bakra u bakrencu.

S povećanjem sadržaja bakra u bakrencu povećava se temperatura sagorijevanja koncentrata i entalpija plinova. Temperatura sagorijevanja koncentrata postiže maksimalnu vrijednost u slučaju njegove oksidacije do bijelog mata – Cu_2S (79,8 % Cu) i ne mijenja se sve do dobivanja metalnog bakra, što je vezano uz povećanje volumena plinova i koncentracije SO_2 u njima. Većina realnih koncentrata ima manju temperaturu sagorijevanja od teorijske. Uzevši u obzir da temperatura taljenja troske iznosi 1200 – 1300 °C moguće je zaključiti da se hladnim zrakom ne može ostvariti autogeni proces taljenja bakrenih koncentrata u lebdećem stanju [1].

Prema gore rečenom postoje dva, odnosno tri primijenjena načina taljenja sitnozrnatih bakrenih koncentrata [1]:

1. **Autogeni postupci taljenja u lebdećem stanju (u plinovitoj fazi i u plamenu),**
2. **Autogeni postupci taljenja u tekućoj talini,**
3. **Autogeni postupci taljenja krute komadaste šarže –** postupak se odvija u šahtnoj peći, sa specifičnim kompleksnim sirovinama, vrlo je rijedak i neće se objašnjavati u okviru ovog rada.

4.1. Autogeni postupci taljenja u lebdećem stanju (u plinovitoj fazi i u plamenu)

Taljenjem u lebdećem stanju sitne čestice sulfidnih koncentrata (šarža), ubacuju se kroz sapnice – gorionike u užareni prostor peći s pregrijanim zrakom obogaćenim kisikom pri čemu se veoma brzo zagrijavaju, oksidiraju i tale. Nastale kapljice padaju na površinu taline (troske) koja se nalazi na dnu reaktora i zatim se brzo razdvajaju na bakrenac i trosku. Autogeni procesi taljenja bakrenih koncentrata u lebdećem stanju su najrasprostranjeniji postupci za dobivanje bakra u svijetu, a najznačajniji i najviše primjenjivani su [1]:

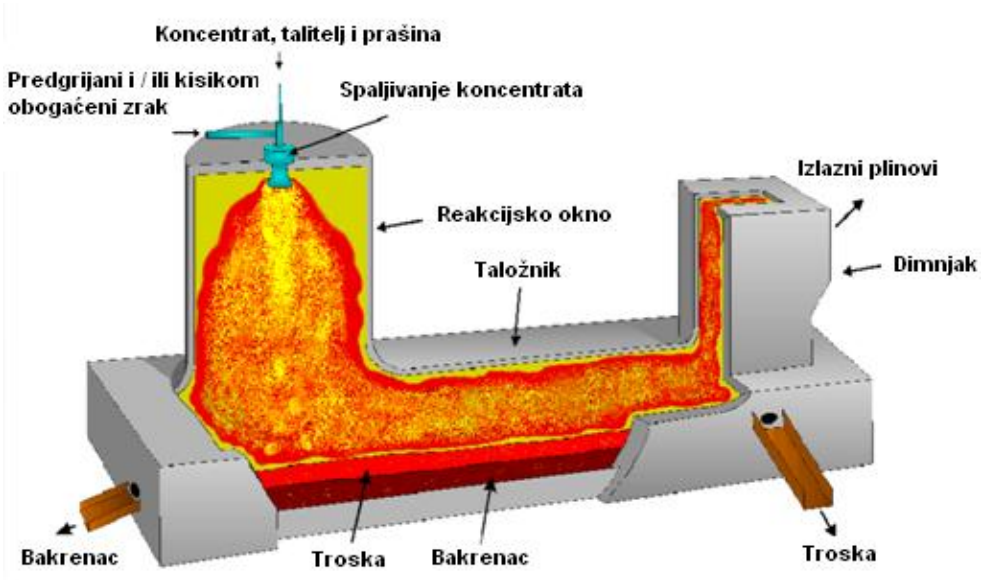
1. OUTOKUMPU postupak,
2. INCO postupak,
3. CONTOP postupak,
4. KIVCET postupak.

4.1.1. OUTOKUMPU postupak (eng. *Outokumpu Flash Smelting*)

OUTOKUMPU postupak taljenja prvi put je uveden u industrijsku praksu u Finskoj 1949. godine te je neprekidno tehnički i operativno usavršavan i danas je najrasprostranjeniji autogeni postupak za dobivanje bakra [14]. Peći za taljenje u lebdećem stanju (eng. *Flash Furnace*) konstruirane su tako da se dominantne reakcije taljenja odvijaju izravno između raspršenih čestica u plinovitoj fazi i kisika iz zraka. Produkti taljenja su: istaljeni Cu – Fe – S bakrenac, rastaljena željezno – silikatna troska koja sadrži 1 – 2 % Cu i vrući izlazni plinovi s prašinom koji sadrže 30 – 70 vol. % SO_2 [14].

Osnovni dijelovi OUTOKUMPU peći su reaktor, taložnik (eng. *Settler*) i dimnjak (slika 7), a princip rada je sljedeći [1, 12, 14, 15]:

- ubacivanje osušene šarže s pregrijanim zrakom u reaktor kroz svod peći pomoću specijalnih gorionika (najčešće 1, može ih biti do 4),
- reaktor gdje se odvija većina reakcija između O_2 i Cu – Fe – S šarže,
- taložnik gdje se rastaljeni bakrenac i kapljice troske sakupljaju i formiraju zasebne slojeve,
- otvori hlađeni vodom za ispuštanje otopljenog bakrenca i troske,
- dimnjak za odvođenje vrućeg izlaznog plina koji sadrži SO_2.



Slika 7. Outokumpu „*Flash smelting*“ peć [16]

Glavni parametar za kontrolu Flash peći je odnos kisika i šarže, koji kontrolira stupanj oksidacije u prostoru za reakcije [10, 16]. U metalurgiji taljenja bakra ovaj odnos je glavni faktor koji utječe na sadržaj bakra u bakrencu, na gubitak bakra s troskom, kao i na formiranje magnetita. Ukoliko se sastav šarže mijenja zbog promjenjivog sastava sirovina ili namjerne promjene sirovina, indikator odnosa kisika se mora podesiti u realnom vremenu, kako bi se osiguralo optimalno funkcioniranje procesa.

Osušena šarža se pneumatski transportira i unosi u bunkere peći, a potom iz bunkera ubacuje u reaktor pomoću posebnog gorionika. Za vrijeme ubacivanja koncentrata s pregrijanim zrakom obogaćenim kisikom (200 °C) reaktor je zagrijan do visokih temperatura (1500 – 1600 °C), tako da proces nastupa istog trenutka po ubacivanju šarže u reaktor. Šaržu u vertikalnom reakcijskom oknu čine koncentrat, prašina, talitelji, kao i zrak obogaćen kisikom [1].

Proces počinje zagrijavanjem čestica te se zbog njihove male krupnoće odvija brzo. Kada se čestice zagriju na 550 – 600 °C intenzivno se odvijaju reakcije disocijacije viših sulfida, kao što su pirit (FeS_2) i halkopirit ($CuFeS_2$). Nakon disocijacije počinje brza oksidacija nižih sulfida, prije svega FeS. Oksidacija sulfida je praćena stvaranjem znatnih količina magnetita, posebno na površinskom sloju čestica. S porastom stupnja oksidacije, odnosno stupnja desulfidacije i dobivanjem bakrenca bogatijih bakrom, sve veća količina željeza prelazi u magnetit [10].

U taložniku OUTOKUMPU peći odvijaju se sljedeći procesi [10, 12]:

- sulfidacija bakrenih i drugih oksida, koji su nastali u reaktoru,
- rastvaranje teškotopljivih komponenata (CuO, Al_2O_3, SiO_2, MgO) u primarno stvorenoj fajalitnoj trosci ($2FeO \cdot SiO_2$) i stvaranje troske konačnog sastava,
- redukcija magnetita sa sulfidima i SiO_2,
- stvaranje bakrenca konačnog sastava i ukrupnjavanje sitnih sulfidnih čestica,
- razdvajanje bakrenca i troske.

Čestice koncentrata reagiraju s plinskom fazom prema unaprijed određenom stupnju oksidacije. U taložniku se formira sloj troske i bakrenca. Struja plina odlazi iz peći preko odvoda za plin i prolazi kroz kotao i elektrostatički taložnik, prije odlaska u pogon za

dobivanje sulfatne kiseline. Reakcije razlaganja (10) i (11) su endotermne, događaju se prije zagrijavanja čestica i za vrijeme njih nastaju intermedijatne faze FeS i S_2 [11, 17]:

$$FeS_2 \rightarrow FeS + 1/2S_2 \quad (10)$$

$$2CuFeS_2 \rightarrow Cu_2S + 2FeS + 1/2S_2 \quad (11)$$

Nestabilni sumpor iz halkopirita i pirita reagira s kisikom i oslobađa toplinu koja odlazi u plinovitu fazu. Dio FeS oksidira s kisikom pri čemu nastaju FeO i SO_2. Toplina koja se oslobađa putem reakcija istovremeno zagrijava čestice [11].

Bakrenac iz OUTOKUMPU peći se ispušta periodično u posude, u kojima se kranovima odvozi i ulijeva u konvertor, gdje se konvertira u sirovi (blister) bakar. Tako dobiveni bakar se izlijeva u posude i transportira u peć za anodnu rafinaciju. Rafinacija se izvodi u dvije faze: oksidacijom i redukcijom. Dobiveni anodni bakar se lijeva u anode koje odlaze na elektrolitičku rafinaciju [1].

Troska se također izlijeva periodično i sadrži značajnu količinu bakra (1,5 – 2 % Cu) zbog čega se mora dodatno prerađivati zajedno s konvertorskom troskom, koja je još bogatija bakrom. U praksi se koriste dvije metode prerade: metoda redukcije i metoda flotacije.

Preradom troske metodom redukcije dobivaju se bakrenac i troska. Bakrenac dobiven u elektropeći, zajedno s bakrencem dobivenim taljenjem u OUTOKUMPU peći odvodi se na preradu u konvertor, pri čemu se dobije blister bakar, a troska iz elektropeći je otpadna.

Prerada troske flotacijom obuhvaća izlijevanje i sporo hlađenje troske, njeno mljevenje i flotiranje. Kao proizvodi nastaju flotacijski koncentrat bakra i jalovina. Tako dobiveni koncentrat se šalje na taljenje u OUTOKUMPU peć zajedno s glavnim koncentratom iz rude, dok se jalovina odvozi u jalovište [1].

Tehnike tzv. Flash taljenja razvijene su da iskoriste energiju otpuštenu tijekom oksidacije sumpora. Flash tehnike smanjuju potrebu za energijom za oko $211 \cdot 10^8$ J/t proizvedenog katodnog bakra u odnosu na tehnike taljenja u klasičnim visokim pećima [12, 19]. Koncentracija SO_2 u izlaznim plinovima Flash peći je visoka (> 30 %) te je jeftinije SO_2 pretvoriti u sulfatnu kiselinu. Posljednje desetljeće dvadesetog stoljeća bilo je period intenzivnog razvoja novih procesa taljenja u neželjeznoj industriji. Talionice su bile pod velikim pritiskom oko smanjenja emisije štetnih plinova u atmosferu uz istovremeno zadržavanje niske cijene proizvodnje metala [11].

Glavne prednosti OUTOKUMPU postupka su veliki povrat bakra, učinkovita uporaba energije i fleksibilnost u smislu mogućnosti upotrebe raznih vrsta šarži [19].

4.1.2. INCO postupak (eng. *INCO Flash Smelting Process*)

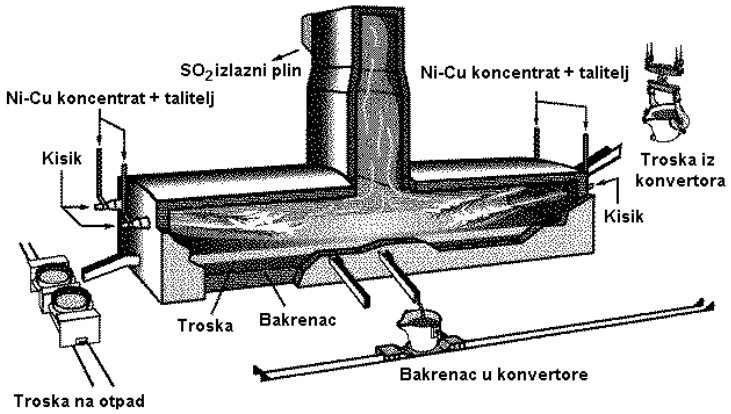
INCO Metals Co. u Kanadi je bila prva tvrtka u industriji metala koja je komercijalno koristila čisti kisik u postupcima autogenog taljenja u lebdećem stanju [13]. Uvođenjem INCO postupka ostvarene su sljedeće prednosti [1]:

- korištenje toplinske energije oslobođene oksidacijom sulfida iz bakrenih koncentrata s kisikom (96 – 98 % O_2), pri čemu se prženje i taljenje u peći izvodi trenutno, istovremeno u istom prostoru,

- upotrebom tehničkog kisika umjesto zraka količina plinova nastala tijekom procesa je do 40 puta manja nego kod plamenih peći klasičnog postupka, što omogućava radikalno smanjenje veličine sustava za hlađenje plinova i hvatanje prašine, njihov efikasniji i ekonomičniji rad te skoro potpunu zaštitu atmosfere,

- veliko povećanje koncentracije SO_2 u plinovima peći, koje iznosi 70 – 80 % i koje omogućava jeftinije dobivanje tekućeg SO_2, elementarnog sumpora i H_2SO_4.

Proces taljenja se provodi u peći s horizontalnim radnim prostorom uz upotrebu tehničkog kisika, što zahtijeva dobro pripremljenu šaržu koja mora biti usitnjena i osušena do sadržaja vlage <0,5 % (slika 8) [18, 19].



Slika 8. INCO peć [20]

Glavni kontrolni parametar rada INCO peći je odnos dodavanja kisika i koncentrata. O ovom unosu ovisi količina oksidiranog Fe i S, temperatura u peći, kao i sadržaj bakra u bakrencu, pa tako ni bakrenac iz INCO peći ne sadrži visok sadržaj bakra (40 – 60 % Cu). Troska treba biti dovoljno tekuća i treba se dobro odvajati od bakrenca, pri čemu bi optimalni sadržaj SO_2 trebao biti 34 %, što se dobije podešavanjem količine talitelja i osušene šarže.

Radna temperatura u peći je vrlo bitna kako bi se dobila tekuća troska i dobro raslojavanje bakrenca i troske. Na temperaturu u peći se može utjecati dodatkom i pretaljivanjem povratnog materijala te korištenjem odgovarajućeg energenta (prirodni plin ili ugljen). Za smanjenje ili povišenje temperature u peći bitan je odnos povratni materijal/osušena šarža [12].

Proces taljenja koncentrata obuhvaća nekoliko faza. Osušena šarža se nakon vaganja iz bunkera uvodi gravitacijski u gorionik i pod tlakom od 160 – 180 kPa s kisikom se ubrizgava u peć za taljenje. Reakcije sagorijevanja čestica sulfida u čistom kisiku odvijaju se vrlo brzo, za otprilike 0,05 – 0,1 s, dok se nalaze u plinovitoj fazi [1]. Koncentrati se prže i tale u talini u peći i padaju u taložnik, slično kao kod OUTOKUMPU peći [18].

U plamenu peći temperatura iznosi 1550 – 1600 °C. Glavni dio topline u INCO pećima se dobiva oksidacijom sulfida užarenih na visokim temperaturama (oko 1600 °C) [1]. Toplina proizvedena prženjem je dovoljna za autogeni proces taljenja [18]. Izlazni plinovi peći za taljenje imaju temperaturu od 1250 °C i hlade se do 700 °C, a zatim se u cilindričnim vertikalnim komorama pomoću vodenih mlazova ispiru. Nakon ispiranja i hlađenja do 320 °C plin odlazi na otprašivanje u suhom elektrofilteru, a nakon toga u pogon za proizvodnju sulfatne kiseline [1]. Izlazni plinovi sadrže do 75 % SiO_2 [18].

Troska u ovom postupku taljenja sadrži oko 2 % Cu, zbog čega se mora dodatno prerađivati u elektropećima ili flotacijom [1]. Troska se ispušta van kontinuirano na jednom kraju peći, a bakrenac se periodično odvodi na drugom kraju [18].

Nedostaci procesa su sljedeći: složena i skupa priprema šarže, povećan sadržaj bakra u trosci (0,75 – 1,6 % Cu) zbog čega se mora dodatno prerađivati, potrošnja električne energije za proizvodnju kisika te nedovoljna iskoristivost pratećih metala.

4.1.3. CONTOP postupak

CONTOP postupak (eng. *CONtinuous smelting and TOP blowing)* razvila je tvrtka KHD Humboldt Wedag AG 1979. godine [21]. Postupak se zasniva na kombinaciji autogenog taljenja u lebdećem stanju u ciklonima hlađenim zrakom s upuhivanjem odozgo, što rezultira visokokvalitetnim bakrencom (do 80 % Cu). Troska se dobiva u odvojenim komorama. Temperature taljenja dosežu između 1500 – 1700 °C. Izlazni plinovi imaju visok sadržaj SO_2 (do 26 %), ali zbog visokih temperatura dolazi do isparavanja velikih količina arsena, bizmuta, olova i cinka. Ciklon ima kapacitet proizvodnje od 500 t/dan.

4.1.4. KIVCET postupak

KIVCET proces je razvijen u bivšem SSSR–u i to u svrhu taljenja kompleksnih koncentrata bakra koji sadrže olovo, cink i ostale nečistoće [21]. Sušeni koncentrat se unosi tangencijalno u mali ciklon hlađen vodom, gdje se autogeno tali u lebdećem stanju tehničkim kisikom. Produkti prolaze u odvojenu komoru gdje se tale, pri čemu se izlazni plinovi odvajaju. Istaljeni metal teče u taložnik, prolazeći ispod vertikalne pregrade koja je hlađena vodom i koja sprječava ulazak reaktivnih plinova iz komore u taložnik. Taloženje bakrenca i troske se odvija u reducirajućoj atmosferi, koja se održava dodavanjem usitnjenog koksa.

4.2. Autogeni postupci taljenja u tekućoj talini

Postupci autogenog taljenja u tekućoj talini su noviji postupci za pirometalurško dobivanje bakra (od 1973. godine) i zasnivaju se na drugačijim principima od taljenja u lebdećem stanju. Šarža se na različite načine ubacuje u peć, u kojoj je već formirana sulfidno – oksidna talina. Ubačena šarža se tali i otopi u talini, a zatim se istaljeni sulfidi oksidiraju sa zrakom obogaćenim kisikom, koji se upuhuje u talinu. Danas se u svijetu koristi 25 – 30 peći, reaktora i konvertora za taljenje ovog tipa [1].

Postupci su sljedeći:

1. NORANDA postupak,
2. MITSUBISHI postupak,
3. ISASMELT postupak,
4. WORCRA postupak,
5. TENIENTE postupak,
6. VAIYIN postupak,
7. TOP-BLOWN ROTARY CONVERTER (TBRC) konvertor, korišten je za postupke taljenja sekundarnih bakrenih materijala (Belgija, Švedska, Australija) i bogatih bakrenih koncentrata (46 % Cu).

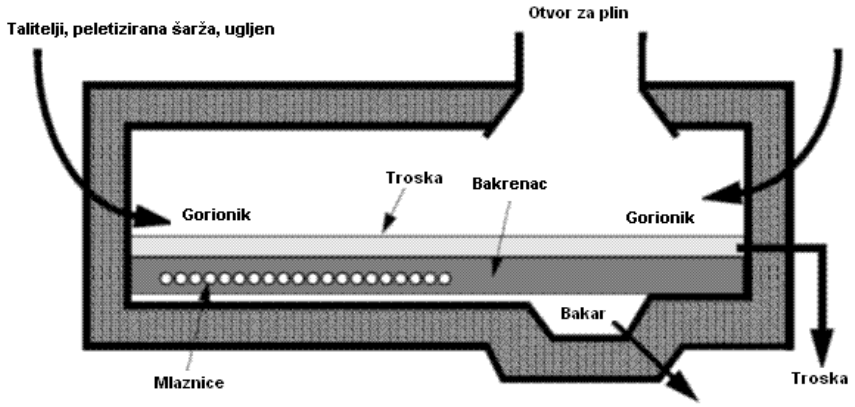
4.2.1. NORANDA postupak

Prvi NORANDA reaktor pušten je u pogon 1973. u talionici Home, u Quebecu u Kanadi. Kapacitet talionice je 1973. iznosio 725 t/dan, a 1989. godine upotrebom zraka obogaćenog kisikom i drugim tehničkim poboljšanjima kapacitet prerade je povećan na 2 700 t/dan [12].

NORANDA je postupak kontinuiranog autogenog taljenja bakrenih sulfidnih koncentrata do bogatog bakrenca ili blister bakra. NORANDA reaktor koristi cilindričnu peć

promjera 4,5 – 5,5 m i dužine 18 – 26 m, obloženu vatrostalnim materijalom za taljenje debljine 0,5 m (slika 9) [12, 18].

Peletizirana šarža i talitelji se ubacuju u kupku istaljene troske koja čini gornji sloj u peći. Gorionici pogonjeni prirodnim plinom ili ugljem koji se nalaze na oba kraja stvaraju toplinu potrebnu za ovaj proces. Zrak obogaćen kisikom se kroz otvore upuhuje u istaljenu kupku, što uzrokuje oksidaciju sumpora i željeza [18].



Slika 9. NORANDA reaktor [10]

Po dužini NORANDA reaktora proces se odvija u tri zone: zoni taljenja, zoni razdvajanja bakrenca i troske te zoni dorade troske [1].

Zona taljenja se nalazi na čelnoj strani reaktora i zagrijana je do temperature od oko 1160 °C. U ovu zonu se velikom brzinom ubacuje šarža, koja se sastoji od Cu – koncentrata, Cu – koncentrata dobivenog flotacijom troske (40 % Cu), prašine iz pećnih plinova, povratnih materijala, talitelja, male količine goriva (1 %) i dr. U ovoj zoni ubacivanjem zraka obogaćenog kisikom (34 %), kroz mlaznice u talinu bakrenca, odvija se intenzivno taljenje šarže. Prilikom taljenja stvaraju se bakrenac s 73 % Cu (70 – 75 % Cu), troska s 5 – 6 % Cu i plinovi s visokim sadržajem SO_2.

Zona razdvajanja bakrenca i troske nalazi se u središnjem dijelu reaktora, između posljednjih mlaznica i krajnjeg dijela reaktora za trosku. Na temperaturi od 1250 °C odvija se odvajanje bakrenca, troske i plinova. Bakrenac se ispušta kroz otvore u reaktoru koji se nalaze između mlaznica i otvora za trosku. Bakrenac se sa 73 % Cu odvodi na konvertiranje, a potom na plamenu (anodnu) i elektrolitičku rafinaciju (do katodnog bakra).

Treća radna zona je namijenjena doradi troske koja dolazi iz prve i druge zone. U toj zoni se na talinu troske, pomoću dva gorionika postavljena na čelu reaktora, upuhuje plin za redukciju. Troska koja sadrži 5 – 6 % Cu se zatim ulijeva u lonce, transportira do mjesta za hlađenje i hladi 29 sati pomoću vode.

Kako su kod NORANDA reaktora bila izražena određena tehnološka ograničenja (stupanj obogaćenja zraka kisikom, kratak vijek trajanja agregata pri proizvodnji blister bakra, niska iskoristivost sumpora) ova tehnologija nije doživjela masovniju primjenu u praksi [12].

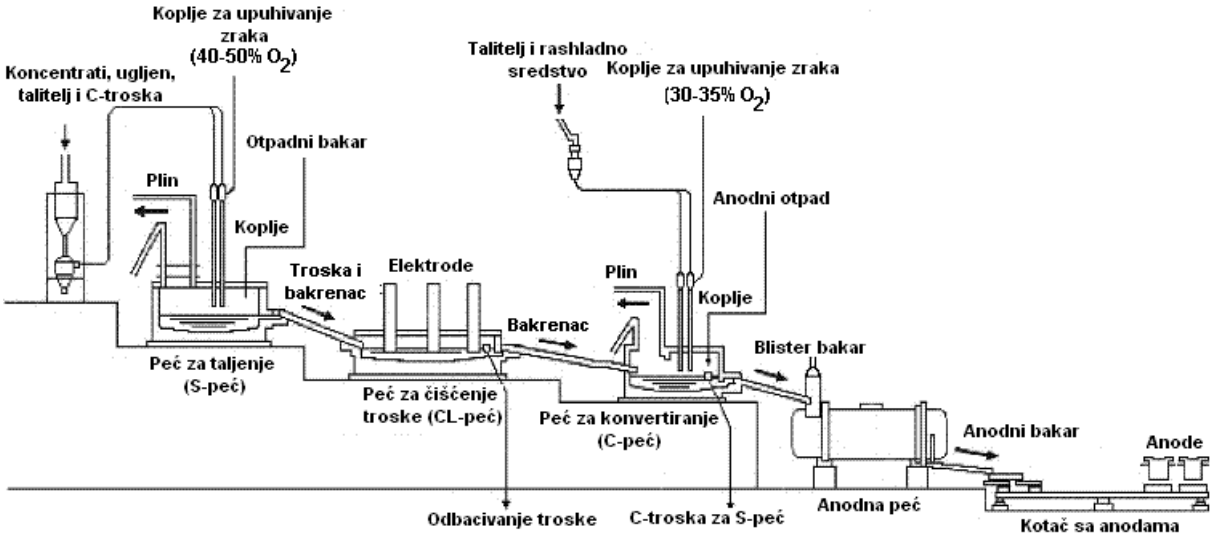
4.2.2. MITSUBISHI postupak kontinuiranog taljenja

MITSUBISHI proces je prvi put pušten u pogon 1974. godine u Naoshimi, u Japanu te je od tada konstantno usavršavan. Danas je postupak najzastupljeniji u talionici u Naoshimi,

kapaciteta 240 000 t/god. i u Kid Creeku u Kanadi, s kapacitetom od 120 000 – 150 000 t/god. [12].

MITSUBISHI proces kontinuiranog taljenja se pokazao kao jedini komercijalno primjenjiv pirometalurški postupak kontinuirane proizvodnje sirovog ili blister bakra iz koncentrata kojim se danas dobivaju najveće količine bakra, zlata, srebra i sumpora. Troškovi njegovog rada i održavanja su niski, a troškovi izgradnje pogona ga čine iznimno kompetitivnim na tržištu [17].

Postupak se sastoji od tri stacionarne peći postavljene u kaskadu (slika 10). Ovakvim načinom se postupci taljenja, čišćenja troske i konvertiranja odvijaju kontinuirano, pri idealnim uvjetima uz učinkovito dobivanje bakra i uklanjanje nečistoća. Nadalje, primjena koplja koje upuhuje kisik s vrha te posebne vrste troske za C – peći čine sastavne dijelove koji omogućavaju ovaj kontinuirani proces [18, 22].



Slika 10. MITSUBISHI proces kontinuiranog taljenja [23]

Osušeni koncentrati, koji sadrže oko 30 % Cu, 25 % Fe, 30 % S te oko 0,5 % vlage, miješaju se s ugljenom, silikatnim pijeskom i recikliranom troskom iz konvertora. Miješana šarža se ubacuje u *peć za taljenje (S – peć)* kroz vertikalna koplja, zajedno sa zrakom obogaćenim kisikom, brzinom između 150 i 200 m/s. Koncentrati se odmah tale, proizvodeći visokokvalitetni bakrenac s oko 68 % bakra i silikatnu trosku. Upotreba koplja koja upuhuju kisik s vrha osigurava dobro miješanje taline te čini MITSUBISHI S – peć jednom od najučinkovitijih jedinica za taljenje bakra u svijetu. Glavni izvor topline za postupak taljenja dolazi od oksidacije koncentrata željeza i sumpora te ravnoteže koju stvara ugljen. Bakrenac i troska se kontinuirano prelijevaju iz S – peći u nižu CL – peć [22].

Peć za čišćenje troske (CL – peć) je nepokretna električna peć pogonjena sa 6 elektroda, koje su raspoređene u 2 para od po 3 elektrode. Ovdje se bakrenac i fajalitna troska ($2FeO \cdot SiO_2$) razdvajaju na temelju razlike u specifičnoj težini. Lakša troska sadrži oko 0,6 % Cu te se kontinuirano prelijeva iz CL – peći u vodeni žlijeb, gdje odmah postaje zrnata i takva se može prodati ili odbaciti bez neke posebne dodatne obrade. U međuvremenu teži bakrenac pada na dno peći i kontinuirano teče u C – peć.

Peć za konvertiranje (C – peć) uklanja iz bakrenca ostatke željeza i sumpora, stvarajući blister bakar sa sadržajem bakra od oko 98,5 %. C – peć je slična S – peći, ali je manjeg promjera te koristi identična vertikalna koplja za ubacivanje vapnenca, rashladnog

sredstva i zraka obogaćenog kisikom. Pravi izbor vapnenca koji se koristi u C – peći je bio jedan od ključnih faktora za razvoj MITSUBISHI postupka. Relativno mala količina troske iz konvertora (sadrži oko 14 % Cu) se prelijeva u C – peć te postaje zrnata pomoću vode, osušena i reciklirana u S – peć. Blister bakar s oko 0,6 – 0,7 % izlazi iz peći i kontinuirano se šaržira u anodne peći radi rafiniranja u anodni bakar [22].

Prednosti MITSUBISHI postupka su sljedeće [22]:

- *Visoka pouzdanost:* iako npr. Flash postupci imaju neke prednosti zbog odvojenih operacija taljenja i konvertiranja, troškovi rada i održavanja su im previsoki. MITSUBISHI postupak ima veću efikasnost i pouzdanost od onih kod kojih faze taljenja i konvertiranja nisu odvojene.

- *Efektivno taljenje u kupci:* kruti materijali u Flash postupku reagiraju s plinovitom fazom, pa je stoga kod njih visok stupanj prijenosa prašine, za razliku od Mitsubishi postupka. Ovakvo taljenje koje koristi koplja za upuhivanje kisika također omogućuje da se ugljen, sredstva za taljenje i zrnate čestice troske promjera do 3 mm unesu u kupku. Takvi materijali moraju biti fino samljeveni i posebno se sušiti kao u postupcima taljenja u lebdećem stanju.

- *Efektivno iskorištavanje topline:* iako MITSUBISHI C – peć radi s obogaćenim zrakom (oko 32 – 35 % kisika) ta se količina može podesiti ovisno o potrebama svake individualne talionice. Da bi se smanjila veličina plinskih pogona obogaćivanje kisikom se može povećati, a dodavanje bakrenog otpada, mulja ili reciklirane C – troske kao sredstva za hlađenje može dovesti do apsorbiranja viška topline.

- *Pogodan za taljenje otpada:* za razliku od nepokretnih peći, koje nisu pogodne za ponovno taljenje otpadnih materijala, MITSUBISHI S – i C – peći imaju odlične karakteristike prijenosa topline, što ih čini idealnima za ponovno taljenje anodnog i bakrenog otpada.

- *Jednostavnost povećavanja kapaciteta proizvodnje:* S – i C – peći se mogu prilagoditi različitim godišnjim proizvodnim kapacitetima.

- *Manji broj potrebne radne snage*: kako su operacije kontinuirane i izravne, a sve tri peći se lako nadziru, MITSUBISHI postupak zahtjeva manji broj radne snage od drugih konvencionalnih postupaka. Za talionicu kapaciteta 300 000 Mt potrebno je oko 33 % manje operatera.

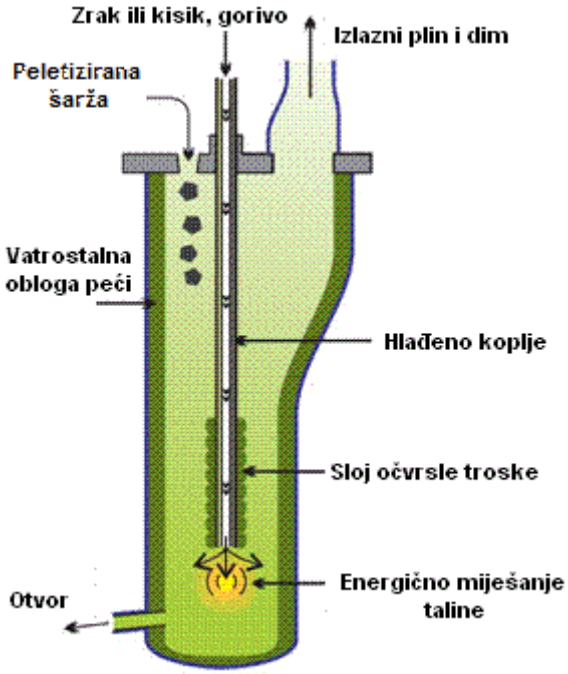
4.2.3. ISASMELT/AUSMELT postupak

ISASMELT/AUSMELT postupak kontinuiranog taljenja sulfidnih bakrenih i drugih koncentrata i materijala je najnoviji od autogenih postupaka koji je razvijen od strane tvrtki Mount Isa Mines Limited i Australian Commonwealth Scientific and Research Organisation, a u industrijsku praksu je uveden 1992. godine [12]. Prvotno je postupak razvijen za primarno taljenja olova.

ISASMELT/AUSMELT postupak, danas veliki rival OUTOKUMPU tehnologiji za dobivanje bakra je tehnologija čiju osnovu predstavlja koplje koje se uranja u talinu s gornje strane peći (eng. *Top Submerged Lance* TSL). U takvim pećima se kisik za sagorijevanje dodaje pomoću koplja u talinu s vrha peći [11]. ISASMELT/AUSMELT postupak objedinjuje reakcije prženja i taljenja i primjenjiv je za taljenje širokog spektra materijala od sekundarnog bakra, počevši od troske i materijala s nižim sadržajem bakra, do materijala s visokim sadržajem nečistoća i organskih spojeva, elektronskog otpada pa do visoko kvalitetnog bakrenog otpada.

Ovaj postupak se odvija u vertikalnom reaktoru za primarno taljenje šarže i odvojenoj peći za raslojavanje taline (taložnik) na trosku i bakrenac (slika 11 i 12). Za raslojavanje bakrenca i troske može poslužiti holding peć, plamena ili elektropeć.

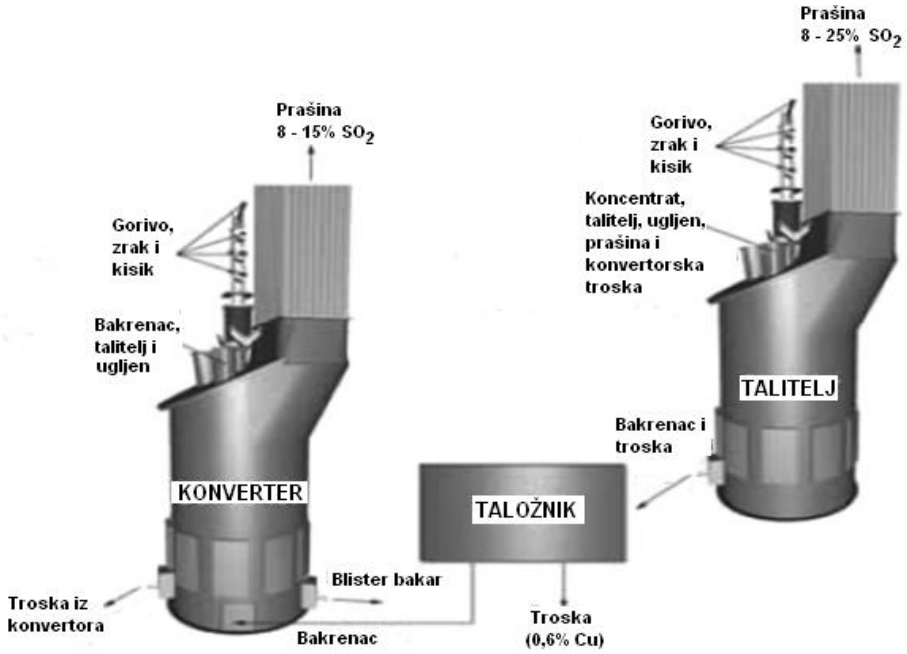
Reaktor za taljenje šarže je cilindričnog oblika, a šarža se sastoji od bakrenog koncentrata, talitelja i ugljena u obliku peleta koja se uvodi kroz svod reaktora u reakcijski prostor [12]. Koplje kojim se izvodi propuhivanje taline (princip cijev kroz cijev) uronjeno je kroz svod reaktora. Vanjska cijev je promjera oko 460 mm i ona je uronjena u talinu oko 400 mm, dok je unutarnja cijev uža i postavljena je iznad taline na oko 1000 mm. Kroz kanal, između unutarnje i vanjske cijevi upuhava se zrak obogaćen kisikom (do 50 %) dok se kroz unutarnju cijev upuhuje gorivo (prirodni plin).



Slika 11. Isasmelt peć [6]

Peći s odozgo uronjenim kopljem je moguće kombinirati s već postojećim agregatima npr. mogu zamijeniti staru plamenu peć za taljenje uz zadržavanje i rekonstrukciju starih konvertora. Mogu se također koristiti dvije peći, jedna kao peć za taljenje, a druga kao peć za konvertiranje i dobivanje blister bakra s taložnikom između njih za raslojavanje faza. Sam dizajn peći omogućuje ujednačen sastav taline bakrenca, troske, plina i temperature.

Koplje je uronjeno u talinu vertikalne peći obložene visokokvalitetnom krom magnezitnom vatrostalnom opekom koja se obično mijenja svakih 14 mjeseci. Upuhivanje zraka ili zraka obogaćenog kisikom kroz koplje velikom brzinom dovodi do velike turbulencije taline. Šarža pada odozgo u turbulentnu talinu troske i bakrenca temperature 1165 °C, brzo reagirajući, što dovodi do izuzetno velike produktivnosti na relativno malom volumenu taline. Koplje je prekriveno slojem očvrsnute troske na vrhu, koji ga štiti od kemijske i fizikalne abrazije. Životni vijek jednog koplja je oko 10 – 20 dana [11, 18].



Slika 12. Kombinacija peći (taljenje, raslojavanje, konvertiranje) s „odozgo uronjenim kopljem“ [11]

ISASMELT/AUSMELT postupak taljenja se razlikuje od postupaka taljenja u lebdećem stanju jer se ovdje kemijske reakcije taljenja najvećim dijelim odigravaju u talini, a njihov osnovni mehanizam je prikazan reakcijama (12) – (15) [11]:

$$CuFeS_{2(koncentrat)} \rightarrow 1/2Cu_2S_{(bakrenac)} + FeS_{(bakrenac)} + 1/4S_{2(plin)} \quad (12)$$

$$FeO_{(troska)} + 1/4O_{2(plin)} \rightarrow FeO_{1,5(troska)} \quad (13)$$

$$FeS_{(bakrenac)} + 6FeO_{1,5(troska)} \rightarrow 7FeO_{(troska)} + SO_{2(plin)} \quad (14)$$

$$S_{2(plin)} + 2O_{2(plin)} \rightarrow 2SO_{2(plin)} \quad (15)$$

Ovim reakcijama nastaje oko 5 % magnetita u trosci što je veoma važno jer isti potpomaže odvijanje skoro svih reakcija. Produkti taljenja su bakrenac s 60 % Cu i troska s 0,7 % Cu. U trosku i izlazne plinove iz procesa taljenja se izdvajaju nečistoće.

Svi moderni postupci taljenja bakra teže brzoj oksidaciji halkopirita s kisikom iz obogaćenog zraka da bi se dobio bakrenac s visokim sadržajem bakra, koristeći pritom višak sumpora kao gorivo. Zbog trenutnog i istovremenog nastajanja bakrenca, troske i plina smatra se da su sve tri faze u ravnoteži, gdje je parcijalni tlak SO_2 važan parametar u reakcijama nastanka bakrenca i troske. Dakle, moderno taljenje bakra je regulirano ravnotežom bakrenca, troske i plina, dok je taljenje u plamenim pećima regulirano ravnotežom bakrenca i troske [11].

Postoji niz primjena za ovaj tip peći, uključujući proizvodnju i konverziju bakrenca iz koncentrata (ISASMELT), proizvodnju olova iz primarnih i sekundarnih sirovina (ISASMELT) te tretiranje potrošenih obloga lonca zbog isparavanja olova (AUSMELT). ISASMELT peć se također primjenjuje za proizvodnju bakra i olova iz miješane šarže. [11, 18].

Prednosti ISASMELT postupka su sljedeće [25]:

- *Visoka produktivnost s malim promjerom peći:* Xstrata talionica bakra u Mount Isa preradi preko milijun tona koncentrata bakra godišnje s jednom peći promjera 3,75 m.

- *Jednostavno rukovanje:* ISASMELT peć ne zahtjeva opsežne pripreme prije unosa materijala, jer se peć izravno puni transportnom trakom.

- *Visoka energetska učinkovitost:* postavljanjem ISASMELT peći u Mount Isa talionicu bakra potrošnja energije se smanjila za preko 80 %.

- *Fleksibilnost pri napajanju:* ISASMELT peći koriste se za taljenje koncentrata bakra, olova i nikla s različitim sastavom, uključujući visok sadržaj magnetita i nekih sekundarnih materijala, kao što je otpadni bakar.

- *Fleksibilnost u tipovima goriva:* ISASMELT peći mogu koristiti različite vrste goriva, kao što su komadasti ugljen različitih veličina, koks, petrolejski koks, ulje (uključujući i reciklirano ulje), prirodni ili tekući petrolejski plin, ovisno o isplativosti.

- *Nema ispuštanja štetnih plinova:* štetni plinovi se mogu lako zadržati jer peć ima samo dva otvora na vrhu.

- *Relativno niska cijena održavanja:* zahvaljujući visokoj energetskoj učinkovitosti procesa, jednostavnom šaržiranju, nedostatku pokretnih dijelova, potrebom za malim brojem radne snage i jednostavnosti zamjene istrošenog koplja, ISASMELT postupak je općenito gledano relativno povoljan za održavanje.

4.2.4. EL TENIENTE postupak

EL TENIENTE reaktor primjenjuje se od 1977. godine i dizajnom je sličan NORANDA reaktoru [12]. EL TENIENTE reaktori imaju promjer 4 – 5 m i dužinu 14 – 22 m. Omotač peći je od čelika debljine 5 cm, obložen krom magnezitnom opekom debljine 0,5 m. Imaju 35 – 50 mlaznica koje su raspoređene na oko 65 % njihove dužine, a na ostalih 35 % se nalazi zona za odvajanje bakrenca i troske. Suhi koncentrat se ubacuje u peć pomoću mlaznica, dok se talitelji, povratni materijali i vlažni koncentrat šaržiraju direktno u talinu bakrenca i troske. Kemijske reakcije su također slične kao kod NORANDA peći. Proizvodi procesa taljenja su bakrenac s 72 – 75 % Cu, fajalitna troska s 6 % Cu i izlazni plinovi s 12 – 25 % sumporovog dioksida. Kvaliteta bakrenca se kontrolira odnosom kisik/koncentrat [12].

4.2.5. WORCRA postupak

WORCRA postupak je razvijen u isto vrijeme kad i NORANDA postupak te mu je po mnogim osobinama sličan. Glavna razlika je upotreba stacionarne, a ne nagibne peći i zraka koji se upuhuje na vrhu kroz koplja za zrak, a ne kroz uronjene mlaznice kao kod NORANDA peći. WORCRA postupak također koristi bazen za odlaganje na kraju otvora za ispuštanje troske, kako bi se uklonile kapljice bakrenca koje se nalaze u trosci [10].

4.2.6. VANYUKOV postupak

Nakon opsežnih ispitivanja prva peć je puštena u pogon 1982. godine u talionici Norilsk, u Rusiji [12]. Radi se o intenzivnom autogenom procesu taljenja bakrenih sulfidnih koncentrata u turbulentnoj kupci.

Punjenje peći se obavlja ravnomjerno kroz otvore postavljene na međusobnom razmaku 2 – 3 m od čela peći. Proces taljenja se odvija u tekućoj kupci, tako što se u peć

unosi šarža i gorivo, a kroz mlaznice se upuhuje zrak obogaćen kisikom stvarajući tako miješanje troske. U takvoj talini se odvija proces taljenja visokog intenziteta.

Za autogeno taljenje suhe šarže (1 – 2 % vlage) potrebno je da zrak sadrži 40 – 50 % O_2, a za taljenje vlažne šarže (6 – 8 % vlage) potrebno je 55 – 70 % O_2.

Neki od nedostataka VANYUKOV-og postupka su problemi plinskog sustava i sagorijevanja sumpora, a mlaznice koje se nalaze na krovu peći ne mogu se podići iznad razine troske, što u nekim hitnim intervencijama tijekom rada može predstavljati problem [12].

5. DOBIVANJE SIROVOG BAKRA U KONVERTORU

Cilj konvertiranja je da se propuhivanjem bakrenca zrakom ili zrakom obogaćenim kisikom iz njega uklone željezo, sumpor i druge nepoželjne primjese i da se dobije što čišći bakar, tzv. blister bakar [1]. Pritom zlato i srebro prelaze u sirovi bakar.

Suvremeni standardni konvertori za preradu bakrenca imaju oblik horizontalno postavljenog cilindra. Po konstrukciji i principu rada horizontalni konvertori su jednaki i međusobno se razlikuju samo po veličini.

Kako se rad konvertora sastoji od dva perioda, perioda rada na trosku i perioda rada na bakar tako i kemijske reakcije koje se odvijaju unutar konvertora na temperaturi od 1250 °C možemo podijeliti na ta dva perioda:

I period: $2FeS + O_2 + 2SiO_2 \rightarrow 2FeO{\cdot}SiO_2 + Q$ (16)

II period: $2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 + Q$ (17)

$Cu_2S + 2Cu_2O \rightarrow 6Cu + SO_2 + Q$ (18)

Pored bakrenca (talina Cu_2S – FeS), u toku prvog perioda, dodaje se troska bogata bakrom, hladan bakrenac i drugi materijali, a za vrijeme drugog perioda paketirani bakreni otpad, hladan blister bakar te ostaci anodnog bakra. Količina dodanih materijala ovisi o sadržaju bakra u bakrencu, sadržaju kisika u procesnom zraku, koeficijentu iskorištenja konvertora i dr.

Proizvodi konvertiranja su blister bakar, koji ide dalje u preradu u tekućem stanju, konvertorska troska u tekućem stanju koja se vraća u plamenu peć i plinovi s lebdećom prašinom koji napuštaju peć s temperaturom od 1100 °C.

Blister bakar je produkt konvertiranja koji sadrži 98 – 99,6 % Cu, a sadrži i plemenite i neke obojene metale. On se putem krana transportira u anodnu peć radi daljnje obrade.

Konvertorska troska se dobiva tijekom prvog perioda rada konvertora i ona prosječno sadrži 3 % Cu, 50 % Fe, 24 % SiO_2, 5 % Al_2O_3 i 1 % S te se također kranom preko uljevnih kanala za konvertorsku trosku na plamenoj peći vraća u plamenu peć.

Konvertorski plinovi se preko dimohvatača, sistema za hlađenje plinova i sistema za otprašivanje šalju u tvornicu sulfatne kiseline. Količina plinova na izlazu iz konvertorskog elektrofiltera je oko 140 000 Nm^3/h i sadržaj SO_2 je oko 4 %.

Konvertorska prašina izdvojena iz plina prilikom procesa konvertiranja skladišti se u bunkere iz kojih se otprema na beding. Ona se može i vraćati u proces prženja ili taljenja jer sadrži oko 30 % Cu i oko 27 % S.

Vođenje procesa konvertiranja

Prije puštanja konvertora u I. period rada na njemu se obavlja čišćenje naljepaka na „ustima“, čišćenje zatvorenih sapnica i mjerenje debljine ozida u zoni sapnica. Nakon toga, kranom se bakrenac ulijeva u konvertor i započinje prvi period rada konvertora (rad konvertora na trosku koji se odvija u 4 faze). Hladan materijal se u konvertor također šaržira na usta konvertora 2 – 3 minute nakon početka rada na trosku. Po završetku šaržiranja hladnog materijala, u konvertor se unosi kvarc. Nakon određenog perioda provodi se uklanjanje troske. Obično se u prvom periodu rada konvertora uklanjanje troske provodi tri puta.

Kada je konvertor napunjen dovoljnom količinom bakrenca i sva je troska iz njega izlivena kažemo da je napravljen „bijeli mat“, međuprodukt konvertiranja koji sadrži oko 78 % Cu, i tada konvertor kreće u II. period rada (period rada na bakar). U drugom periodu rada provodi se odsumporavanje i u ovom periodu se konvertor hladi dodavanjem povratnog bakra iz elektrolize. Ovaj period rada je završen kada se sav sumpor ukloni iz konvertora. Ovako dobiveni bakar naziva se blister bakar i kranom se u loncu odvozi na anodnu rafinaciju. Konvertorska operacija u Borskoj Topionici traje oko 15 sati, prvi period rada traje do 12 sati dok drugi period rada traje od 2,5 – 3 sata.

Znači prvi period rada konvertora se može podijeli u 4 faze:

- **prva faza** propuhivanja na trosku ovisi o sadržaju bakra u bakrencu, a završava pri sadržaju bakra u talini od oko 65 %;

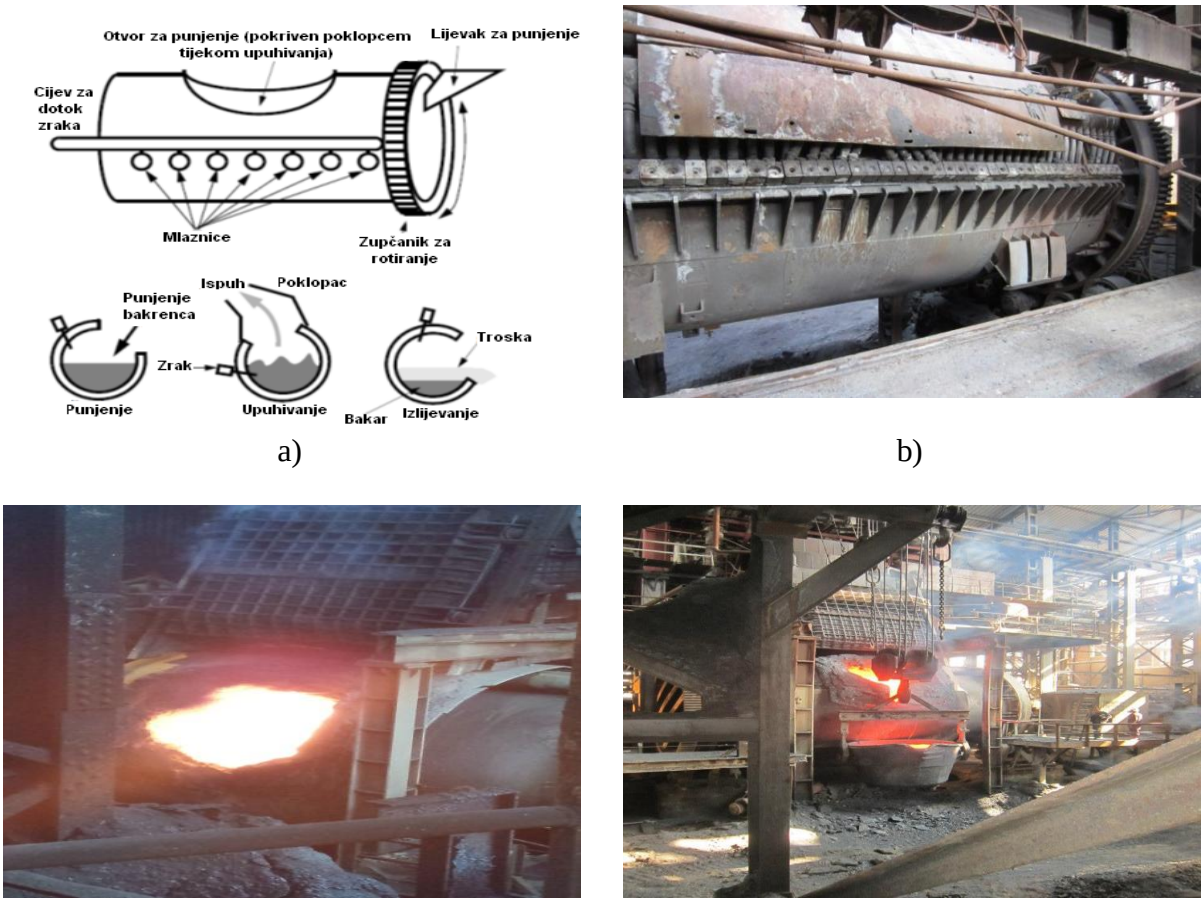
- **druga faza** počinje s ponovnim ulijevanjem određene količine bakrenca i odvija se do sadržaja bakra u talini od oko 70 %. Vrijeme trajanja ovisi o količini ulivenog bakrenca, količini upuhanog zraka i brzini formiranja troske;

- **treća i četvrta faza** odvijaju se slično kao i prve dvije faze, a stupanj obogaćivanja taline u konvertoru iznosi oko 75 %. Dobivena talina definira se kao „bijeli mat“ (talina Cu_2S), a poslije odstranjivanja željeza, dijela sumpora i ostalih primjesa, završava se prvi period konvertiranja i počinje drugi koji dovodi do nastajanja blister bakra (period rada na bakar).

5.1. Pierce - Smith konvertori

Osnovni agregat za konvertiranje je horizontalni „Peirce-Smith“ konvertor (slika 13a i b) cilindričnog oblika koji je napravljen od čeličnih prstenova, a iznutra ozidan vatrostalnim materijalom. Na konvertoru se nalazi otvor, tzv. „usta“, koja služe za šaržiranje i ispust konvertorske troske (slika 13c i d). Sa suprotne strane „usta“ nalazi se sistem od 48 sapnica (TIR Bor) koje služe za upuhivanje zraka u konvertor. Dimohvatač se nalazi iznad usta konvertora, a s njegove prednje strane su vrata koja su tijekom rada konvertora zatvorena. Ovaj sistem služi za usisavanje i transport konvertorskih plinova do filtra. Na dimohvatač se nadovezuje komora za hlađenje plinova, unutar koje se nalazi i vodeni raspršivač koji služi za snižavanje temperature konvertorskog plina. Na ovu komoru se nadovezuju i sistem za vuču, transport i regulaciju vuče plinova, kao i konvertorski filtar.

Sistem za transport i skladištenje SiO_2 nalazi se iznad konvertora i sastoji se od bunkera i dodavača s vagom. Pierce – Smith konvertor je najčešće korišteni uređaj za konvertiranje bakrenca i koristi se za proizvodnju bakra, visokokvalitetnog nikla bakrenca i za rafinaciju feronikla [18].



a) b)

c) d)

Slika 13. Pierce – Smith konvertor:
a) shematski prikaz [10]
b) Pierce – Smith konvertor (TIR Bor)
c) usta konvertora (TIR Bor)
d) ispust troske iz konvertora (TIR Bor)

5.2. Hoboken konvertor

Ovaj konvertor funkcionira na istom principu kao i Pierce – Smith konvertor, ali je izbjegnuto veliko ispuštanje plinova prilikom naginjanja konvertora prilikom punjenja i ispuštanja troske i sirovog bakra. Otpadni plinovi se odvode pomoću cijevi na kraju konvertora. Količina izlaznih plinova se minimizira upotrebom sifona tijekom svih faza postupka. Konvertor se napaja kroz mali otvor na vrhu kućišta, pa je napajanje moguće tijekom upuhivanja bez naginjanja konvertora zbog kraćeg trajanja samog procesa. Razrjeđenje izlaznih plinova zrakom koji ulazi je slabo, pa je prosječna koncentracija SO_2 viša nego kod Pierce – Smith konvertora. Međutim, koncentracija SO_2 će i dalje varirati tijekom trajanja procesa. Konačni rezultat je manji gubitak SO_2 [17, 18].

6. PLAMENA RAFINACIJA BAKRA

Plamena rafinacija provodi se u anodnim pećima koje su po konstrukciji slične konvertorima. Anodna peć je plamena peć koja služi kao agregat za oksidaciju i redukciju blister bakra. Radi se o rotacijskoj plamenoj peći cilindričnog oblika koja se loži na mazut, a po potrebi i na naftu (TIR Bor). Na jednom kraju ove peći nalaze se usta koja služe za

ulijevanje blister bakra dopremljenog s konvertora (slika 14a), ubacivanje cijevi za oksidaciju, redukciju i uklanjanje troske. Na suprotnoj strani nalazi se otvor za izlijevanje bakra.

a)

b)

Slika 14. Anodna peć i oprema za lijevanje:
a) ulijevanje blister bakra iz konvertora u anodnu peć (TIR Bor)
b) anodna peć i oprema za lijevanje (TIR Bor)

Proces plamene rafinacije sastoji se od sljedećih faza: punjenje peći, oksidacija primjesa, redukcija i lijevanje anoda [17].

Prva faza plamene rafinacije je oksidacija blister bakra i provodi se propuhivanjem zraka pomoću dvije čelične cijevi u talinu. Sumpor iz blister bakra reagira s kisikom i kao SO_2 odlazi s plinovima. Pri oksidaciji formira se bakar (I) oksid Cu_2O:

$$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O \tag{19}$$

U ovoj fazi procesa plamene rafinacije, osim oksidacije bakra nastaje i troska od oksida primjesa. Stvoreni Cu_2O otapa se u metalnoj kupci, zasićuje ju kisikom i oksidira niz prisutnih nečistoća, čiji oksidi zbog male topljivosti u rastaljenom bakru isplivaju na površinu kao troska:

$$5Cu_2O + 2As \rightarrow As_2O_5 + 10\,Cu \tag{20}$$

$$As_2O_5 + Cu_2O \rightarrow Cu_2O \cdot As_2O_5 \tag{21}$$

$$5Cu_2O + 2Sb \rightarrow Sb_2O_5 + 10Cu \tag{22}$$

$$Sb_2O_5 + Cu_2O \rightarrow Cu_2O \cdot Sb_2O_5 \tag{23}$$

$$Cu_2O + Fe \rightarrow 2Cu + FeO \tag{24}$$

Poslije odvajanja troske iz anodne peći počinje faza redukcije. Ona se provodi s reducensom – drvetom, u slučaju TIR-a u Boru, konkretno sa sirovim bukovim drvima, tako da se ista uranjaju u talinu pri čemu dolazi do suhe destilacije drveta i razvijanja plinova, nakon čega slijedi redukcija Cu_2O u Cu. Nastali H_2, C i CO služe za redukciju, a CH_4 i H_2O miješaju šaržu.

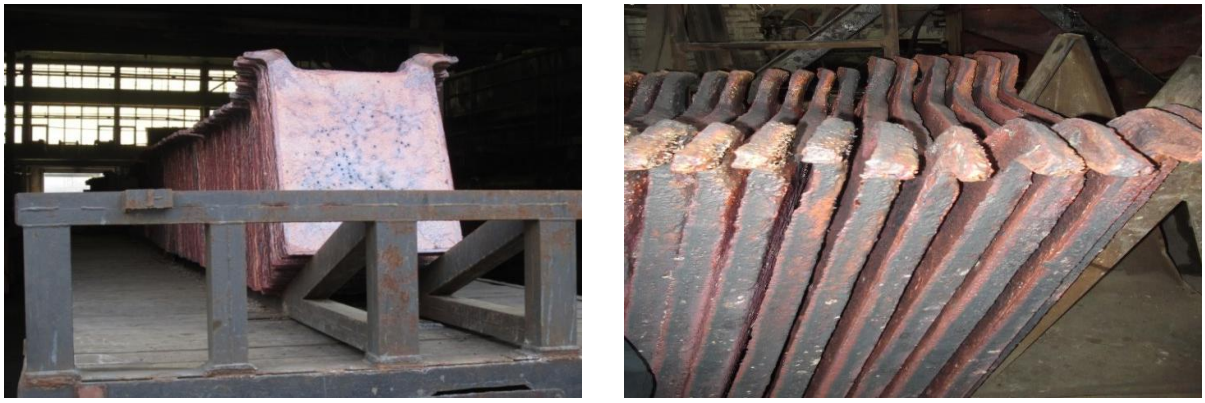
Za sve načine redukcije bakra proces se svodi na uzajamnu vezu oksida bakra s tri redukcijska sredstva, vodikom, ugljičnim monoksidom i krutim ugljikom po sljedećim reakcijama:

$$Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu + H_2O \tag{25}$$

$$Cu_2O + CO \rightarrow 2Cu + CO_2 \tag{26}$$

$$2Cu_2O + C \rightarrow 4Cu + CO_2 \tag{27}$$

Nakon izdvajanja plinova iz taline, Cu_2O se reducira do bakra i dobiva se anodni bakar sljedećeg sastava: 99,55 – 99,75 % Cu; 0,03 – 0,15 % O_2; 0,035 – 0,045 g Au/kg i 0,25 – 0,4 g Ag/kg. Anodni (rafinirani) bakar lijeva se u pogodan oblik – anode (slika 14b i slika 15), koje se dalje tretiraju do dobivanja katodnog bakra (u elektrolizi) sa sadržajem bakra od 99,99 %. U Borskoj Topionici je u 2012. izliveno 41 243 t anoda. Anodna troska je produkt koji je izuzetno bogat bakrom i ona se nakon izlijevanja vraća u konvertor na dalju obradu.



Slika 15. Svježe izliveni anodni bakar (TIR Bor)

7. ELEKTROLITIČKA RAFINACIJA BAKRA

Na elektrolitičku rafinaciju dolaze anode izlivene iz bakra (99 % Cu) koji je prošao plamenu rafinaciju, odnosno bakar u kojem su prisutni plemeniti metali, a koji se mogu izdvojiti jedino elektrolizom. Znači da je cilj dobivanje čistog bakra i anodnog mulja s plemenitim metalima.

Elektroliza se provodi u elektrolitičkim ćelijama, koje su betonske i prevučene slojem olovnog lima ili plastike (slika 16). U njima su naizmjenično smještene anode i katode. Anode su iz bakra kojeg treba rafinirati, a katode su tanki limovi katodnog bakra. Propuštanjem jednosmjerne struje gustoće 150 – 250 A/m^2 dolazi do otapanja bakra s anoda i njegovog prijelaza u otopinu iz koje se taj bakar taloži na anodama prema reakciji [1, 13, 14,17]:

$$Cu \rightarrow Cu^2 + 2e \quad (28)$$

$$Cu^2 + 2e \rightarrow Cu \quad (29)$$

Kao elektrolit primjenjuje se sulfatna kiselina i bakar(II)-sulfat pentahidrat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Da bi proces tekao normalno, potrebno je osigurati da u svakoj ćeliji ima dovoljno elektrolita te njegovu cirkulaciju. Elektrolitske ćelije se prije rada napune elektrolitom, a za vrijeme rada se mora provoditi dodavanje svježeg elektrolita radi održavanja njegovog nivoa. Ćelije su malo nagnute da bi elektrolit mogao cirkulirati. Na dnu su dva otvora, jedan se za ispuštanje elektrolita (viši), a drugi za ispuštanje anodnog mulja (niži).

U TIR-u Bor proces elektrolize teorijski traje 22 dana, odnosno 2 puta po 10 dana, dok se ne potroše anode. Katode se vade nakon 10 dana i mijenjaju se novim katodama, a anode rade cijelo vrijeme. Anodi od 235 kg prosječno treba 20 dana da se potroši. Znači na jednu anodu se dobivaju 2 katode. Na kraju procesa, svaka katoda teži od 80 do 100 kg (slika 16b). Elementi koji se pored bakra nalaze u anodi (zlato, srebro i ostali plemeniti metali) za vrijeme procesa rafinacije padaju na dno ćelija u vidu anodnog mulja, koji se skuplja, filtrira i šalje na preradu u Tvornicu plemenitih metala - zlataru.

Slika 16. Pogon elektrolize i katodni bakar (TIR Bor):
a) pogon elektrolize
b) katodni bakar

Anodni mulj (do 4,5 kg/t anoda) se ispušta iz rezervoara te se iz njega primjese uklanjaju jedna po jedna dok se ne dođe do zlata tj. platine.

Prvi je postupak **odbakravanja.** Da bi proces išao brže provodi se zrakom pod tlakom uz temperaturu od 80 °C. Anodni mulj dolazi s oko 10 % Cu i odbakravanje ide do sadržaja bakra od 3 %, jer je dalje proces nemoguće provesti. Ovisno što od štetnih primjesa ima u mulju tako i proces odbakravanja teče. Kad se završi odbakravanje, pulpa odlazi na filtar prese gdje se provodi odvajanje krute od tekuće faze i taj se mulj sada zove odbakreni anodni mulj. Tekuća faza se transportira u rezervoare i ide u tvornicu za dobivanje plavog kamena.

Odbakreni anodni mulj dalje se priprema u mikserima u koje se dodaje sulfatna kiselina u određenom omjeru, sve se izmiješa i lijeva u tepsije koje se stavljaju u elektrootporne peći. Na taj se način provodi prženje odbakrenog anodnog mulja što ima za cilj uklanjanje **selena**. Ovaj se proizvod sad zove prženac ili deselinizirani anodni mulj i on služi kao osnova za rad dore peći. Od selena se dobije gotov proizvod koji se plasira na tržište.

Za dore peć se priprema šarža od prženca i topitelja te taljenje ide kroz nekoliko faza nakon čega se dobiju dore anode koje odlaze u **elektrolizu srebra**. Princip je isti kao kod elektrolize bakra samo je elektrolit otopina Ag u HNO_3. Nakon provedene elektrolize na dnu se izdvaja mulj koji je zlatonosan. Provodi se pročišćavanje zlatonosnog mulja te lijevanje u zlatne anodice. Zlatne anodice idu u elektrolizu zlata gdje je elektrolit otopina zlata u HCl-u. Polazne katode su zlatni listići koji se dobiju procesom valjanja izlivenog zlatnog ingota.

Kad katodice završe s elektrolizom zlata, ispiru se otopinom HCl-a u određenom postotku, zatim se ispiru destiliranom vodom, suše se i nakon sušenja se pretaljuju u **zlatne poluge**. U sklopu zlatare još ima kemijski dio pogona gdje su otpadne otopine nakon procesa rafinacije i elektrolize srebra polazne sirovine za **dobivanje platine i paladija**.

Slijedi dobivanje paladija (visoke kvalitete) i platine tehničke kvalitete, nizom postupaka raščinjavanja i precipitacije. Dobiveni katodni elektrolitički bakar je čistoće 99,99 % bakra.

8. DOBIVANJE BAKRA U RUDARSKO – TOPIONIČARSKOM – BASENU BOR (RTB)

Postrojenje Rudarsko – topioničarskog – basena Bor (RTB) nalazi se u Boru u istočnoj Srbiji i predstavlja najznačajniju kariku u proizvodnom lancu Srbije kao jedinom proizvođaču visokokvalitetnog katodnog bakra i plemenitih metala [27, 28].

RTB Bor je poduzeće koga sačinjavaju:

1. Rudnici Bakra Bor (RBB), koji obuhvaćaju:

- Borske rudnike (podzemni rudnik Jama i otvoreni kop) i postrojenje za flotaciju,
- Rudnici Veliki Krivelj i postrojenje za flotaciju,
- Rudnik Bakra Majdanpek (RBM) (otvoreni kop) i postrojenje za flotaciju.

2. Topionica i Rafinacija Bor (TIR)

RTB Bor je integrirani sustav za proizvodnju bakra, koji se smatra jednim od najvažnijih proizvođača bakra i plemenitih metala u centralnoj i istočnoj Europi, s aktivnom proizvodnjom koja datira iz 1903. godine. Trenutni proizvodni procesi u RTB Bor su svedeni na eksploataciju rude bakra, dobivanje bakrenog koncentrata, pirita, magnetita i molidbena; taljenje i rafinaciju bakra, plemenitih i rijetkih metala, kao i proizvodnju sulfatne kiseline, bakrenih trupaca, blokova i odljevaka.

Talionica bakra u Boru građena je u dvije faze: prva faza izgradnje je završena 1961. godine. U drugoj fazi je povećan kapacitet talionice izgradnjom druge plamene peći i fluosolid reaktora i ona je završena 1971. godine. U toku 1976. godine uvedena je upotreba tehničkog kisika za intenzifikaciju procesa taljenja i tada je zaokružen konačan kapacitet talionice na 600 000 t/god. suhog koncentrata (oko 120 000 t/god. bakra iz primarnih sirovina) sa stupnjem iskorištenja bakra oko 93 %.

Tradicionalna tehnologija proizvodnje bakra koja je u Borskoj talionici bila korištena sve do nedavno (do kraja 2014. godine) u principu je pratila tehnološku shemu prikazanu na slici 4 i skraćeno se može opisati na sljedeći način: koncentrati bakra, talitelji i povratni materijali se miješaju stvarajući šaržu koja se odvodi u fluosolid reaktor na prženje (postoje 2) (slika 6b). Plinovi iz reaktora se hlade, otprašuju i transportiraju u tvornicu sulfatne kiseline na preradu, a prženac se odvodi u plamenu peć na taljenje gdje se za intenzifikaciju procesa sagorijevanja koristi tehnički kisik. Plinovi plamene peći se hlade i otprašuju, a zatim kroz dimnjak ispuštaju u atmosferu. Troska iz plamene peći se u tekućem stanju odvozi i odlaže na deponij. Bakrenac (s oko 40 % Cu) se loncima transportira do konvertorske hale, gdje se ulijeva u Pierce – Smith konvertor (postoje 4) na daljnju preradu (slika 13b, c i d). Blister bakar iz konvertora se loncima kranom transportira i ulijeva u anodnu peć (postoje 3) (slika 14), gdje se provodi plamena rafinacija, poslije čega se lijevaju anode bakra na opremi za lijevanje. Plin iz konvertora se hladi, otprašuje i dijelom prerađuje u tvornici sulfatne kiseline, a dijelom ispušta kroz dimnjak u atmosferu. Anode bakra se transportiraju u elektrolizu na elektrolitičku rafinaciju kapaciteta 160 618 t/god. (1404 ćelije po 114,4 t/god.). Pored bakra, elektrolitička rafinacija ima kapacitete za proizvodnju zlata (10 000 kg/god.), srebra (50 000 kg/god.), selena (72 000 kg/god.), platine, paladija, bakrenog sulfata i drugo.

Pogon elektrolitičke rafinacije (elektroliza) je građen u dvije faze. 1933. godine kada je sagrađena prva hala i 1969. god. kada je sagrađena druga, trenutno proizvodno aktivna hala.

Osnovna djelatnost Elektrolize (kao proizvodne organizacijske cjeline TIR Bor) je prerada poluproizvoda anoda elektrolitičkom rafinacijom, pri čemu se dobiva anodni bakar čistoće 99,95 – 99,99 % C, i daljnja prerada anodnog mulja koji ostaje na dnu ćelija pri samoj elektrolitičkoj rafinaciji.

U Elektrolizi su zastupljene sljedeće tehnologije:

- elektrolitička rafinacija bakra, srebra i zlata,

- prženje i taljenje poluproizvoda anodnog mulja i
- uparavanje i kristalizacija bakar-sulfata.

Proizvodni program Elektrolize obuhvaća: elektrolitički katodni bakar, čistoće 99,96 % Cu do 99,99 % Cu; bakar-sulfat, selen u prahu tehničke kvalitete, zlato u polugama i granulama, srebro u polugama i granulama, platinu u prahu i paladij u prahu.

Kako zastarjela tehnologija nije pružala mogućnost ostvarivanja i inače niskog (95 %) projektiranog tehnološkog iskorištenja bakra i sumpora te se nisu ostvarivali željeni ekološki i ekonomski standardi prešlo se je u realizaciju rekonstrukcije i modernizacije metalurške proizvodnje bakra u topionici u Boru primjenom *Outotec Flash Smelting* tehnologije i izgradnju nove tvornice sulfatne kiseline. Nova tehnologija peći za primarno taljenje zamijenila je postojeće tradicionalno prženje u fluosolid reaktoru i tehnologiju taljenja u plamenoj peći. Izbor Flash taljenja omogućava efikasno korištenje energije iz koncentrata čime se smanjuje potrošnja fosilnog goriva, sakupljanje procesnog plina za proizvodnju kiseline te značajno poboljšanje cjelokupnog iskorištenja na bakru (98 %). Očekuje se porast kvalitete koncentrata u smislu povećanja sadržaja bakra, zbog zahtijeva za smanjenjem troškova proizvodnje i optimizacijom cjeline procesa od rudarske proizvodnje do katodnog bakra. Taljenjem koncentrata dobivati će se bakrenac sa sadržajem bakra oko 60 %. Naknadni tretman troske iz peći za taljenje treba da osigura tehnološko iskorištenje bakra od 98 %.

Rekonstrukcija i modernizacija obuhvaća sljedeće:
- zamjena postojeće tehnologije i opreme na liniji prženja i taljenja novom suvremenom linijom za autogeno taljenje,
- rekonstrukcija linije za tretman konvertorskog plina,
- zamjena reducensa i ugradnja sistema za tretman plinova na plamenoj rafinaciji,
- izgradnja nove tvornice sulfatne kiseline za preradu svih tehnoloških plinova,
- zatvaranje ciklusa otpadnih voda iz tvornice sulfatne kiseline uz neutralizaciju štetnih materija iz otpadnih voda prije njihovog deponiranja,
- izgradnja sistema za hvatanje i pročišćavanje otpadnih plinova,
- izgradnja tvornice kisika za potrebe nove autogene jedinice,
- rekonstrukcija i izgradnja sistema za snabdijevanje nove opreme električnom energijom i energo fluidima,
- izgradnja potrebnih građevinskih i infrastrukturnih objekata,
- uvođenje sistema za kontrolu i upravljanje procesima

Prva izlivena anoda na moderniziranoj autogenoj Flash tehnologiji u RTB izlivena je 25. travnja 2015. godine [28].

9. ZAKLJUČAK

Pirometalurški postupci su, unatoč nekim prednostima hidrometalurških postupaka, danas dominantni postupci dobivanja bakra. Klasični pirometalurški postupci su zbog svojih nedostataka, kao što su veliki gubici topline prilikom prženja i taljenja, što ih čini neisplativima te zagađenja okoliša uslijed visokih emisija štetnih plinova, gotovo potpuno istisnuti iz uporabe. Zamijenili su ih autogeni postupci, koji su doveli do niza poboljšanja u vidu bolje iskoristivosti topline, ugodnije radne sredine te smanjenja emisije štetnih plinova u atmosferu. Zbog sve strožijih zakona o zaštiti okoliša te rastućih cijena energenata najveći svjetski proizvođači bakra konstantno rade na daljnjoj modernizaciji ovih postupaka.

10. LITERATURA

[1] R. Ž. Vračar, Teorija i praksa dobijanja obojenih metala, Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd, 2010. (21.09.2015.)

[2] http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=5344 (20.08.2015.)

[3] https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_%28element%29(20.08.2015.)

[4] http://metalpedia.asianmetal.com/metal/copper/history.shtml(21.09.2015.)

[5]http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/copper.html(21.09.2015.)

[6] N. Štrbac, Ž. Živković, I. Mihajlović, Zbirka zadataka iz metalurgije obojenih metala, Univerzitet u Beogradu Tehnički fakultet u Boru, 2004.

[7] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala 1, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.

[8] https://en.wikipedia.org/wiki/Covellite (23.09.2015.)

[9]http://investingnews.com/daily/resource-investing/base-metals-investing/copper-investing/2013-top-10-copper-producing-countries/ (20.08.2015.)

[10] Primary Metal Production.

http://www.chem.mtu.edu/chem_eng/faculty/kawatra/CM2200_Primary_Metals.pdf (20.08.2015.)

[11] E. Požega, L. Gomidželović, V. Trujić, D. Živković, Analiza savremenih tehnologija u metalurgiji bakra, Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, 2010.

https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CC4QFjADahUKEwii2sHCoobIAhUBuSwKHfHvDc0&url=http%3A%2F%2Fwww.singipedia.singidunum.ac.rs%2Fattachment.php%3Fattachmentid%3D1259%26d%3D1283863062&usg=AFQjCNHd2JbB7uS0WU_LJXu6i7pjwShuVQ&bvm=bv.103073922,d.bGg&cad=rja (20.08.2015.)

[12] I. M. Najdenov, Upravljanje procesima topljenja i rafinacije bakra u funkciji unapređenja energetske efikasnosti i ekonomske opravdanosti, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2013.

https://fedorabg.bg.ac.rs/fedora/get/o:7196/bdef:Content/get (20.09.2015.)

[13] F.Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy, 1997.

http://it.scribd.com/doc/38450623/Handbook-of-Extractive-Metallurgy-I#scribd (21.09.2015.)

[14] W. G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A. K. Biswas, Extractive Metallurgy of Copper, Pergamon press, Oxford, 2002.

[15]https://borskavizija.wordpress.com/2012/10/06/pirometalurski-proces-proizvodnje-bakra/(20.08.2015.)

[16] J. Vaarno, J. Jarvi, T. Ahokainen, T. Laurila, P. Taskinen, Development of a Mathematical Model of Flash Smelting and Converting Processes, Third International Conference on CFD int he Minerals and Process Industries CSIRO, Melbourne, Australia, 2003.

http://www.cfd.com.au/cfd_conf03/papers/093Jar.pdf(20.09.2015.)

[17] R. R. Moskalyk, A. M. Alfantazi, Review of Copper Pyrometallurgical Practice: Today and Tomorrow, Minerals Engineering, **16** (2003), 893 – 919.

[18] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques in The Non Ferrous Metals Industries, 2001.

http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/nfm_bref_1201.pdf (20.08.2015.)

[19] http://infohouse.p2ric.org/ref/10/09298.htm (22.09.2015.)

[20] http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/9601/Queneau-9601.html(20.09.2015.)

[21] http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/MetallurgicalProcess/metalprocess_copper.htm (22.09.2015.)

[22] Mitsubishi Materials Corporation, The Mitsubishi Process, Copper Smelting for the 21st Century, Japan.

http://www.mmc.co.jp/sren/MI_Brochure.pdf (20.08.2015.)

[23] D. K. Singh, S. K. Hazra, P. Chakraborty, R. K. Sinha, Process and Selection of Refractories in Copper Industries, India, 2004.

http://conf-refractory.org/files_site/files/r_100_140401111254.pdf (20.08.2015.)

[24] W. J. Errington, J. S. Edwards, P. Hawkins, Isasmelt Technology, Current Status and Future Development, The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 1997, 161 – 168.

http://www.saimm.co.za/Journal/v097n04p161.pdf (20.08.2015.)

[25] https://en.wikipedia.org/wiki/ISASMELT (20.08.2015.)

[26] P. Arthur, B. Butler, J. Edwards, C. Fountain, S. Hunt, J. Tuppurainen, The Isasmelt Process – An Example of Successful Industrial R&D, San Diego, 2003.

http://www.isasmelt.com/EN/Publications/Technical%20Papers/XT_ISASMELT_Paper_Yazawa%20Symposium%20CRF%20and%20PSA%20021018.pdf (20.08.2015.)

[27] S. Kovačević, Unapređenje poslovanja kroz proces kontinuiranog inoviranja na primeru RTB Bor, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2012.

[28] http://rtb.rs/rtb-bor-doo/ (22.09.2015.)

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Srđan Tomašević

Datum i mjesto rođenja: 1.9.1989., Sisak

Adresa: Vukovarska 23, Sunja

GSM: 095 / 831 – 4593

OBRAZOVANJE

- 2009. – 2015. Metalurški fakultet u Sisku
- 2004. – 2009. Tehnička škola Sisak
- 1996. – 2004. Osnovna škola Sunja

RADNO ISKUSTVO

- 2014. Lokalni (područni) izbori – rad u biračkom odboru
- 2014. – 2015. McDonald's Sisak

VJEŠTINE

- Rad na PC–u – aktivno korištenje MS office paketa
- Strani jezik: engleski jezik – aktivno poznavanje u govoru i pismu

AKTIVNOSTI ZA VRIJEME STUDIJA

- Sudjelovanje na 14. Međunarodnom savjetovanju ljevača u Opatiji (2014.)

HOBI

- Film, glazba, čitanje, rekreativno bavljenje sportom