

UNIVERZITET U BEOGRADU

Tehnološko-metalurški fakultet
Katedra za metalurško inženjerstvo

**MEHANIZAM LUŽENJA POLIMETALIČNIH
Pb-Zn-Cu KONCENTRATA SUMPORNOM KISELINOM
U PRISUSTVU ODABRANIH OKSIDANASA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mr Miroslav Sokić, dipl. ing. met.

**MEHANIZAM LUŽENJA POLIMETALIČNIH Pb-Zn-Cu
KONCENTRATA SUMPORNOM KISELINOM U PRISUSTVU
ODABRANIH OKSIDANASA**

-doktorska disertacija-

Kandidat:

Mr Miroslav Sokić, dipl. ing. met.

Datum prijave: _____

Datum odbrane: _____

Mentor:

Dr Željko Kamberović, vanredni profesor, TMF Beograd

Članovi Komisije

Dr Dragana Živković, redovni profesor, TF Bor

Dr Slobodan Radosavljević, naučni savetnik, ITNMS Beograd

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	SULFIDNI SISTEMI - FIZIČKO-HEMIJSKE I STRUKTURNE KARAKTERISTIKE	3
2.1.	Fizičko-hemijske karakteristike	3
2.2.	Kristalna struktura	4
2.2.1.	Strukturna klasifikacija	4
2.3.	Binarni sulfidni sistemi	6
2.3.1.	Fizičko-hemijske i strukturne karakteristike sistema Cu-S	7
2.3.1.1.	Najvažnija jedinjenja sistema Cu-S	8
2.3.2.	Fizičko-hemijske i strukturne karakteristike sistema Fe-S	12
2.3.2.1.	Najvažnija jedinjenja sistema Fe-S	13
2.3.3.	Fizičko-hemijske i strukturne karakteristike sistema Zn-S	16
2.3.3.1.	Najvažnija jedinjenja sistema Zn-S	17
2.3.4.	Fizičko-hemijske i strukturne karakteristike sistema Pb-S	19
2.3.4.1.	Najvažnija jedinjenja sistema Pb-S	20
2.4.	Ternarni sulfidni sistem Cu-Fe-S	21
3.	PREGLED DOSADAŠNJIH REZULTATA OKSIDACIONOG LUŽENJA HALKOPIRITA, SFALERITA, GALENITA I PIROTINA	27
3.1.	Luženje feri-sulfatom	28
3.2.	Luženje hlorovodoničnom kiselinom i hloridima	31
3.3.	Luženje sumpornom kiselinom u prisustvu oksidansa	34
3.4.	Luženje azotnom kiselinom i nitratima	38
3.5.	Poboljšanje luženja u kiselim sistemima	41
4.	EKSPERIMENTALNI POSTUPAK	44
4.1.	Materijal	44
4.2.	Radni parametri istraživanja	44
4.3.	Opis aparature	45
4.4.	Način izvođenja eksperimenta	46
4.5.	Metode praćenja rezultata	46
5.	REZULTATI I DISKUSIJA	49
5.1.	Termodinamička analiza procesa luženja u ispitivanim sistemima	49
5.1.1.	Termodinamika hemijskih reakcija	49
5.1.1.1.	Metoda korišćena za proračun Gibsove energije	50
5.1.2.	Termodinamička analiza procesa luženja u sistemu H_2SO_4 - $NaNO_3$ - H_2O	51
5.1.3.	Termodinamička analiza procesa luženja u sistemu H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O	54
5.2.	Konstrukcija dijagrama stabilnosti	55
5.3.	Karakteristike uzoraka sulfidnih mineralnih sirovina	61
5.3.1.	Hemijska analiza	61

5.3.2.	Granulometrijska analiza	61
5.3.3.	XRD analiza	63
5.3.4.	TG i DTA analiza	64
5.3.5.	Optička mikroskopija	70
5.3.6.	SEM/EDX analiza	77
5.4.	Utjecaj radnih parametara luženja halkopiritnog koncentrata na izluženje bakra u sistemu H_2SO_4 - $NaNO_3$ - H_2O	80
5.4.1.	Utjecaj temperature i vremena luženja	80
5.4.2.	Utjecaj veličine čestica koncentrata	81
5.4.3.	Utjecaj brzine mešanja	82
5.4.4.	Utjecaj koncentracije sumporne kiseline	83
5.4.5.	Utjecaj koncentracije natrijum-nitrata	84
5.5.	Karakteristike čvrstih ostataka luženja halkopiritnog koncentrata u sistemu H_2SO_4 - $NaNO_3$ - H_2O	86
5.5.1.	Hemijska analiza	86
5.5.2.	XRD analiza	87
5.5.3.	TG i DTA analiza	88
5.5.4.	Optička mikroskopija	89
5.5.5.	SEM/EDX analiza,	93
5.6.	Kinetika heterogenih reakcija procesa luženja	95
5.6.1.	Kinetički modeli za proučavanje mehanizma procesa luženja	96
5.7.	Kinetička analiza procesa luženja halkopirita u sistemu H_2SO_4 - $NaNO_3$ - H_2O	99
5.8.	Utjecaj radnih parametara luženja halkopiritnog koncentrata na izluženje bakra u sistemu H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O	105
5.8.1.	Utjecaj temperature i vremena luženja	105
5.8.2.	Utjecaj veličine čestica koncentrata	106
5.8.3.	Utjecaj brzine mešanja	107
5.8.4.	Utjecaj koncentracije vodonik-peroksida	108
5.9.	Karakteristike čvrstih ostataka luženja halkopiritnog koncentrata u sistemu H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O	109
5.9.1.	Hemijska analiza	109
5.9.2.	XRD analiza	110
5.9.3.	TG i DTA analiza	111
5.9.4.	Optička mikroskopija	111
5.10.	Kinetička analiza procesa luženja halkopirita u sistemu H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O	115
5.11.	Utjecaj temperature i vremena luženja polimetaličnog koncentrata na izluženje bakra, cinka i železa u sistemu H_2SO_4 - $NaNO_3$ - H_2O	117
5.11.1.	Utjecaj temperature i vremena luženja na izluženje bakra	118
5.11.2.	Utjecaj temperature i vremena luženja na izluženje cinka	119
5.11.3.	Utjecaj temperature i vremena luženja na izluženje železa	120

5.12.	Karakteristike čvrstih ostataka luženja polimetaličnog koncentrata u sistemu H_2SO_4 - $NaNO_3$ - H_2O	120
5.12.1.	Hemijska analiza	121
5.12.2.	XRD analiza	121
5.12.3.	TG i DTA analiza	123
5.12.4.	Optička mikroskopija	124
5.12.5.	SEM/EDX analiza	128
5.13.	Uticaj temperature i vremena luženja polimetaličnog koncentrata na izluženje bakra, cinka i železa u sistemu H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O	133
5.13.1.	Uticaj temperature i vremena luženja na izluženje bakra	133
5.13.2.	Uticaj temperature i vremena luženja na izluženje cinka	134
5.13.3.	Uticaj temperature i vremena luženja na izluženje železa	135
5.14.1.	Karakteristike čvrstih ostataka luženja polimetaličnog koncentrata u sistemu H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O	136
5.14.1.	Hemijska analiza	136
5.14.2.	XRD analiza	137
5.14.3.	TG i DTA analiza	138
5.14.4.	Optička mikroskopija	139
6.	ZAKLJUČAK	142
	LITERATURA	146

Doktorska disertacija urađena je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, u laboratorijama Odseku za metalurgiju.

Instrumentalna karakterizacija polaznih sirovina i produkata luženja urađena je u Laboratorijama za mineralošku, hemijsku i fizičko-hemijsku karakterizaciju ITNMS-a, Laboratoriji za skenirajuću elektronsku mikroskopiju Biološkog fakulteta u Novom Sadu, Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu i Institutu za nuklearne nauke Vinča. Poštovanim kolegama iz pomenutih institucija zahvaljujem se na stručnoj pomoći i zalaganju.

Zahvaljujem se prof. dr Željku Kamberoviću, prof. dr Dragani Živković i prof. dr Slobodanu Radosavljeviću za stručnu pomoć, diskusije i savete tokom izrade disertacije.

Posebnu zahvalnost i poštovanje za stručnu pomoć i nesebičnu podršku dugujem prof. dr Iliji Iliću. Takođe se zahvaljujem saradnicima Odseka za metalurgiju i svim ostalim saradnicima ITNMS-a za pomoć i razumevanje.

Na kraju pominjem porodicu kojoj dugujem zahvalnost za inspiraciju, podršku i razumevanje.

IZVOD

Iscrpljivanje bogatih i pojava nestandardnih rudnih rezervi sulfidnih mineralnih sirovina nalaže potrebu za pronalaženje odgovarajućih mogućnosti prerade do danas nedovoljno iskorišćenih resursa i njihovu eksploataciju. Jedan deo ovih ruda predstavljaju polimetalične rude i kolektivni koncentracije iz kojih često nije moguće konvencionalnim postupcima prerade valorizovati obojene metale sa zadovoljavajućim stepenom iskorišćenja. Izučavanje postupaka za valorizovanje obojenih metala iz ovakvih sirovina vezano je za poznavanje oblika pojavljivanja obojenih metala u sulfidnim sirovinama, strukturno-morfoloških osobina minerala nosioca i fizičko-hemijskih mogućnosti za procesno tretiranje u cilju dobijanja metala uz zadovoljavajuće iskorišćenje.

Nakon detaljnog uvida u procesne mogućnosti prerade ovakvih ruda i koncentrata, za analizu mogućnosti primene odabran je postupak luženja sulfidnih koncentrata rastvorom sumporne kiseline u prisustvu oksidansa pri normalnom pritisku. Za ispitivanja su korišćena dva polimetalična koncentrata: u prvom je bakar bio zastupljeniji u odnosu na cink i olovo (halkopiritni koncentrat), dok su u drugom sva tri minerala bila ravnomerno zastupljena (polimetalični koncentrat). Na osnovu literaturnih podataka izvršen je izbor oksidansa i tokom eksperimentalnih istraživanja dokazano da je primena natrijum(I)-nitrata i vodonik-peroksida opravdana i adekvatna kod luženja polimetaličnih koncentrata sa različitim sadržajem halkopirita u rastvorima sumporne kiseline pri standardnom pritisku.

Termodinamička analiza procesa luženja je obuhvatila proračun promene Gibsove energije hemijskih reakcija luženja i konstrukciju E-pH dijagrama stabilnosti bakra, cinka, olova i železa u ispitivanim sistemima.

Ispitivanjem uticaja kinetičkih parametara procesa (temperature, vreme, granulometrijski sastav, brzina mešanja, koncentracija H_2SO_4 , koncentracija $NaNO_3$ (H_2O_2)) halkopiritnog koncentrata na izluženje bakra određeni su optimalni parametri procesa luženja u sistemima H_2SO_4 - $NaNO_3$ - H_2O i H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O . Dobijeni rezultati su iskorišćeni za određivanje kinetičkih zakonitosti, energija aktivacije i mehanizma odvijanja procesa.

Ispitivanje uticaja temperature i vremena luženja polimetaličnog koncentrata na izluženje bakra, cinka i železa, poslužilo je za analizu uticaja sastava polimetaličnih sirovina na luženje bakra pri istim uslovima i ocenu stabilnosti sulfidnih minerala prisutnih u koncentratu.

Proučavanjem mikrostrukture, strukturno-teksturnih i morfoloških karakteristika sulfidnih koncentrata i čvrstih ostataka nakon luženja doneti su pouzdani zaključci o uslovima i mogućnostima luženja bakra, cinka i železa, osnovnim hemijskim reakcijama i mehanizmu procesa luženja.

LEACHING MECHANISM OF POLYMETALLIC Pb-Zn-Cu CONCENTRATES USING SULPHURIC ACID IN THE PRESENCE OF SELECTED OXIDANT

ABSTRACT

Depletion of reach ore deposits of sulphide mineral raw materials as well as occurrence of nonstandard ore reserves indicated the necessity to investigate the treatment possibilities of resources that were inadequately exploited up-to –date. Polymetallic ores and bulk concentrates out of which is hard or impossible to valorize non-ferrous metals with satisfying recovery degree, using conventional treatment procedures, present a part of such ores. Non-ferrous metals valorization procedures investigation is associated with knowledge about the form of appearance of non-ferrous metals in sulphide raw materials, structural and morphological properties of the bearing mineral and physico-chemical possibilities of treatment process for the sake of metal obtaining with satisfying recovery degree.

For analysis of application possibilities, after detailed insight into treatment process possibilities of such ores and ore concentrates, the leaching procedure of sulphide concentrates with sulphuric acid solution in the presence of oxidant, at standard pressure, was chosen. Two polymetallic concentrates are used for investigations: the first with higher copper content comparing to zinc and lead content chalcopyrite concentrate), and the second with even content of each of the three minerals (polymetallic concentrate). The oxidant was chosen based on literature data, and during experimental investigations it is proven that the application of sodium (I)-nitrate and hydrogen- peroxide was reasonable and adequate for polymetallic concentrates with different chalcopyrite content leaching in the sulphuric acid solutions, at standard pressure.

Thermodynamic analysis of leaching process encompassed the calculation of the Gibbs energy changes for chemical reactions of leaching, as well as E-pH diagrams construction for stability of copper, zinc, lead and iron at investigated systems.

Optimal parameters of leaching process in the following systems: H_2SO_4 - $NaNO_3$ - H_2O i H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O , are determined through examination the kinetic parameters (temperature, time, grain size distribution, agitation speed, sulphuric acid concentration, sodium (I)-nitrate and/or hydrogen-peroxide concentration) influence on the copper recovery degree during chalcopyrite concentrate leaching. Obtained results are used for determination the kinetic principles, activation energies and process mechanisms.

Investigation the temperature and leaching time of polymetallic concentrate influence on copper, zinc and iron recovery degree, was used for analysis of polymetallic raw materials composition influence on the copper leaching at the same conditions, and for estimation the stability of the sulphide minerals assembled in concentrate.

Microstructure, structure-textural and morphological characteristics examination of sulphide concentrates and leaching solid residues, contributed the reliable conclusions providing, concerning the conditions and possibilities of copper, zinc and iron leaching, fundamental chemical reactions and leaching process mechanism.

1. UVOD

Rezerve bogatih ruda, iz kojih je tehnološki moguće i ekonomski opravdano dobijanje obojenih, retkih i plemenitih metala postojećim široko zastupljenim, uglavnom pirometalurškim postupcima, iz godine u godinu su sve manje. Istovremeno, intenzivan razvoj tehnike u svetu uslovljava veću potrošnju metala, što kao posledicu ima višestruk porast cene metala poslednjih godina.

Proučavanje tehnoloških postupaka za korišćenje novih nestandardnih sirovina sa niskim sadržajem metala i pronalaženja mogućnosti njihove prerade, uz poštovanje rigoroznih ekoloških propisa, ubraja se u aktuelne probleme ekstraktivne metalurgije razvijenih zemalja. Jedan deo ovih ruda predstavljaju polimetalne rude iz kojih često nije moguće, postupcima pripreme mineralnih sirovina, dobiti selektivne koncentrate zadovoljavajućeg sastava za dalju metaluršku preradu. Razlog za to je prisustvo većeg broja korisnih minerala sitnozrne strukture u rudi i njihovih kompleksnih međusobnih odnosa i bliskih fizičko-hemijskih osobina. Takođe, korisni minerali su u asocijacijama sa mineralima jalovine na razne načine. Tipičan primer ovakvih sirovina su sulfidne rude bakra u čiji sastav ulaze sulfidi teških metala (Fe, Zn, Pb, Ni), plemenitih metala (Ag, Au, Pt) i minerali jalovine (CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃). Zbog činjenice da su oksidne rude bakra iscrpljene i ima ih veoma malo, obično u vidu gornjih slojeva sulfidnih ruda, danas se preko 90% svetske proizvodnje bakra bazira na preradi sulfidnih ruda.

Noviji pirometalurški postupci koji se koriste za proizvodnju obojenih metala odlikuju se složenim tehnološkim postupcima i primenjuju se samo za relativno bogate rude, odnosno koncentrate. Za preradu siromašnih ruda ili koncentrata ovi postupci su sa tehnološkog aspekta neprihvatljivi. Zbog toga se u svetu poslednjih godina sve više radi na istraživanju i razvoju novih hidrometalurških postupaka koji su selektivniji od klasičnih i koji bi omogućili uspešnu metaluršku preradu ovakvih sirovina.

Postoje osnovane tvrdnje da će hidrometalurške metode za preradu mineralnih sirovina i dobijanje tržišnih proizvoda, koje uključuju procese i operacije u vodenim rastvorima, dobiti znatno veću zastupljenost u budućnosti, posebno kroz zadovoljavanje strogih zahteva za očuvanje životne sredine. Hidrometalurški postupci prerade sulfidnih sirovina karakteristični su po minimalnom stepenu zagađenja atmosfere gasovitim i čvrstim efluentima. Čvrsti otpadi hidrometalurških postupaka, prema podacima i iskustvima kompanija koje ih primenjuju, zadovoljavaju stroge zakonske norme i ne utiču na zagađenje okoline.

Bakar je prvi metal koji je izdvojen u industrijskim razmerama iz vodenih rastvora, a postoje podaci da je proces korišćen još u XV veku, pri čemu je bakar iz rastvora dobijan cementacijom sa železom. Danas hidrometalurške metode čine osnovu pri dobijanju aluminijuma, magnezijuma, cinka i zlata, a isto tako i pri dobijanju oksida urana, vanadjuma i dr.

Hidrometalurški postupci su po svojoj prirodi kompleksniji od drugih konvencionalnih metoda i omogućavaju potpunije korišćenje mineralnih sirovina. Kompletan proces, koji obuhvata hidrometalurško tretiranje sirovine, omogućava preradu ruda i koncentrata koji su po sastavu veoma složeni.

Osnovne operacije i procesi koji skupa sačinjavaju hidrometalurški postupak su luženje, obogaćivanje i prečišćavanje rastvora i izdvajanje metala iz rastvora.

Proces luženja metala iz njihovih ruda i koncentrata bazira se na njihovom prevođenju u vodeni rastvor odgovarajućim reagensima za luženje. Kao reagensi za luženje koriste se rastvori soli, kiseline, baze i različita oksidaciona sredstva u različitim kombinacijama. Izbor reagensa za luženje zavisi od polazne rude i koncentrata, tj.

oblasti stabilnosti jona značajnih za proces luženja u izabranom sistemu. Najvažniji kriterijumi pri izboru reagensa su cena, selektivnost, rastvorljivost, agresivnost prema opremi, mogućnost regeneracije i dr.

Prilikom luženja sulfidnih minerala rastvor za luženje mora sadržati oksidaciono sredstvo za oksidaciju sulfidnog sumpora.

Sumporna kiselina je najvažniji i najzastupljeniji reagens za luženje. Jeftina je i primenljiva za mnoge minerale. Zbog stabilnosti sulfidnih minerala, pri luženju sumpornom kiselinom neophodno je prisustvo oksidansa. Kao oksidansi najčešće se koriste kiseonik, Fe(III) - (feri) jedinjenja ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3), nitrati (HNO_3 , NaNO_3), dihidromati ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), MnO_2 , H_2O_2 i dr.

Imajući u vidu gore navedene činjenice ispitivanja u okviru ove teze obuhvataju detaljno proučavanje mehanizma i kinetike procesa luženja halkopiritnog koncentrata sumpornom kiselinom u prisustvu oksidacionog sredstva (NaNO_3 ili H_2O_2). U tom cilju su detaljno ispitani uticaji kinetičkih parametara procesa luženja u sistemu $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$ i sistemu $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$: temperatura, vreme, granulometrijski sastav koncentrata, brzina mešanja, koncentracija sumporne kiseline i koncentracija natrijum-nitrata, odnosno vodonik-peroksida, i određena je energija aktivacije pojedinih procesa

Nakon toga izvršena su ispitivanja luženja polimetaličnog Cu-Zn-Pb sulfidnog koncentrata istim reagensima za luženje uz istovremeno praćanje luženja sva tri metala i izvršena je uporedna analiza luženja različitih sirovina sa različitim sadržajem halkopirita.

2. OSNOVNE FIZIČKO-HEMIJSKE I STRUKTURNE KARAKTERISTIKE SISTEMA Cu-Fe-S, Zn-S i Pb-S

Sulfidi su složena jedinjenja kako po hemijskom sastavu, tako i po poreklu. Sulfidni minerali su obično istaloženi iz vodenih rastvora u rasednim zonama zemljine kore, locirani blizu velikih magmatskih tela, koja se nazivaju batoliti. Veliki naponi su učinjeni kako bi se razumeli poreklo i osobine sulfida, obzirom da su oni među najtraženijim mineralima koji se koriste za dobijanje mnogih metala potrebnih čoveku.

2.1. Fizičko-hemijske karakteristike

Sulfidi su u osnovi bezkiseonična jedinjenja sumpora i jednog ili više elemenata, u prvom redu metala, a takođe i nemetala koji su elektropozitivniji od sumpora (B, Si, Ge, P, As). U najjednostavnijem obliku, struktura sulfida formira se kroz sferično pakovanje velikih atoma sumpora sa manjim atomima metala u međuprostoru [1]. Hemijska veza između metala i sumpora varira na nivou metalične, jonske i kovalentne veze.

Većina sulfida ima metalični izgled, sa tamnom bojom i metalnim sjajem. Uglavnom su neprovidni, velike gustine i krti, po čemu se lako razlikuju od samorodnih metala.

Sulfidi se mogu podeliti na jednostavna jedinjenja metala sa sumporom i jedinjenja metala sa sumporom i metaloidom (kao što su arsen, antimon i bizmut), poznata kao sulfosoli. Obično se u ovu grupu uvrštavaju i mnogo ređa jedinjenja u kojima je sumpor zamenjen selenom, antimonom ili bizmutom [2].

Sulfidi se mogu posmatrati i kao:

- normalni sulfidi Me_2S tipa, i
- kiseli ili hidrosulfidi $MeHS$ tipa, gde je Me jednovalentni metal.

Osim toga, niz elemenata obrazuje sa sumporom polisulfide Me_2S_x , koji se smatraju solima polisumpornog vodonika H_2S_x . Najveći broj sulfidnih faza obrazuju prelazni metali.

Sulfidi se široko primenjuju u metalurgiji obojenih i retkih metala, poluprovodničkoj tehnici, analitičkoj hemiji, hemijskoj tehnologiji i mašinogradnji. Prema fizičko-hemijskim svojstvima svi sulfidi se mogu svrstati u tri grupe [3]:

- sulfidi neprelaznih metala (alkalni i zemnoalkalni metali, Zn, Mg i Be)
- sulfidi prelaznih metala (retki teško-topivi metali, Cr, Mn, lantanoidi i aktinoidi)
- sulfidi nemetala i metaloida.

Poznato je da su sulfidi široko rasprostranjeni u prirodi i da čine osnovu većine minerala. Lako se oksidišu pri zagrevanju na vazduhu. Oksidaciono prženje predstavlja jedan od stadijuma pirometalurške prerade sulfidnog koncentrata.

U savremenoj metalurgiji obojenih metala sulfidne rude i koncentрати predstavljaju glavnu sirovinsku bazu za dobijanje većeg broja metala. Osim toga, sulfidi pojedinih metala ulaze u sastav mnogobrojnih minerala i ruda. Iz tih razloga procesi sa učešćem sulfida i metala, sulfida i oksida, sulfida i drugih metalnih i nemetalnih jedinjenja, metalurških šljaka i drugim rečima reakcije između sumpora i drugih sistema u čvrstom, tečnom i gasovitom stanju imaju ogroman značaj u procesima dobijanja metala [4].

Proučavanje fizičko-hemijskih karakteristika trojnog sistema Cu-Fe-S urađeno je proučavanjem karakteristika dvojnih sulfidnih sistema Cu-S i Fe-S, kao i karakterističnih jedinjenja iz sistema Cu-Fe-S.

2.2. Kristalna struktura

Sulfidni minerali kristališu sa različitim tipovima rešetki. To dolazi otuda što kod sulfida veza elemenata i sumpora može biti ili potpuno kovalentna ili potpuno jonska, a takođe mogu biti i prelazni tipovi veze. Razumljivo je, ako je veza potpuno jonska, onda će rešetka nastati po pravilima slaganja kuglica pod delovanjem elektrostatičkih sila i joni će se razmestiti kako im veličina njihovih radijusa dopušta. U slučaju da između sumpora i elementa postoji kovalentna veza, atomi u rešetki biće okruženi sa tolikim brojem atoma, kolika je i njihova hemijska valenca i rešetka će biti valentna [5]. Gotovo svi sulfidni sistemi predstavljaju kristalna čvrsta tela. Kristalno stanje karakteriše pravilan geometrijski oblik i određena temperatura prelaza iz tečnog u čvrsto stanje i obrnuto. Kod složenih kristalnih struktura često je uočljiva njihova veza sa prostim strukturama, tako da se složene strukture mogu posmatrati kao izvedene proste strukture nastale posredstvom različitih supstitucija, oduzimanjem ili dodavanjem atoma ili putem deformacija. Posebnu klasu složenih izvedenih struktura čini superstruktura, pri čemu je glavna razlika od proste strukture veća elementarna ćelija. Wuench [6] je predložio četiri mehanizma pomoću kojih se mogu obrazovati izvedene strukture:

1. Zamena, npr. struktura halkopirita se izvodi iz strukture sfalerita zamenom cinka sa bakrom i železom,
2. Pomoću defekta, na primer, struktura Fe_7S_8 (monoklinični pirotin) se izvodi iz strukture FeS – strukturni tip NiAs,
3. Ugrađivanje atoma u nepopunjene položaje, na primer, Struktura $Cu_9Fe_8S_{16}$ je izvedena iz strukture halkopirita kao rezultat ugrađivanja atoma,
4. Deformacija, npr. struktura troilita se izvodi iz strukture visokotemperaturnog FeS (strukturni tip NiAs).

2.2.1. Strukturna klasifikacija

Po terminologiji Ross-a [7] postoje sledeće strukture:

1. Prosta stuktura – sadrži jedan metal,
2. Složena struktura – sadrži više od jednog metala,
3. Defektna struktura – sadrži višak ili deficit metala ili sumpora,
4. Deformisana struktura – struktura izgrađena kao osnovni tip sa razlikom u dužini veze i uglovima.

U tabeli 2.1 prikazana je strukturna klasifikacija sulfida po terminologiji Ross-a.

Tabela 2.1. Strukturna klasifikacija sulfide po terminologiji Ross-a [7]

Odnos M:S	Kubno gusto pakovanje	Heksagonalno gusto pakovanje	Mešovita grupa
M_2S	Tip antifuorita Prosti (argentit Ag_2S) Defektni (digenit $Cu_{1.8}S$) Složeni izvedeni (α -štrosmajerit $CuAgS$) Složeni defektni izvedeni (bornit Cu_5FeS_4)	Halkozin Cu_2S Lančana struktura (pirargirit Ag_3SbS_3)	
MS	Tip galenita Prosti (galenit PbS) Deformisani (cinabarit) Složeni daformisani Izvedeni (tilit $PbSnS_2$) Tip sfalerita Prosti (sfalerit β - ZnS) Složeni izvedeni (halkopirit $CuFeS_2$) Tip kuperita (kuperit PtS)	Tip vurcita Prosti (vurcit α - ZnS) Složeni izvedeni (stanin Cu_3FeSnS_4) Tip nikelina Prosti (nikelin $NiAs$) Defektni (pirotin $Fe_{1-x}S$) Izvedeni (smajtit Fe_3S_4)	Tip kovelina (kovelin CuS)
M_3S_4	Tip spinela Prosti (lineit Co_3S_4) Složeni izvedeni (pentlandit $(NiFe)_9S_8$)	Lančana struktura (galenobizmutit $PbBi_2S_4$)	
M_2S_3	Tip tetradimita Prosti (tetradimit Bi_2Te_2S) Složeni izvedeni (kobaltin $CoAsS$)	Lančana struktura Prosti (antimonit Sb_2S_3)	(auripigment As_2S_3)
MS_2	Tip pirit Prosti (pirit FeS_2) Složeni izvedeni (kobaltin $CoAsS$)	Slojevita struktura Tip $Cd(OH)_2$ (melonit $NiTe_2$) Tip molibdenita (molibdenit MoS_2)	Tip markasita Prosti (markasit) Složeni izvedeni (arsenopirit $FeAsS$)

A.S. Poverenh [8] je uveo kristalohemijsku klasifikaciju minerala koja uključuje detaljnu sistematiku sulfida. U osnovi ove klasifikacije ne leži pakovanje atoma sumpora, već "strukturna slika" ili način sjedinjavanja atoma i poliedara grupe. Izdvaja se pet osnovnih modela: koordinacioni, rešetkast, prstenast, lančani i slojeviti (tabela 2.2).

Tabela 2.2. Šema klasifikacije sulfida po Poverenh-u [8]

Podklasa	Odeljak
Koordinacioni	Prosti Na primer, grupa troilita FeS, grupa galenita PbS.
	Složeni Na primer, grupa polidimita* (Co, Ni) (Co, Ni) ₂ S ₄ , grupa pentlandita (Fe, Ni) ₉ S ₈ , grupa bornita Cu ₅ FeS ₄ .
Rešetkast	Prosti Na primer, grupa argentita Ag ₂ S.
	Složeni Na primer, grupa tetraedrita Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃ , grupa realgara As ₂ S ₄ ,
Prstenast	grupa pirita-markasita FeS ₂ , grupa kobaltina - arsenopirita CoAsS – FeAsS.
Lančani	Prosti Na primer, grupa antimonita Sb ₂ S ₃ , grupa milerita NiS.
	Složeni Na primer, grupa bertierita FeSb ₂ S ₄ , grupa lautita CuAsS.
Slojeviti	Prosti Na primer, grupa molibdenita MoS ₂ ,
	Složeni Na primer, grupa kovelina Cu ₂ CuS ₂ S.

*Uključujući sve minerale iz grupa tiospinela.

2.3. Binarni sulfidni sistemi

Binarni sulfidni sistemi su relativno dobro izučeni. Veliki deo sulfida u prirodi se sreće u polimineralnim asocijacijama, tako da, iako sulfidnu fazu možemo posmatrati kao jednokomponentni sistem, više informacija se može dobiti pri izučavanju sa drugim fazama u binarnim, trojnim i višefaznim sistemima. Mnogi sulfidi (npr. sfalerit, pirotin, pentlandit) imaju promenljiv sastav koji se može proučavati samo kao sistem iz dve ili više komponenti.

2.3.1. Fizičko-hemijske i strukturne karakteristike sistema Cu-S

Ukupan sadržaj bakra u zemljinoj kori iznosi oko 0,01%. Atomska masa mu je 63,54, atomski broj 29 a valenca +1 i +2 [9]. Pri normalnim uslovima, stabilnija su jedinjenja dvovalentnog bakra. U prirodi se najčešće sreće u obliku sulfida, zatim sulfosoli, a mnogo manje u obliku bazičnih karbonata, oksida i samorodnog bakra. Od poznatih 240 minerala bakra, industrijski značaj ima svega 10-15. U tabeli 2.3. prikazani su najvažniji sulfidni i oksidni minerali bakra [10].

Tabela 2.3. Najvažniji minerali bakra

Naziv minerala	Hemijska formula	Sadržaj bakra (%)
Kovelin	CuS	66,5
Halkozin	Cu ₂ S	79,9
Halkopirit	CuFeS ₂	34,6
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	63,3
Kubanit	CuFe ₂ S ₃	23,5
Enargit	Cu ₃ AsS ₄	48,4
Famatinit	Cu ₃ SbS ₄	43,3
Tetraedrit	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	45,8
Tenantit	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	51,6
Malahit	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	57,4
Azurit	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	55,1
Kuprit	Cu ₂ O	88,8
Tenorit	CuO	79,9
Halkantit	CuSO ₄ ·5H ₂ O	25,5
Hrizokola	CuSiO ₃ ·2H ₂ O	36,2

Najbogatija rudna ležišta bakra nalaze se na američkom kopnu: u državama Montani i Arizoni (Severna Amerika) i Čileu (Južna Amerika). Bogatih ležišta ima i u Katangi (Kongo). Glavna nalazišta bakra u Evropi su u Španiji (Rio Tinto), Portugaliji i kod nas (Bor, Majdanpek). U ZND nalazišta bakra su u Kazahstanu i na Uralu.

Bakar je težak obojeni metal, crvene boje, metalne sjajnosti, gustine 8,92g/cm³; tačka topljenja je 1080°C, tačka ključanja 2600°C. Posle srebra, najbolji je provodnik toplote i elektriciteta. Bakar je tvrd, žilav i istegljiv, tako da se može izvući u veoma tanke niti. Na vazduhu se vremenom prevlači tankim slojem baznog karbonata zelenožute boje (što zapravo predstavlja malahit) koji ga štiti od daljeg razlaganja. Zagrevanjem na vazduhu oksiduje se u Cu(I)-oksid, a zatim u Cu(II)-oksid [11].

Bakar je veoma zanimljiv u biološkom pogledu – deluje katalitički na oksidacione procese u ćelijama, te je redovni sastojak biljaka i nekih životinja. Soli bakra u malim količinama ne škode čoveku, ali u većem mogu da izazovu trovanje, dok nedostatak bakra u organizmu čoveka dovodi do anemije.

S obzirom da su jako otrovna na niže organizme, jedinjenja bakra se koriste kao fungicidno sredstvo. Glavni potrošači bakra su u oblasti elektrotehnike i metalurgije. Prvi upotrebljavaju bakar za izradu električnih provodnika, a drugi za izradu legura. Koristi se i u metaloprerađivačkoj industriji, a jedinjenja bakra u industriji mineralnih boja, industriji stakla i dr.

Svi postupci koji se danas primenjuju za proizvodnju bakra svrstavaju se u dve osnovne grupe: pirometalurški, kojima se prerađuju sve količine sulfidnih koncentrata i bogatih ruda bakra i hidrometalurški postupci pomoću kojih se dobija bakar iz oksidnih i

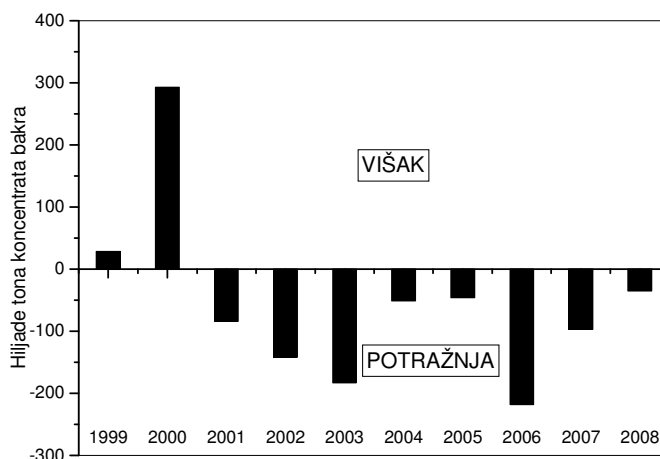
oksidno-sulfidnih ruda. Pirometalurškim postupcima se danas u svetu dobija oko 80%, a hidrometalurškim oko 20% bakra iz primarnih sirovina (porastu učešća hidrometalurške proizvodnje sa 10 na 20% poslednjih nekoliko godina najviše je doprineo razvoj procesa luženja na gomilama-solvent ekstrakcija-elektrolitičko dobijanje, odnosno njegova uspešna implementacija na krupnim i relativno bogatim nalazištima oksidnih ruda u SAD, Čileu i Kanadi [12].

U tabeli 2.4. prikazana je proizvodnja i potrošnja bakra u svetu za period 1990-2007. godina [13]. Iz tabele se može uočiti kontinuiran rast proizvodnje i potrošnje, s tim što odnos proizvodnje i potrošnje nije konstantan i kao takav utiče na cenu bakra na tržištu.

Tabela 2.4. Proizvodnja i potrošnja bakra u svetu od 1990-2007 (t) [13]

Proizvodnja							
	1990	1995	2000	2002	2004	2006	2007
Rudarska	8957100	10034400	13180100	13555000	14593800	14982900	15450500
Topionička	8305500	8738100	11965800	12273200	12889700	13944800	14347700
Rafinacijska	10813300	11532600	14810300	15576000	15927600	17292100	18025100
Potrošnja	10760800	11803500	15223200	15103000	16829700	17053000	18047800

Rezultati odnosa ponude i potražnje, kao i prognoza za period do 2008. godine [14], (izražena u hiljadama tona bakra u koncentratu) data je na slici 2.1.



Slika 2.1. Odnos ponude i potražnje koncentrata bakra [14]

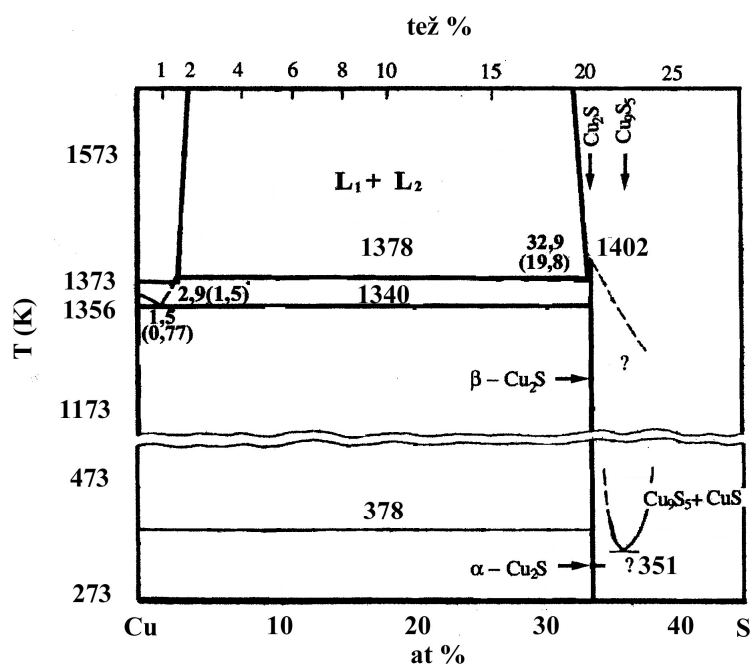
2.3.1.1. Najvažnija jedinjenja sistema Cu-S

S obzirom da se bakar u prirodi javlja uglavnom u obliku jedinjenja sa sumporom, u sistemu Cu-S najpoznatiji su sledeći sulfidi bakra:

- halkozin, Cu_2S ,
- đurleit, $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$,
- digenit, Cu_9S_5
- anilit, Cu_7S_4 ,
- kovelin, CuS i
- disulfid, CuS_2 .

Na slici 2.2. prikazan je dijagram stanja sistema Cu-S [15].

Kristalohemijska svojstva sulfida bakra navedena su u tabeli 2.5.



Slika 2.2. Dijagram stanja sistema Cu-S [15]

Tabela 2.5. Kristalohemijska svojstva sulfida bakra [3]

Sulfid	Kristalna struktura	Parametar rešetke, 10^{-10}m			Gustina, kg/m^3
		a	b	c	
Cu_2S	Rombična	11,90	27,28	13,41	5783-5785
Cu_2S	Heksagonalna	3,89	-	6,68	-
		3,95	-	6,75	-
$\text{Cu}_{1,97}\text{S}$	Romboedarska	26,92	15,71	13,56	Rendg. 5,81 Piknom. 5,47
Cu_9S_5	Kubna	5,57	-	-	-
CuS	Heksagonalna	3,75	-	16,23	4,68
CuS_2	Kubna	5,80	-	-	Rendg. 4,14 Piknom. 4,24

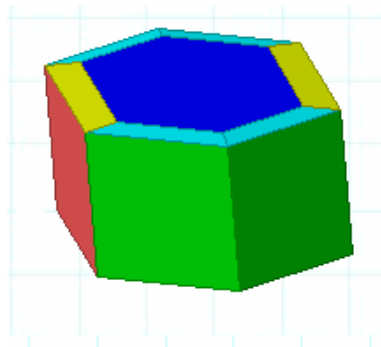
Halkozin (Cu_2S)

Halkozin (Cu_2S) je kristalno jedinjenje olovno – sive boje sa plavom nijansom; prema podacima različitih autora, njegova temperatura topljenja kreće se u granicama $1358 \div 1408\text{K}$ [16]. Sintetički Cu_2S može se dobiti topljenjem smeše odgovarajućih količina bakra i sumpora u evakuiranoj zatvorenoj cevi, a takođe i pri zagrevanju, u vakuumu sulfida dvovalentnog bakra, CuS [17]. Takođe, postoji postupak dobijanja Cu_2S iz rastvora.

Halkozin se javlja u više modifikacija. Niskotemperaturna modifikacija, stabilna do $376,5\text{K}$, je rombičnopiramidalna, sa dimenzijama elementarne ćelije (nm) $a_0 = 1,192$, $b_0 = 2,733$ i $c_0 = 1,344$. Visokotemperaturna modifikacija (iznad $376,5\text{K}$) je

heksagonalna. Najčešće se nalaze paramorfoze rombske modifikacije, nastale pri hlađenju iz heksagonalne modifikacije.

Izgled elementarne ćelije halkozina prikazan je na slici 2.3.



Slika 2.3. Elementarna ćelija halkozina [18]

CuS se pri zagrevanju razlaže na Cu₂S, po reakciji 2.1:



Zbog visokog sadržaja bakra (prema formuli 79,86 %), naziv ovom mineralu dao je Beudant, 1832. godine (grčki „ HALKÓS” – BAKAR). Često se upotrebljava i naziv „bakarni sjajnik”. Lom je ljušturast. U izvesnoj meri se može rezati. Na mestu ogreba je sjajan, i po tome se razlikuje od tetraedrita. Tvrdoca halkozina je 2,5 ÷ 3,0 gustina iznosi 5,5 ÷ 5,8, metalnog je sjaja i neproziran. Dobar je provodnik elektriciteta. Najčešće se nalazi jedar, uprskan, ili se pojavljuje u vidu prevlaka (veoma tankih) na površini drugih minerala.

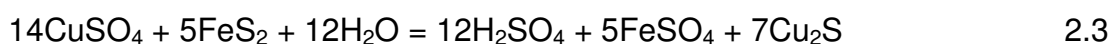
Rastvara se u kiselinama, najlakše u HNO₃, uz izdvajanje sumpora.

Rombični halkozin nastaje pri procesima na temperaturama ispod 376,5 K. U cementacionoj zoni nastaje zajedno sa kovelinom iz bornita [19]:



izgrađujući na taj način zone sekundarnog sulfidnog obogaćenja.

U takvoj zoni može nastati i na račun pirita:



U takvim slučajevima govori se o halkonizaciji. U zoni oksidacije i u sedimentnim stenama, iz halkozina može nastati elementarni bakar:



Poznate su pseudomorfoze halkozina po bornitu, halkopiritu, galenitu, mileritu, piritu i enargitu.

U sedimentnim stenama, u kojima ima biljnih ostataka, halkozin impregnira organsku supstancu, npr. drvo, tako savršeno da ostaju sačuvani najsitniji detalji u njegovoj građi.

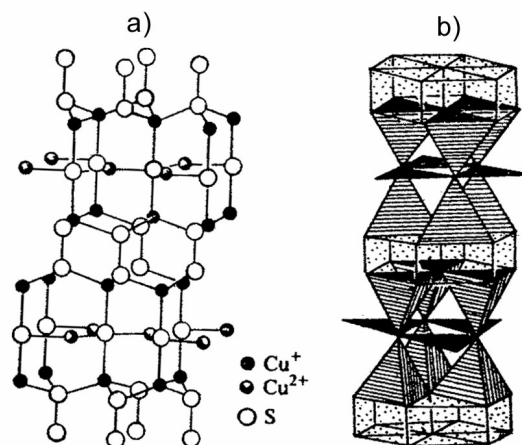
Kao konačni produkti transformacije trošenja halkozina opažaju se, kao i kod ostalih bakarnih minerala, malahit i azurit.

Ležišta sa halkozinom ima u zapadnom delu Severne Amerike, Meksiku, Aljasci, jugozapadnoj Africi. U Srbiji se nalazi izmešan u znatnijoj količini sa bornitom i piritom u Boru, ima ga u Krivelju, Markovom kamenu, Metovnici i Majdanpeku.

Kovelin (CuS)

Naziv kovelin je predložio Beudant po napuljskom mineralogu Nikoli Koveliju, koji ga je 1827. godine našao u krateru Vezuva; njegov postanak na tom mestu objasnio je delovanjem vodonik sulfida na CuCl_2 u parama iz kratera [10].

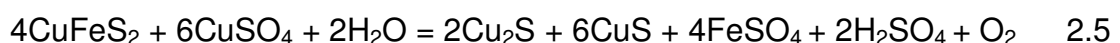
Kovelin kristališe heksagonalno holoedrijski. Struktura kovelina je slojevita (slika 2.4.).



Slika 2.4. Kristalna struktura kovelina [20]: a) koordinacija jona, b) sjedinjavanje poliedara

Najčešće se nalazi u sitnozrnim masama, u korama i skramama, a može biti i praškast. Boje je indigoplave ili nešto tamnije, tvrdoće 1,5 do 2,0 a sjajnosti polumetalne do voštane. Izgled minerala kovelina predstavljen je na slici 2.20. Formuli kovelina odgovara 66,48 % Cu i 33,52 % sumpora. Od primesa utvrđeni su železo, selen, srebro i olovo. Rastvara se u vreloj azotnoj kiselini uz izlučivanje sumpora.

Kovelin se formira na različite načine. Najviše se zapaža u zonama oksidacije i obogaćenja mnogih bakronosnih rudišta. Skoro svaka ruda bakra, kada je u raspadanju, sadrži po nešto kovelina. Najveće količine ovog minerala stvaraju se međutim na granici oksidacione i cementacione zone. Često se nalazi u cementacionoj zoni bakarnih nalazišta kao sekundarna tvorevina. Nastaje delovanjem CuSO_4 rastvora na halkopirit, sfalerit ili galenit. U toj zoni je naročito karakteristična zajednica kovelina sa halkozinom pri čemu se postanak oba minerala iz halkopirita može objasniti sledećom reakcijom [19]:



U zoni oksidacije kovelin nastaje iz halkozina:



pa se tu često nalaze zajedno.

Kovelin hidrotermalnog porekla se nalazi retko, i to u malim količinama, npr. u Montani (SAD), Južnoj Africi i Boru. U našoj zemlji kovelina, osim u Boru, ima u Krivelju i Majdanpeku.

Digenit (Cu₉S₅)

Digenit je važan mineral bakra, iako nije puno poznat. Razlog za to je što on ne formira izražene kristale, nema naglašenu boju i lako ga je pomešati sa drugim mineralima. Po hemijskom sastavu je bakar (I)-sulfid (nestehiometrijsko jedinjenje) sa 78,11% Cu [10]. Kristališe u heksagonalnoj, pseudokubičnoj simetriji. Često urasta u druge kristale bakra, nekada kao pseudokubični kristal dužine do 3 cm [21].

Ima olovnosivu biju, tamnosiv ogreb, metalni sjaj i neprovidan je. Cepljivost mu je nesavršena, krt je i ima školjkast prelom. Tvrdoća je 2,5-3,0, a specifična težina 5,6 g/cm³. Često se nalazi kao pratioc pirita, halkozina, bornita i halkopirita. U znatnoj meri ga ima u Švedskoj, Australiji, Jugozapadnoj Africi, u nekoliko rudnika u Arizoni, Montani i na Aljasci [22].

Đurleit (Cu_{1,97}S)

Đurleit je dobio ime po Švedskom naučniku Djurleu (S. Djurle), koji je proučavao sistem Cu₂S i odredio da jedna niskotemperaturna modifikacija odgovara jedinjenju Cu_{1,97}S. Đurleit ima vrlo slične fizičko-hemijske osobine sa halkozinom. Geneza im je, takođe, vrlo bliska ili identična, pa ih zato u prirodi često nalazimo zajedno [10]. Kod nas je 1979. godine otkriven u Boru, gde se javlja kao samostalna mineralna materija ili u asocijaciji sa halkozinom.

Anilit (Cu₇S₄)

Anilit je po hemijskom sastavu bakar(I)-sulfid (nestehiometrijsko jedinjenje), sa 77.73% Cu i 22.27% S. Kristališe rombično. Kristali i kristalni agregati su slični halkozinu [10]. Fizičke osobine i način nastanka su slični kao kod halkozina i digenita. Prvi put je otkriven u Japanu 1968. godine. U Boru je otkriven i proučavan 1979. godine.

Disulfid (CuS₂)

Jedinjenje CuS₂ predstavlja visokotemperaturnu fazu u sistemu Cu-S. Ima strukturu pirita. U ovakvoj strukturi svi atomi sumpora se javljaju kao parovi (joni disulfida). Ipak, obzirom da su joni bakra uglavnom u obliku Cu(I), joni disulfida su uglavnom (S-S)⁻¹ pre nego (S-S)⁻². Drugim rečima, postoji ekstra šupljina kod disulfidnih jona, nasuprot mineralu piritu koji se sastoji od Fe²⁺ jona i (S-S)⁻² jona [23].

2.3.2. Fizičko-hemijske i strukturne karakteristike sistema Fe-S

Železo je tehnički najvažniji metal. Predmeti od železa su nađeni u egipatskim piramidama koje potiču iz 2700. god.p.n.e, dok njegova upotreba u Kini datira od 2500. god.p.n.e.

U prirodi je veoma rasprostranjeno sa 5% zastupljenosti u zemljinoj kori. Javlja se u tri polimorfne modifikacije [10]: α - stabilno do 910°C, γ - stabilno u intervalu 910-1400°C i β - stabilno iznad 1400°C do temperature topljenja. Ima metalni sjaj, tvrdoću 4 i gustinu 7,86g/cm³, topi se na 1535°C, a ključa na 2750°C [24]. Prepoznaje se po kovnosti, magnetnim osobinama i oksidisanim površinama. Na vazduhu nije stabilno i prelazi u okside (Fe₃O₄ i Fe₂O₃) ili hidrokside (FeO·OH).

Železo se u prirodi javlja kao sastavni deo mnogih minerala, a pre svega tzv. feromagnezijskih silikata, oksida, sulfida, sulfosoli i dr [10]. Najvažniji minerali železa su prikazani u tabeli 2.6.

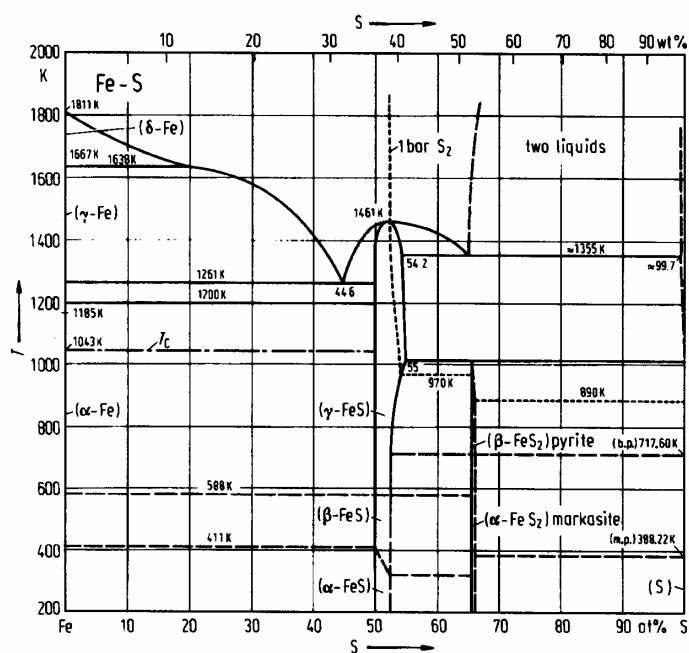
Tabela 2.6. Najvažniji minerali železa [10]

Naziv minerala	Hemijska formula	Sadržaj železa (%)
Hematit	Fe ₂ O ₃	70,0
Magnetit	Fe ₃ O ₄	72,4
Getit	FeO·OH	62,9
Lepidokrokit	FeO·OH	62,9
Siderit	FeCO ₃	48,2
Pirit	FeS ₂	46,6
Markasit	FeS ₂	46,5
Pirotin	Fe _{1-x} S	56,74
Troilit	FeS	63,5
Jarozit	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-
Vivijanit	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	33,5

2.3.2.1. Najvažnija jedinjenja sistema Fe-S

Sulfide železa su proučavali brojni istraživači zbog toga što su oni redovno prisutni u koncentratima obojenih metala (Cu, Ni, Pb, Zn).

Dijagram stanja sistema Fe-S prikazan je na slici 2.5.



Slika 2.5. Dijagram stanja sistema Fe-S [25]

U sistemu Fe-S prisutan je veći broj sulfida od kojih najveću pažnju privlače [10]:

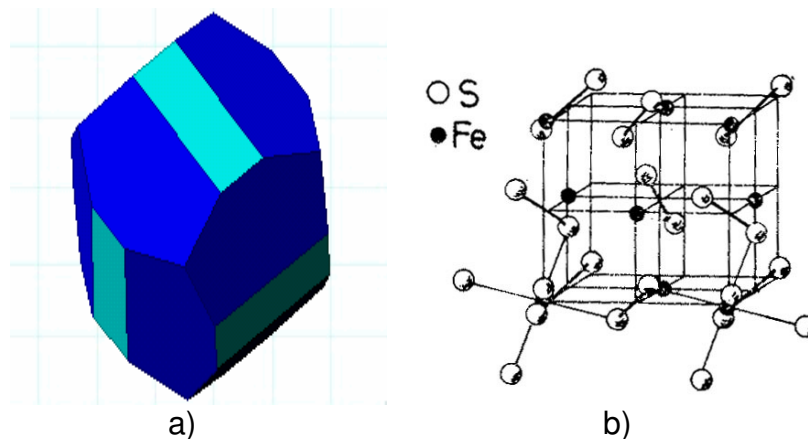
- pirit, FeS_2 ,
- markasit, FeS_2
- pirotin, Fe_{1-x}S i
- troilit, FeS

koji se nalaze u prirodi, a samim time i u realnim metalurškim sistemima.

Pirit (FeS_2)

Pirit je najrasprostranjeniji sulfidni mineral i poznat je širom sveta. Po hemijskom sastavu je železo(II)-sulfid, formule FeS_2 , koji u sebi sadrži 46,6 % Fe i 53,4 % S. Može da sadrži male količine nikla i kobalta i mikroskopske količine zlata, bakra, srebra i antimona [10].

Kristališe teseralno, u hemiedriji. Često se javlja u lepo razvijenim kristalima, oblika heksaedra, pentagondodekaedra i oktaedra, u posebnim kristalima ili u kombinaciji. Izgled elementarne ćelije i kristalne rešetke pirit prikazan je na slici 2.6.



Slika 2.6. a) Elementarna ćelija [26] i b) kristalna struktura pirit [27]

Stvara se i na visokim i na niskim temperaturama. Veća ležišta obično nastaju na višim temperaturama. Stvara se kao produkt magmatske diferencijacije [26]. Javlja se kao akcesorni mineral u magmatskim stenama, zatim kontaktno-metamorfnim produktima i hidrotermalnim žicama. Javlja se u sedimentnim stenama, kao primarni i sekundarni mineral.

Prostorna grupa: Pa3. Jedinična ćelija: $a=0,542$ nm, $Z=4$. Međuplosna rastojanja $d:0,270(7)$, $0,242(6)$, $0,221(5)$, $0,191(4)$, $0,163(10)$ nm.

Pirit je dobio naziv po grčkoj reči *pyrites lithos* što znači „stena koja pali vatru”, zato što kada se udari drugim mineralom ili metalom iz njega skoči varnica. Bronzano žuta boja minerala pirit u mnogome podseća na zlato, zato je pirit i dobio nadimak „lažno zlato”. Pirit se međutim veoma lako razlikuje od zlata jer je lakši, tvrdi i ne može se zagrebat nožem. Od halkopirita se razlikuje po svetlijoj boji i većoj tvrdoći.

Ima vaoma jak metalični sjaj, neprovidan je, krt i ima školjkast prelom, tvrdoću 6,0-6,5 (neobično velika za sulfide), gustinu $5,02 \text{ g/cm}^3$ i paramagnetičan je. Pod uticajem atmosferilija lako se raspada i prelazi u okside, obično limonit. Veoma često se nalaze pseudomorfoze limonita po piritu.

Najveća svetska ležišta pirita se nalaze u Španiji (Rio-Tinto), SAD, bivšim sovjetskim republikama (Ural) i dr. Kod nas ga ima u svim rudnicima olova, cinka i bakra (Trepča, Bor, Majdanpek, Veliki Krivelj).

Markasit (FeS_2)

Markasit je po hemijskom sastavu železo(II)-sulfid, sa 46,55 % Fe i 53,45 % S. Često sadrži primese arsena, nikla, kobaltabizmuta, antimona i bakra [10].

Boja markasita je mesinganožuta do skoro bele na svežem prelomu, tzv. beli pirit. Ima crn ogreb, metalični sjaj i neravan prelom, tvrdoću 6,0-6,5 i gustinu $4,9 \text{ g/cm}^3$ [28].

Od pirita se razlikuje po bledožutoj boji i obliku kristala. Manje je postojen i zato se mnogo ređe sreće od pirita.

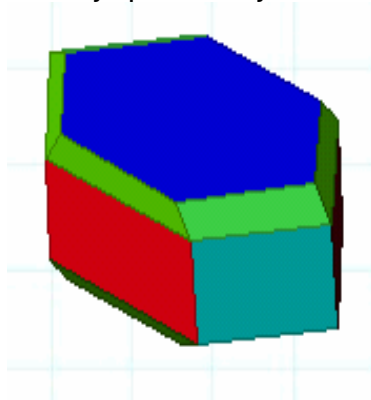
Najčešće se javlja u rudnim žicama zajedno sa mineralima olova i cinka. Nastaje na nižim temperaturama hidrotermalne faze iz kiselih rastvora. Stvara se u vidu konkrecija u sedimentnim tvorevinama [29].

Kod nas ga ima u Trepči sa Pb-Zn mineralima.

Pirotin (Fe_{1-x}S)

Ime mu potiče od grčke reči pyrrhos, što znači vatrenožut. Po hemijskom sastavu je železo(II)-sulfid (nestehiometrijsko jedinjenje) sa 56,74 % Fe i 41,67% S. Od primesa u malim količinama sadrži nikl, kobalt i bakar [10].

Kristališe monoklinično [30]. Niskotemperaturna modifikacija postojana je do temperature od 250°C . Heksagonalna visokotemperaturna modifikacija postojana je na temperaturi iznad 300°C . Kristali heksagonalna simetrije obično su tabličasti, ređe bipiramidalni. Izgled elementarne ćelije prikazan je na slici 2.7.



Slika 2.7. Elementarna ćelija pirotina [30]

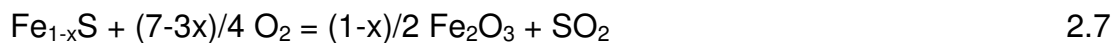
Prostorna grupa za heksagonalni oblik je: $C6/mmc$. Jedinična ćelija: $a=0,344$, $c=0,573 \text{ nm}$, $Z=2$. Međupljosa rastojanja d : 0,279(6), 0,263(8), 0,106(10), 0,171(6), 0,104(8) nm.

Boja mu je tamnobronzonožuta sa mrkom nijansom, ogreb sivocrn, metaličnog sjaja, prelom neravan do poluškoljkast, tvrdoća 3,5-4,5 i gustuina $4,7 \text{ g/cm}^3$. Magnetičan je, naročito tzv. klinopirotin, Fe_7S_8 .

Pirotin je karakterističan za bazične eruptivne stene, osobito za norite. Tu je u asocijaciji sa pentlanditom, halkopiritom i drugim sulfidima. Javlja se i u kontaktno-metamorfnim žičnim ležištima, a ređe u pegmatitima [29].

Najveća ležišta su u Finskoj, Norveškoj, Švedskoj, Rusiji i SAD. U Srbiji ga ima u Trepči, a manje mase u istočnoj (Aljin Do) i centralnoj Srbiji (Rudnik).

A.V. Vanjukov i V.N. Bruek [31] su predložili oksidaciju pirotina:



Troilit (FeS)

Ime je dobio po italijanskom naučniku D. Troiliu (D.Troili) koji je prvi otkrio ovaj mineral u meteoritu 1766. godine. Po hemijskom sastavu je železo(II)-sulfid, sa 63,53% Fe i 36,47%S [10].

Kristališe heksagonalno [32]. Obično se javlja u okruglim izdvajanjima, a retko u kristalima. Prostorna grupa: $P6_3/mmc$. Jedinčna ćelija $a=0,596\text{nm}$, $c=1,175\text{nm}$. $Z=12$. Međuplosna rastojanja $d: 0,298(5), 0,252(7), 0,209(10), 0,192(5) \text{ nm}$.

Boje je bronzanožute, crnog ogreba, metalične sjajnosti, tvrdoće 4 i gustine $4,6-4,8 \text{ g/cm}^3$. Paramagnetičan je i dobro provodi električnu struju.

Javlja se u vidu uklopaka u meteoritima [29]. Stvara se i prilikom topljenja bakarnih koncentrata. Utvrđen je u bakrencu borske topionice. Manje pojave registrovane su na Grenlandu i u Kaliforniji.

2.3.3. Fizičko-hemijske i strukturne karakteristike sistema Zn-S

Cink je u zemljinoj kori rasprostranjen i ima ga približno sto puta više nego bakra. Ima metalni sjaj, gustinu $7,14\text{g/cm}^3$, topi se na 420°C , a ključa na 907°C [24].

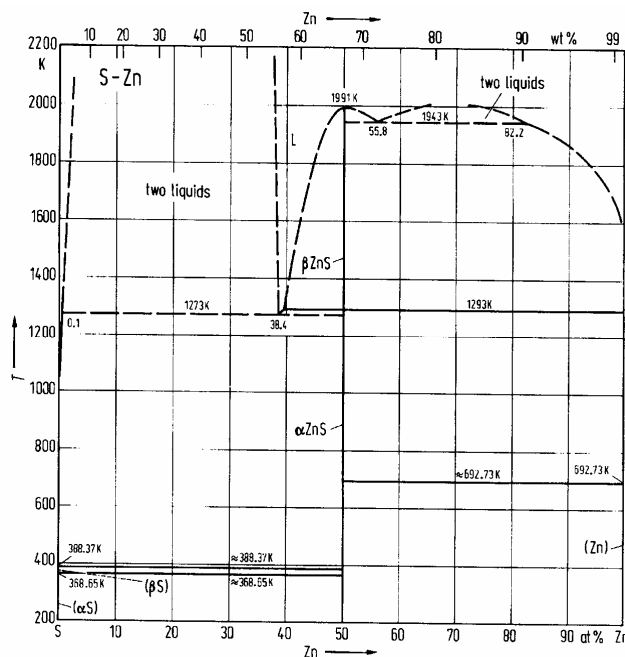
Cink ne gradi veliki broj jedinjenja u prirodi. Najvažniji njegov mineral je sfalerit, koji skoro isključivo služi kao ruda za dobijanje cinka. U tabeli 2.7. su prikazani najvažniji minerali cinka.

Tabela 2.7. Najvažniji minerali cinka [10]

Naziv minerala	Hemijska formula	Sadržaj cinka (%)
Sfalerit	ZnS	67,06
Vurcit	ZnS	67,06
Smitsonit	ZnCO ₃	64,90
Goslarit	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	22,68

2.3.3.1. Najvažnija jedinjenja sistema Zn-S

Dijagram stanja sistema Zn-S prikazan je na slici 2.8.



Slika 2.8. Dijagram stanja sistema Zn-S [33]

U sistemu cink-sumpor prisutna su dva sulfida cinka: sfalerit i vurcit. Sfalerit je običan sulfid, ali on konstantno sadrži značajne količine železa, koje zamenjuje cink. Vurcit je relativno redak sulfid, mada se može naći u pojedinim nalazištima. Matrait (romboedarski ZnS) je pronađen samo u jednom nalazištu. Utvrđeno je [34], da je vurcit visokotemperaturna ($T > 1293$ K) polimorfna modifikacija sfalerita. Moh [35] je odredio temperaturnu transformaciju sfalerit-vurcit: 1304 K za cink sulfid, obogaćen sumporom i 1286 K za sulfid cinka sa povećanim sadržajem metala. Skot i Barns [36] smatraju, da se vurcit karakteriše defektom sumpora u poređenju sa sfaleritom i da oba minerala imaju kombinovanu nestehiometriju reda 0,9 at. %. Sa njihovog stanovišta, odnos sfalerita i vurcita može biti izražen jednačinom:

$$\text{vurcit } ZnS_{1-x} + \frac{1}{2} \left(x - 1 + \frac{1}{1-y} \right) \cdot S_2 = \left(\frac{1}{1-y} \right) \cdot \text{sfalerit } Zn_{1-y} \cdot S \quad 2.8$$

Sličan rezultat su dobile Šalimova i Morozova [37], koje su utvrdile da se sfalerit transformiše u vurcit u prisustvu cinkovih para, dok vurcit prelazi u sfalerit u prisustvu sumpornih para. Neke fizičko-hemijske osobine sulfida cinka su navedene u tabeli 2.8.

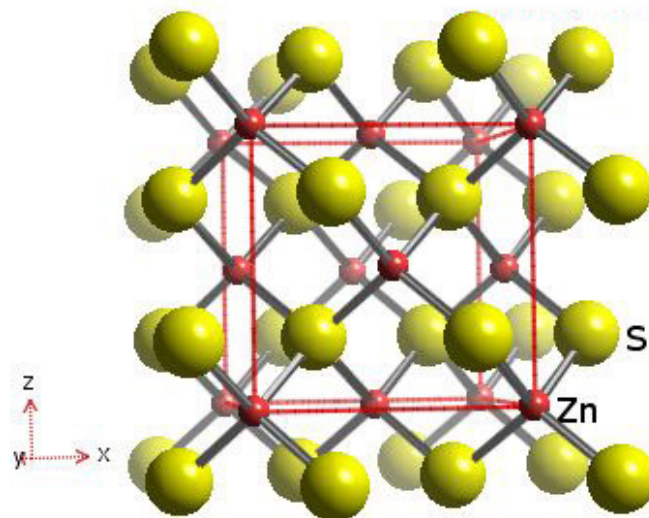
Tabela 2.8. Fizičko-hemijske osobine ZnS [38]

KARAKTERISTIKA	SFALERIT	VURCIT
Kristalna struktura	Kubna	Heksagonalna
Parametri rešetke, nm	a=0,54109	a=0,3820 c=0,6260
Gustina, kg/m ³	4102	4087

Sfalerit (ZnS)

Sfalerit je po hemijskom sastavu cink-sulfid, sa 67,06 % Zn i 32,94% S. U prirodi obično, u vidu izomornih primesa sadrži železo (do 20%), mangan (do 8%) i kadmijim (do 2,5%) [10]. Dakle, deo Zn skoro uvek je zamenjen sa Fe, često sa Mn i Cd, a ređe sa Ba, In, Te i Hg. Iz tih razloga sfaleritu bi više odgovarala formula (Zn, Fe, Mn, Cd)S u kojoj, razume se, ZnS količinski znatno nadmašuje ostale komponente. Sfaleriti bogati železom zovu se marmatiti, a kadmijumom – kristofiti.

Kristalna rešetka sfalerita je zapravo rešetka dijamantskog tipa (slika 2.9.). To je kubna rešetka u kojoj je svaki atom cinka tetraedarski okružen sa četiri atoma sumpora i obrnuto svaki atom sumpora okružen je sa četiri atoma cinka [39].



Slika 2.9. Kristalna struktura sfalerita β -ZnS [39], koja pokazuje koordinaciju jona i sjedinjavanje tetraedara

Kristali pokazuju rombododekaedrijski, tetraedarski i heksaedarski habitus, ali su često razvučeni i sa manje više deformisanim pljosnima. Najčešće se javlja u krupnozrnim i sitnozrnim, jedrim agregatima. Ljuskastim ili bubrežastim sfaleritom nazivaju se sitnovlaknasti agregati ljuskaste ili koncentrično slojevite unutrašnje građe i bubrežastog oblika.

Prostorna grupa: F43m. Jedinčna ćelija: $a=0,541\text{nm}$, $Z=4$. Međupljonsna rastojanja d : 0,312(10), 0,191(8), 0,163(7), 0,124(4), 0,110(5) nm.

Najčešće je mrk do crn, a može biti žućkast, zelenkast, crvenkast, retko svetlosiv ili skoro bezbojan. Ogreba mrkog do žućkastobelog. Providan ili poluprovidan. Sitnozrni agregati pokazuju mastan sjaj. Ljuskasti ili bubrežasti sfalerit je taman i vrlo krt. Samo jedri agregati pokazuju plitkoškolkast prelom [39]. Tvrdoća 3,5-4,0. Specifična težina 3,935-4,09 (čisti 4,06). Odlikuje se polarnim piroelektricitetom. Diatermalan je i loš provodnik elektriciteta [5].

Pojavljuje se u ležištima različitog porekla, sklopa i sastava u skoro svim prostranijim rudonosnim oblastima, a često i u povoljnim koncentracijama. Može se reći da sve rudne mase, ukoliko je u njima stvaranje i održavanje sulfidnih minerala bilo moguće, sadrže sfalerit.

Najviše ga ima u hidrotermalnim ležištima - žičnim, metazomatskim i impregnacionim, različitog sastava i svih dubinskih stupnjeva. Kao mineralni pratioci najvažniji su galenit, halkopirit, kalcit i kvarc. Skoro je redovna pojava da u dubljim

delovima ovakvih ležišta sadržaj galenita postupno opada, a sadržaj sfalerita raste [39].

Srbija je bogata olovo-cinkanim ležištima, od kojih su najveća Stari Trg, Kišnica, Ajvalija, Novo Brdo, Veliki Majdan, Lece, Rudnik i dr.

Iz sfalerita se, osim cinka, dobijaju i kadmijum, indijum, galijum, germanijum i neki drugi elementi koje ovaj mineral sadrži.

Vurcit (ZnS)

Vurcit je dobio ime po francuskom hemičaru Vurcu. Hemijski sastav analogan sfaleritu. Kristališe heksagonalno [10]. Retko se javlja u kristalnim oblicima. Najčešće se javlja u zrnastim i jedrim agregatima.

Boja kod vurcita, kao i kod sfalerita, menja se u zavisnosti od sadržaja železa i obično je svetlo do tamnomrka [39]. Sa većim sadržajem kobalta boja je žuta, zelenkasta do mrka. Sjajnost smolasta do staklasta. Tvrdoca 3,5-4,0, gustina oko 4g/cm^3 .

Vurcit predstavlja nestabilnu modifikaciju ZnS koja se stvara u hidrotermalnoj fazi iz kiselih rastvora, za razliku od sfalerita koji nastaje iz alkalnih rastvora.

2.3.4. Fizičko-hemijske i strukturne karakteristike sistema Pb-S

Samorodno olovo se u prirodi javlja veoma retko. Poznat je slučaj da je u Švedskoj nađen grumen težina 10 kg. Olovo i olovni-oksidi koristili su još i stari Egipćani, Grci i Feničani kao materijal za izradu vodovodnih cevi, a olovo-oksidi kao olovno belilo.

Olovo ima metalno-sivu boju, gustinu $11,34\text{g/cm}^3$, topi se na 327°C , a ključa na 1740°C [24]. U prirodi se najčešće javlja kao olovo-sulfid (galenit), a ređe kao sulfosoli (burnonit, bulanžerit), sulfat (anglezit), karbonat (ceruzit) i dr. Najvažniji minerali olova su prikazani u tabeli 2.9.

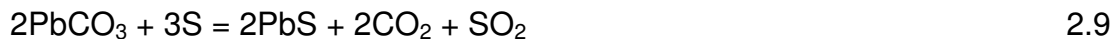
Tabela 2.9. Najvažniji minerali olova [10]

Naziv minerala	Hemijska formula	Sadržaj olova (%)
Galenit	PbS	86,6
Burnonit	PbCuSbS_3	42,4
Bulanžerit	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	55,42
Džemsonit	$\text{Pb}_5\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$	40,16
Ceruzit	PbCO_3	77,5
Fosgenit	$\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbCl}_2$	76,0
Anglezit	PbSO_4	68,3
Linarit	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	51,2
Piromorfit	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	76,36
Mimetezit	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	69,58
Minijum	Pb_3O_4	90,7

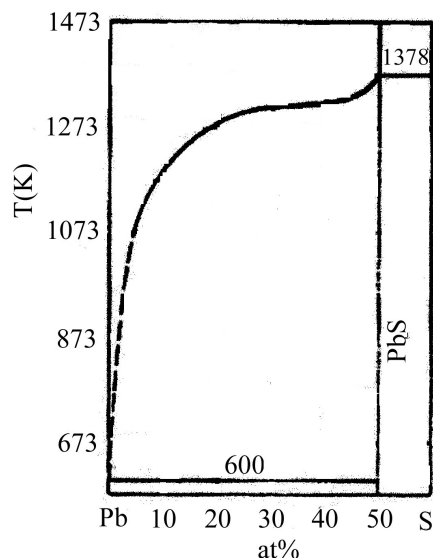
Danas se olovo najviše koristi za izradu akumulatora, različitih cevi, listova, zatim za dobijanje oksida olova (PbO i Pb_3O_4). Koristi se i za izradu stakla i glazura na keramici. Veliku primenu ima za dobijanje raznih legura, kao što su legure za lemljenje (PbSn), tipografske legure (PbSb), lakotopive legure (PbBiSn) i dr. Koriste se i olovne ploče kod zaštite od radijacije.

2.3.4.1. Najvažnija jedinjenja sistema Pb-S

U sistemu Pb-S nalazi se samo jedno jedinjenje. Na slici 2.10. dat je dijagram stanja sistema Pb-S. U prirodi se PbS sreće u obliku minerala galenita, jednog od najrasprostranjenijih minerala olova. Sinteza PbS se odvija po reakciji [40]:



Briketirana smeša PbCO_3 i S se smešta u kvarcnu retortu na 673 K u atmosferi suvog očišćenog azota, do prestanka izdvajanja SO_2 . Zatim se temperatura brzo povisi do 1423 K, pri čemu se dobija kristalni PbS, koji blizak stehiometrijskom sastavu.



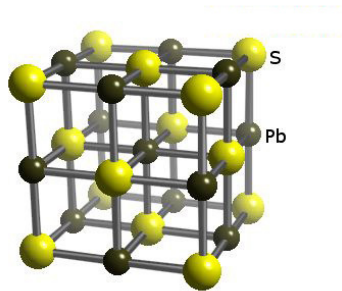
Slika 2.10. Dijagram stanja sistema Pb-S [41]

Sulfid olova takođe može biti dobijen sintezom iz elemenata, zagrevanjem ampule na 973 – 1023 K u toku 8 – 9 časova i zadržavanjem na maksimalnoj temperaturi u toku 4 – 5 časova [42].

Galenit (PbS)

Galenit je po hemijskom sastavu olovo(II)-sulfid, sa 86,6% Pb i 13,4% S [10]. Kao primese, galeniti sadrže cink, kadmijum, bizmut, arsen, antimon, srebro i dr. Male količine sumpora zamenjuju se selenom, pa se onda javlja čvrst rastvor PbS-PbSe.

Kristališe teseralno, holoedrijski [38]. Oblik kristala heksaedarski, heksaedarsko-oktaedarski i oktaedarski. U većini slučajeva se javlja u kompaktnim masama, od krupno do izvanredno sitnozrnih agregata. Kristalna struktura pirita je prikazana na slici 2.11.



Slika 2.11. Kristalna struktura galenita

Prostorna grupa: $Fm\bar{3}m$. Jedinična ćelija: $a=0,593$ nm, $Z=4$. Međuplosna rastojanja d : $0,344(9)$, $0,297(10)$, $0,178(9)$, $0,132(10)$ nm.

Boje olovnosive, kod sitnozrnih agregata nešto svetlija sive boje. Metalične sjajnosti sa sivocrnim ograbom, tvrdoće 2-3 i gustine $7,4-7,6$ g/cm³. Provodi elektricitet i dijamagnetičan je. Temperatura topljenja prema podacima različitih autora leži u granicama 1119 ± 16 °C [43]. U oksidacionim uslovima prelazi u anglezit i ceruzit. Amorfni PbS počinje da oksidiše na 230°C, a prirodni na 450°C [44].

Galenit je jedan od najrasprostranjenijih sulfidnih minerala hidrotermalnih ležišta, obrazovanih u različitim geološkim uslovima [39]. Najveći ekonomski značaj imaju ležišta galenita nastala u srednjim i niskim hidrotermalnim uslovima. Ovde je galenit u asocijaciji sa sfaleritom, piritom, markasitom, halkopiritom i drugim mineralima. Česte su asocijacije sa mineralima srebra.

U malim količinama galenit se stvara i u kontaktno-metasomatskim ležištima, pegmatitima i nekim sedimentnim stenama.

Tipičan i stalni pratilac galenita u hidrotermalnim ležištima je sfalerit, se kojim je galenit često intimno izmešan. To su tzv. olovo-cinkova ležišta.

Najveća ležišta nalaze se u zemljama bivšeg Sovjetskog saveza, Nemačkoj, Češkoj, Australiji i SAD. Kod nas je dosta rasprostranjen u uvek sa javlja u asocijaciji sa piritom.

2.4. Ternarni silfidni sistem Cu-Fe-S

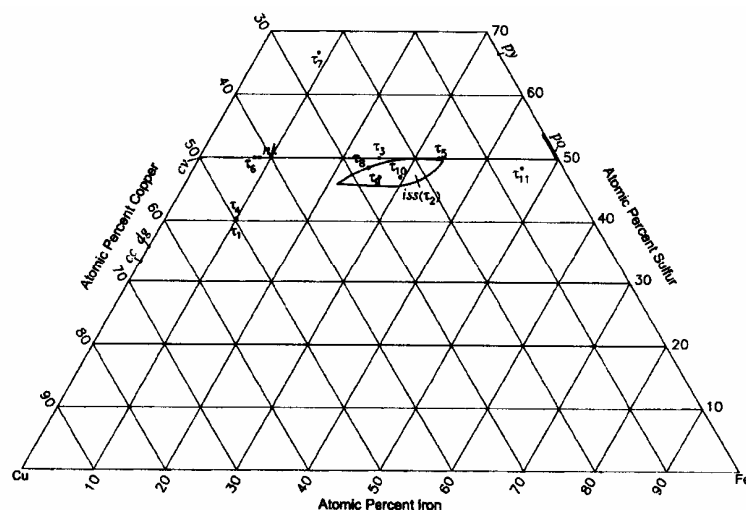
Chang i dr.[45] su detaljno izučavali ternarni sistem Cu-Fe-S i odredili sve trokomponentne faze u datom sistemu. Istovremeno, veći broj istraživača [46-48] je ispitivao dati sistem i detaljnije opisao pojedine faza u sistemu. U tabeli 2.10. su prikazane kristalne strukture sa parametrima rešetke u sistemu Cu-Fe-S.

Cu_5FeS_4 (τ_1 – bornit) ima široku oblast homogenosti i egzistira u nekoliko kristalnih formi [48]. Niskotemperaturna forma je tetragonalna, sa $a = 1,094$ nm i $c = 2,188$ nm. Zagrevanjem na 228°C prelazi u kubnu formu sa $a = 0,550$ nm. Bornit formira široku oblast čvrstih rastvora, zavisno od odnosa Cu/Fe. Iznad 335°C ona se spaja sa binarnom fazom digenita i napreduje do 15at.% Fe. Na 700°C mešavina bornita uključuje $Cu_{1,8}S$, Cu_2S i Cu_5FeS_4 . $Cu_5FeS_{4,05}$ (τ_4) je bornit bogat sumporom i naziva se x-bornit ili nepravilan bornit. On je tetragonalan i gornja temperatura stabilnosti iznosi 125°C. Iznad 500°C intermedijarni čvrsti rastvor (τ_2 - *iss*) je dominantna ternarna faza u sistemu. On ima nesređenu kristalnu strukturu tipa sfalerita i sastav mu varira u širokom opsegu uključujući $CuFe_2S_3$, $Cu_9Fe_8S_{16}$, $Cu_9Fe_9S_{16}$ i $Cu_4Fe_5S_8$. Gornja temperatura stabilnosti *iss* je 960°C. Niskotemperaturno razlaganje *iss* nije baš jasno; deo se brzim hlađenjem transformiše u primitivnu kubnu fazu stabilnu u opsegu 20-200°C.

Tabela 2.10. Cu-Fe-S kristalne strukture i parametri rešetke

Faza	Naziv minerala	Parametri rešetke, nm
Cu_5FeS_4 (τ_1)	bornit	$a = 1,094, c = 2,188$
τ_2	Intermedijarni čvrsti rastvor	$a = 0,536$
CuFeS_2 (τ_3)	halkopirit	$a = 0,5289, c = 1,0423$
$\text{Cu}_5\text{FeS}_{4,05}$ (τ_4)	x-bornit	$a = 1,65, c = 1,10$
CuFe_2S_3 (τ_5)	kubanit	$a = 0,62336, b = 1,11201$ $c = 0,64679$
$\text{Cu}_{5,5}\text{FeS}_{6,5}$ (τ_6)	idait	$a = 0,3782, c = 1,1187$
Cu_3FeS_8 (τ_7)	fukucilit	$a = 0,560$
$\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (τ_8)	talnahit	$a = 1,0605$
$\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (τ_9)	mohit	$a = 1,0585, c = 0,5383$
$\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (τ_{10})	hejkukit	$a = 1,0705, b = 1,0734$ $c = 2,188$
$\text{Cu}_{0,12}\text{Fe}_{0,94}\text{S}$ (τ_{11})	nukundamit	$a = 0,3783, c = 1,1195$
Cu_5FeS_6		

Halkopirit ima uređenu tetragonalnu strukturu i raspada se iznad 557°C na pirit + *iss*. CuFe_2S_3 (τ_5) je stabilan ispod $200\text{-}210^\circ\text{C}$ i ima ortorombičnu simetriju. $\text{Cu}_{5,5}\text{FeS}_{6,5}$ (τ_6 - poznat kao narandžasti bornit) je stabilan ispod 501°C i ima primitivnu heksagonalnu rešetku. Cu_3FeS_8 (τ_7) je kubni i stabilan je ispod 200°C . $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (τ_8) je kubni i transformiše se na 186 i 230°C u druge faze. Njegova poslednja transformacija je u *iss* iznad 500°C . $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (τ_9) je tetragonalan i stabilan ispod 167°C . Transformiše se u fazu A između 167 i 236°C , a onda u *iss* daljim zagrevanjem. $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (τ_{10}) je ortorombičan i stabilan samo na niskim temperaturama. Nepotvrđena komponenta je $\text{Cu}_{0,12}\text{Fe}_{0,94}\text{S}$ (τ_{11}). Cu_5FeS_6 [49] ima sastav blizak $\text{Cu}_{5,5}\text{FeS}_{6,5}$ i ima istu temperaturu nastajanja (500°C) kao i kristalnu simetriju i parametre rešetke kao on. Položaj ternarnih faza u Gibbs-ovom trouglu prikazan je na slici 2.12.

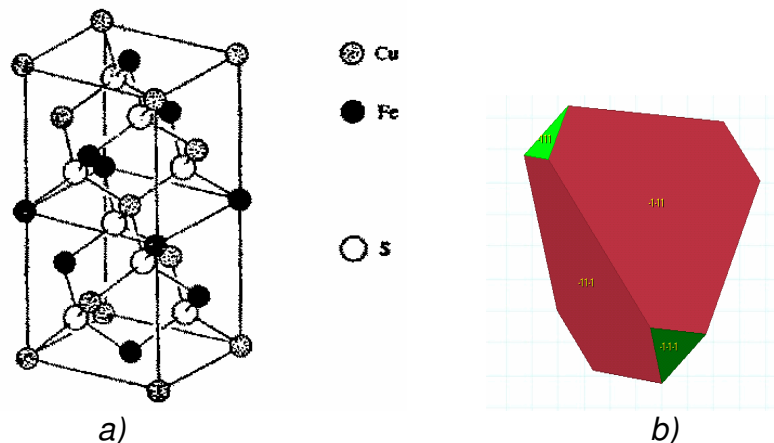


Slika 2.12. Položaj pojedinih faza u ternarnom sistemu Cu-Fe-S [50]

Halkopirit (CuFeS_2)

Mineral halkopirit je ime dobio od grčkih reči halkos – bakar i pyrites – pirit. Po hemijskom sastavu je bakar(II)železo(II)sulfid ili bakar(I)železo(III)sulfid, sa 34,56% Cu, 30,52% Fe i 34,92% S [10]. Kao primese sadrži zlato, srebro, telur, selen i dr.

Halkopirit je sulfoferit bakra. Kristališe tetragonalno u sfenoedarskoj hemiedriji [39]. Struktura i izgled elementarne ćelije halkopirita je prikazana na slici 2.13.



Slika 2.13. a) Kristalna struktura [51] i b) elementarna ćelija halkopirita [52]

Tetragonalna ćelija halkopirita predstavlja udvostručenu zapreminu elementarne ćelije sfalerita. U svakoj polovini elementarne ćelije halkopirita 4 atoma cinka iz sfalerita su zamenjena sa 2 atoma železa, na taj način što bakar i železo zauzimaju naizmenično pozicije uzduž ose c , a kao rezultat toga ćelija je uvećana [51].

Habitus kristala je najčešće oktaedarski i tetraedarski. Inače, bogat je različitim oblicima. Vrlo su česti blizanci, dodirni i prodorni, prosti i složeni. Kristalasti agregati u kakvim se najviše pojavljuje, vrlo su jedri. Katkada se nalazi u grozdastim i bubrežnim masama.

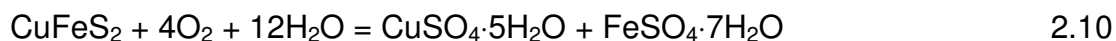
Prostorna grupa: 142d. Jedinična ćelija: $a=0,525$, $c=1,032\text{nm}$, $Z= 4$. Međuplosna rastojanja d : 0,303(10), 0,185(10), 0,158 (10), 0,120(8), 0,107(8) nm.

Boje je mesingano žute sa prelazima u zelenkastu i zlatno žutu. Zamagljuje u šareno i crno, katkada na različitim pljosnima različito, što je posledica podložnosti površinskom raspadanju. Neprovidan je, metalne sjajnosti i zelenkastocrnog ogreba. Prelom je neravan do školjkastog. Tvrdoća je 3,5 – 4,0 a specifična težina 4,1 – 4,3 g/cm^3 . Po izgledu je najviše sličan piritu i markasitu, zatim pirotinu i zlatu. Od piritu se razlikuje manjom tvrdoćom. Fotografija minerala halkopirita i kvarca prikazana je na slici 2.14.

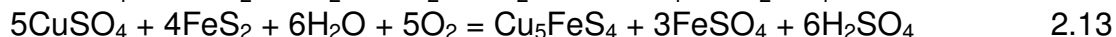
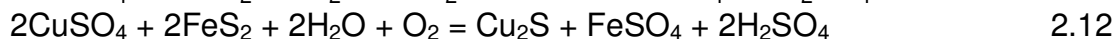


Slika 2.14. Fotografija minerala halkopirita i kvarca [53]

Sadrži 34,5 % Cu, a ponekad i nešto Ag i Au koji su obično mehanički primešani. Halkopirit je u površinskom delu rudišta nestabilan. Delovanjem atmosferalija lako oksidiše i prelazi u sulfate:



Stvaraju se halkantit (modra galica – bakar(II)-sulfat pentahidrat) i melanterit (zelena galica - železo(II)-sulfat heksahidrat). Melanterit će dalje oksidirati u razne železne hidrate. Halkantit će u obliku vodenih rastvora jednim delom (potocima i rekama) biti odnesen iz ležišta, a drugim delom će kroz napukline i pukotine u rudnom ležištu ulaziti u dublje delove i tu doći u neposredni dodir sa čvrstim svežim piritom. Pirit će redukovati halkantit do sulfida, pri čemu će se pirit oksidovati do sulfata, što se može prikazati sledećim hemijskim jednačinama:



Redukcija halkantita može ići i u tom pravcu da nastane elementarni bakar:

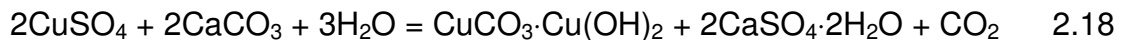


Ova redukcija rastvora halkantita vršiće se ne samo uz dodir sa čvrstim piritom, nego i u dodiru sa drugim sulfidima u čvrstom stanju, npr. sa halkopiritom, sfaleritom, galenitom:



Rastvor bakar(II)-sulfata, koji je nastao pri oksidaciji halkopirita, može delovati na kalcijum-karbonat, ako se on u blizini tih rastvora nalazi u obliku kalcitnih žica, pri

čemu nastaju gips i hidratizirani karbonati bakra, tj. malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$) ili azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$):



Malahit je zelene boje, a azurit intenzivno modar, zbog čega ih je lako primetiti u prirodi. Njihova prisutnost ukazuje na to da se u blizini nalaze bakarni minerali (halkopirit).

Pod dejstvom atmosferalija, halkopirit, osim što se oksidiše do sulfata i karbonata, može da se oksiduje i do oksida bakra, tj. kuprita (Cu_2O) i tenorita (CuO), a uz ove može da se rastvori i limonit.

Halkopirit je veoma važan mineral bakra; najrasprostranjeniji i najpodložniji za masovna pojavljivanja. Slično piritu, s kojim se vrlo često pojavljuje zajedno, nalazi se u ležištima najrazličitijeg postanka. Najvećim delom je sadržan u hidrotermalnim žilama i kontaktnim zonama, a manjim delom u bazičnim magmatitima. I pored toga što halkopiritska ležišta nisu tako bogata bakrom kao neka od ostalih, ona se jako ističu svojim preimućtvima: velikim rezervama i čestim pojavljivanjem.[1,4]

U našoj zemlji najznačajnija nalazišta halkopirita su u obimu andezitnog masiva Istočne Srbije, naročito u hidrotermalnim rudištima – Boru i Majdanpeku [1].

Bornit, Cu_5FeS_4

Bornit je po hemijskom sastavu bakar(I)-tioferat(III), sa 63,33 % Cu, 11,12 % Fe i 25,55 % S [10]. Međutim, često se u njegovom sastavu opažaju odstupanja. Manjak bakra tumači se time što su u bornitu uključeni drugi bakarni minerali sa manjim sadržajem bakra, i to naročito halkopirit, halkozin i kovelin koji se pomoću mikroskopa mogu uočiti u nabruscima [19].

Bornit je pseudoteseralan, u stvari rombičan [39]. Kristali su veoma retki, nejasni, heksaedarskog izgleda, većinom u sitnozrnim, veoma jedrim masama.

Struktura bornita Cu_5FeS_4 je slična strukturi sfalerita i halkopirita, ali u njoj su popunjene samo 3/4 tetraedarskih pozicija u anjonskoj podrešetki. Poznate su tri polimorfne modifikacije bornita:

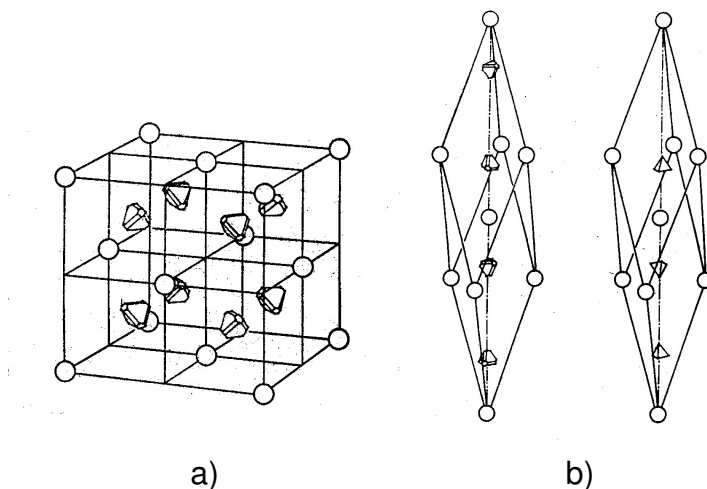
- visoko temperaturna kubna forma ($>501 \pm 5 \text{ K}$),
- metastabilna kubna forma, koja se pojavljuje pri kaljenju visokotemperaturne modifikacije i
- nisko temperaturni bornit, koji saglasno podacima Kotoa i Morimotoa ima rombičnu simetriju.

U prirodi se sreće samo nisko temperaturna modifikacija bornita.

Struktura metastabilne polimorfne modifikacije određena od strane Morimotoa, prikazana je na slici 2.15. Kubna simetrija se javlja kao rezultat dvojnikanja malih domena, koji imaju romboedarsku simetriju, u osam različitih pravaca.

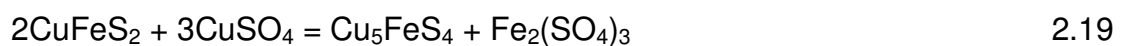
U nisko temperaturnoj formi uređivanje atoma metala, zauzimanje tetraedarskih položaja među atomima sumpora dovodi do obrazovanja kubova koji su karakteristični za strukturu antifuorita i sfalerita [51].

Na svežem prelomu bornit je bakarnocrven do crvenkastomrk, ali ubrzo pod uticajem vlage iz vazduha šaroliko zamagljuje u plavo, ljubičasto i crveno [1]. Ogreba je sivkastocrnog, neprovidan i krt, sjajnosti metalne, tvrdoće 3,0, specifične težine 5,0-5,1 g/cm^3 .



Slika 2.15. Kristalna struktura bornita [51]

Nastao je na više načina. Najčešće nastaje u hidrotermalnoj fazi, gde se javlja zajedno sa drugim sulfidnim mineralima (halkopiritom, halkozinom, piritom, enargitom i dr.) [5]. U zoni cementacije stvaranje bornita iz halkopirita može se predstaviti jednačinom



U Srbiji se bornit nalazi u ležištima kod Bora, gde je nastao redukcijom bakarnog sulfata u cementacionoj zoni. Izmešan je sa halkozinom i kovelinom.

Manjih pojava bornita ima u Sloveniji, Hrvatskoj i Bosni. Takođe u rudnicima u Francuskoj, Italiji u Rusiji, u Americi u Koloradu [5,19].

3. PREGLED DOSADAŠNJIH REZULTATA OKSIDACIONOG LUŽENJA HALKOPIRITA, SFALERITA, GALENITA I PIROTINA

U polimetaličnim rudama i koncentratima obojeni metali i železo se nalaze najčešće u obliku sulfida. Složen mineraloški sastav, sitnozrna struktura i bliskost fizičkih i fizičko-hemijskih osobina sulfidnih minerala, prisutnih u polimetaličnim rudama i koncentratima, ograničavaju mogućnost razdvajanja sulfida metodama pripreme mineralnih sirovina, pa je selektivno razdvajanje osnovnih komponenata samo delimično moguće. Raznovrsnost u karakteru između sulfidnih minerala, čak i između različitih uzoraka istog sulfida, predstavlja teškoću za usvajanje jedne opšte teorije o osobinama sulfida u toku procesa luženja. Sulfidi bakra, cinka i olova su stabilna jedinjenja i ne razlažu se luženjem uobičajenim reagensima.

Po svojoj rastvorljivosti, sulfidi metala se jako razlikuju i mogu se podeliti u tri grupe [54]:

- sulfidi rastvorni u vodi, gde spadaju sulfidi alkalnih i zemnoalkalnih metala,
- sulfidi koji se rastvaraju dodatkom H^+ -jona u vodu - tu spadaju ZnS i FeS npr.,
- sulfidi koji su slaborastvorni i za čije je rastvaranje neophodno upotrebiti pogodno oksidaciono sredstvo koje će oksidovati S^{2-} jon do elementarnog sumpora ili sulfata - ovoj grupi sulfida pripadaju CuS, Cu_2S , $CuFeS_2$, Bi_2S_3 , Ag_2S i dr.

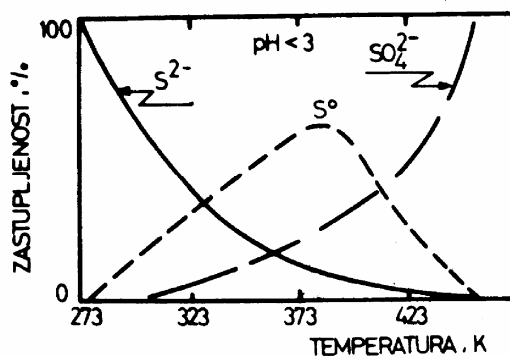
Sistemi za luženje se, prema vrsti reagensa koji se koristi, mogu podeliti u dve osnovne grupe:

- sistemi u kojima se kiselina koristi kao reagens,
- sistemi u kojima se alkalija koristi kao reagens.

Alkalni sistemi uključuju kaustičnu sodu i amonijak i amonijačne soli, a kiseli ferisulfat, hlor i hloride, azotnu kiselinu i nitate i sumpornu kiselinu sa i bez dodatka oksidansa.

U toku luženja sulfidnih minerala, sulfidni sumpor se u alkalnoj sredini oksidiše do sulfata, a u kiseloj sredini do elementarnog sumpora i sulfata [55].

Na slici 3.1 prikazana je zastupljenost pojedinih oblika sumpora pri luženju u kiseloj sredini u prisustvu oksidacionih reagensa.



Slika. 3.1. Zastupljenost pojedinih oblika sumpora pri luženju u kiseloj oksidacionoj sredini

Maksimalan sadržaj elementarnog sumpora je na temperaturi oko 383K. Iznad ove temperature povećava se sadržaj sulfatnog na račun elementarnog sumpora. Ako se kao oksidans koristi kiseonik, do ove pojave dolazi usled odvijanja reakcije [56]:



koja na temperaturama nižim od 383 K teče sporo.

Pri oksidacionom luženju sulfida u neutralnoj i baznoj sredini, oksidacija sulfidnog sumpora teče do sulfata kroz niz prelaznih stepena oksidacije sumpora [55,56]: $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ (tiosulfitni jon) \rightarrow $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (tiosulfatni jon) \rightarrow $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (ditionitni jon) \rightarrow $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ (pirosulfitni jon) \rightarrow $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (dionatni jon) \rightarrow $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (pirosulfatni jon) \rightarrow $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (sulfatni jon).

Sulfidne rude i koncentracije koji se luže, međusobno se razlikuju u veličini mineralnih zrna, sastavu, karakteristikama jalovine i sl. Na oksidaciju sulfida u vodenim rastvorima, pored osobina sulfidnih minerala imaju uticaj i sastav rastvora, reagensi za oksidaciju, temperatura, brzina mešanja, prenos kiseonika, odnos čvrste i tečne faze i dr. Treba istaći da se važnost navedenih faktora razlikuje od sistema do sistema.

Sastav rastvora je vrlo važan faktor koji određuje brzinu reakcije oksidacije sulfida, kao i krajnjeg produkta reakcije. Zajednička karakteristika svih rastvora za luženje je da moraju sadržati oksidans i da su sistemi kod kojih je oksidans u čvrstom ili tečnom stanju (FeCl_3 , HNO_3 i dr.) jednostavniji za manipulisanje od onih kod kojih je oksidans gasovit (kiseonik, hlor i dr.).

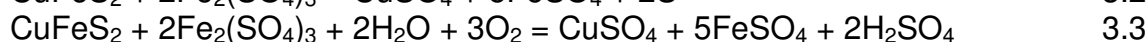
Oksidaciono luženje sulfida u rastvorima sumporne kiseline u poređenju sa luženjem hlorovodoničnom kiselinom i hloridima ima značajne prednosti:

- sumporna kiselina je jeftinija od drugih mineralnih kiselina i proizvodi se u velikim količinama,
- sulfati mogu da se obrazuju direktno oksidacijom sulfida, bez uvođenja drugih anjona,
- sumporna kiselina je znatno manje korodivna od hlorovodonične kiselina i hlorida,
- neki sulfati, npr. PbSO_4 i CaSO_4 , nerastvorni su u vodi, što omogućava njihovo odvajanje u prvom stupnju oksidacije.

3.1. Luženje železo(III)-sulfatom

Halkopirit je najvažniji i u prirodi najzastupljeniji sulfidni mineral bakra. Ima veoma čvrstu i stabilnu kristalnu rešetku, pa je prilikom njegovog luženja neophodna primena jakog oksidacionog sredstva. Za razliku od halkopirita, kovelin i halkozin su manje stabilni i lakše se luže. Najčešće korišćeni rastvarači za luženje halkopirita su hloridi, nitrati, amini i sulfati.

Za luženje halkopirita pomoću železo(III)-sulfata u prisustvu sumporne kiseline predložene su sledeće reakcije [57-61]:



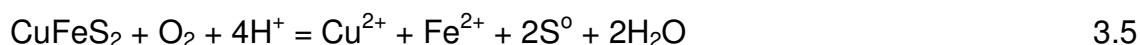
Za reakciju (3.2) Vadsvert daje aktivacionu energiju od oko 84kJ/mol i ukazuje na činjenicu da izdvajanje elementarnog sumpora može da umanja brzinu rastvaranja, pa veličina čestica kontroliše brzinu rastvaranja [58].

U rastvoru železo(III)-sulfata, halkopirit se na normalnom pritisku luži sporo i nepotpuno i preko 90% sulfidnog sumpora je po završetku reakcije oksidisano do elementarnog oblika [59,62]. Ispitujući luženje halkopirita u sistemu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, Dutrizac je izračunao energiju aktivacije 75 kJ/mol i pokazao da je reakcija kontrolisana difuzijom kroz sloj elementarnog sumpora [63]. Kasnije je ispitujući luženje finog (-14+10 μm) halkopirita u istom sistemu na 95°C utvrdio je da je posle 50h stepen izluženja dostigao 90% [62]. Utvrdio je da tokom procesa luženja nastaje elementarni sumpor koji prekriva površinu halkopirita i odgovoran je za smanjenje brzine luženja. Munoz i dr. su takođe primetili sloj sumpora oko zrna halkopirita tokom luženja železo(III)-sulfatom i utvrdili da transport elektrona kroz sloj sumpora limitira brzinu procesa [59]. Wan i dr. su, potom, pokazali da, ukoliko se sloj sumpora sa površine halkopirita nakon zaustavljanja reakcije ukloni, reakcija se nastavlja [64]. Međutim, Buttinelli i dr. su primetili da je luženje sporo i kada se sumpor tokom luženja uklanja organskim rastvaračima [65]. Linge je dokazao da se brzina luženja Fe(III) jonima suviše spora da bi bila kontrolisana difuzijom kroz porozan sloj sumpora i predložio da brzinu reakcije kontrolišu procesi difuzije u čvrstom stanju [66]. Ispitujući luženje bogate Cu-Zn rude, Arslan i dr. su dobili energiju aktivacije 36,7kJ/mol za Cu i 43,3kJ/mol za Zn i potvrdili tezu da difuzija Fe(III) jona u pore sumpora limitira brzinu procesa. Vrednosti energije aktivacije u odnosu na druge autore objasnili su činjenicom da su u rudi, pored halkopirita bili prisutni drugi minerali bakra (kovelin i bornit) kao i drugi sulfidni minerali (sfalerit, galenit i dr.) [67].

Balaž i dr. su pokazali da se brzina luženja halkopirita značajno povećava njegovim prethodnim ultrafinim mlevenjem [68]. Osim toga, oni su predložili mikrobiološko luženje čvrstih ostataka nakon luženja železo(III)-sulfatom bakterijom *Thiobacillus thiooxidans*, radi otklanjanja negativnog efekta sumpora istaloženog po površini halkopirita. Pomenuta bakterija oksidiše elementarni sumpor do sumporne kiseline, prema reakciji [69]:



Proces luženja halkopirita železo(III)-sulfatom može se poboljšati dodavanjem železo(II)-sulfata u prisustvu kiseonika [70]. Dejstvo Fe(II) jona se ogleda u tome što pojačava sporednu reakciju

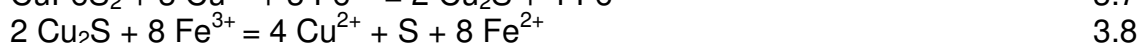


Pored ove reakcije, prateća reakcija koja se dešava u prisustvu Fe(II) jona je



Fe(III) joni nastali prema reakciji (3.6) oksidišu halkopirit po reakciji 3.2.

U odsustvu kiseonika, prisustvo Fe(II) jona suzbija oksidaciju halkopirita [71]. Međutim, u prisustvu visoke koncentracije bakar(II)-sulfata, oksidacija halkopirita se povećava porastom koncentracije Fe(II) jona. Hemizam procesa se svodi na stvaranje intermedijatnog Cu_2S , koji se potom luži Fe(III) jonima:



Luženje sfalerita železo(III)-sulfatom, opisano u radovima većeg broja autora [65, 67, 72-76], protiče u skladu sa reakcijom:



uz obrazovanje elementarnog sumpora kao čvrstog produkta reakcije.

Kammel i dr. su lužili sfalerit u $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ rastvoru i ispitivali uticaj dodatka Cu(II) jona i mlevanja sfalerita na luženje cinka [72]. Dodatkom železo(III)-sulfata iznad stehiometrijski potrebne količine ne dolazi do povećanja brzine luženja. Rezultati su, takođe, pokazali da se luženje cinka ubrzava sa povećanjem sadržaja železa u rešetki sfalerita. Dodatkom Cu(II) jona u rastvor, poboljšava se rastvaranje sfalerita sa niskim sadržajem železa u njegovoj kristalnoj rešetki, dok se rastvaranje usporava kada sadržaj železa prelazi 1%. Bakar formira sulfidni film, koji utiče na luženje. Mlevenjem sfalerita poboljšava se njegovo luženje. Ispitivanjem uticaja sadržaja železa u strukturi sfalerita na njegovo luženje železo(III)-hloridom bavili su se Palencia Perez i Dutrizac i došli do zaključka da brzina linearno raste sa povećanjem sadržaja železa [73]. Linearna zavisnost ukazuje da je luženje kontrolisano transferom jona do površine sfalerita. Energija aktivacije opada sa porastom sadržaja železa u sfaleritu. Pri luženju sfalerita sa 0,04 mas.% železa, energija aktivacije je iznosila oko 70 kJ/mol, dok je pri luženju sfalerita sa 12,5 mas.% železa iznosila oko 40 kJ/mol. Za obradu rezultata koristili su jednačinu

$$k \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad 3.10$$

gde je: α - stepen reagovanja, k - konstanta brzine reakcije i t – vreme

što ukazuje da je brzina reakcije hemijski kontrolisana.

Cheng i dr. su lužili sfaleritni koncentrat rastvorom $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NaCl}$ [74]. Brzina reakcije je hemijski kontrolisana do izluženja od 60%, nakon čega brzina eksponencijalno opada i postaje kontrolisana difuzijom kroz sloj sumpora istaloženog na površini sfalerita.

Markus i dr. u najnovijim istraživanjima ukazuju na činjenicu da je brzina reakcije kontrolisana reakcijom na površini i difuzijom kroz sloj čvrstog produkta [75]. Koncentracija sumporne kiseline je pokazala presudan uticaj na kinetiku procesa.

Akcil i Ciftci su ispitivali mogućnosti selektivne prerade polimetaličnog $\text{CuFeS}_2\text{-PbS-ZnS}$ koncentrata kombinovanim pirometalurškim i hidrometalurškim postupkom [76]. Nakon prženja na 400°C , koncentrat je lužen rastvorom sumporne kiseline 2 sata, pri čemu je izluženje bakra iznosilo preko 90%, dok je luženje cinka bilo ispod 10%. Nakon ponovnog prženja ostatka na 600°C i ponovnog luženja rastvara se cink i ostatak bakra, dok olovo ostaje u talogu kao olovni koncentrat. Ako za luženje istog prženog koncentrata upotrebimo železo(III)-sulfat, nakon jednog sata luženja biće rastvoreno preko 85% cinka i samo 15% bakra. Nastavkom luženja rastvaranje bakra naglo raste i nakon 3,5 sata dostiže 90%.

Pri luženju polimetaličnih koncentrata železo(III)-sulfatom, ukoliko je prisutan, galenit se oksidiše do anglezita [67]:



koji je nerastvoran i uvek se koncentriše u neizluženom ostatku.

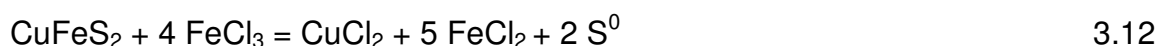
Upotreba železo(III)-sulfata, kao oksidansa za sulfide, ograničena je činjenicom da lužni rastvor često sadrži železo(III)-sulfat koji predstavlja smetnju prilikom izdvajanja pojedinih metala (Cu, Zn) iz rastvora.

3.2. Luženje hlorovodoničnom kiselinom i hloridima

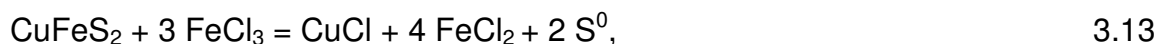
Upotreba hloridnih sistema u ispitivanjima hidrometalurške prerade sulfidnih minerala je značajna. Od hlorida se za oksidaciju najčešće koriste železo(III)-hlorid, bakar(II)-hlorid, natrijum-hlorid, hlorovodonična kiselina i elementarni hlor.

Primena hloridnih rastvora za luženje je ograničena zbog njihove velike korozivnosti prema većini metala, mada se taj problem može prevazici korišćenjem plastičnih materijala.

Oksidacioni potencijal u sistemu železo(III)-hlorida dovodi do nastanka elementanog sumpora kao jednog od glavnih produkata luženja, što je sa stanovišta ekologije prihvatljivija forma nego sumpor-dioksid kod pirometalurške prerade, odnosno sulfati kod hidrometalurške prerade pod pritiskom. Železo(III)-hlorid je daleko agresivniji od železo(III)-sulfata i značajno ubrzava razlaganje sulfidnih minerala. Reakcija između halkopirita i železo(III)-hlorida [57, 77-80], opisana je jednačinom:



Osim navedene, moguća je i sledeća reakcija:



mada je, sa termodinamičkog aspekta, jednačina (3.13) malo verovatna.

Habashi [78] je pokazao da brzina luženja železo(III)-hloridom ima paraboličnu zavisnost izazvanu progresivnim formiranjem sloja elementarnog sumpora na granici čvrsto-tečno. Ovaj sloj nije potpuno kompaktan i može biti odstranjen mešanjem rastvora. Dutrizac [81] ukazuje da se pri luženju preko 95% sulfidnog sumpora oksidiše do elementarnog oblika, bez obzira na vreme luženja, koncentraciju FeCl_3 i HCl i veličinu mineralnih zrna, čak i u prisustvu vazduha ili kiseonika. Već nakon 15 min. luženja mineralna zrna halkopirita bivaju potpuno prekrivena kompaktnim slojem sumpora, čija morfologija ne zavisi od koncentracije FeCl_3 i HCl . Klauber i dr. [82] tvrde da tokom luženja Fe(II) i Fe(III) jonima, pored elementarnog sumpora, dolazi do stvaranja disulfida CuS_2 , dok prisustvo lanaca polisulfida nije dokazano i njihovo eventualno prisustvo vezuju za luženje Fe(II) jonima. Dalja istraživanja strukture sloja koji pasivizira halkopirit tokom luženja [83] su pokazala prisustvo polisulfida (CuS_n , $n > 2$) kao prelazne faze u procesu obrazovanja elementarnog sumpora. Lu i dr. [84] su ispitivali uticaj hloridnih jona pri luženju halkopirita u sulfatnom rastvoru i utvrdili da njihovo prisustvo favorizuje stvaranje poroznog sumpornog produkta i tako utiče na povećanje brzine reakcije.

Na paraboličnu zavisnost brzine luženja od vremena, prema Havliku i dr. [80], osim sloja elementarnog sumpora, utiče i prisustvo čestica različite granulacije. Naime, u početnom stadijumu procesa reakcija je brza zbog prisustva sitnih čestica, a zatim brzina počinje da opada i zavisi od luženja krupnih čestica čija je površina prekrivena slojem sumpora. Pored kompaktnosti i morfologije elementarnog sumpora, na kinetičke parametre reakcije utiče poreklo i geneza halkopirita i radni parametri procesa [85-86]. Eventualno prisustvo flotacionih reagenasa u halkopiritnom koncentratu ima minoran

uticaj na njegovo ponašanje pri luženju. Ispitujući luženje jedanaest uzoraka halkopirita sa različitih lokaliteta, Dutrizac [86] je utvrdio da se brzine luženja razlikuju i do 50%, što je objasnio prisustvom različitih primesa i nečistoća.

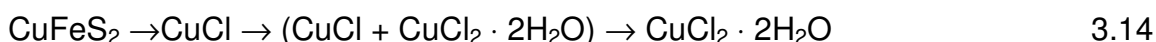
Vrednosti energija aktivacije do kojih su došli pojedini autori ispitujući luženje halkopirita sa različitih lokaliteta železo(III)-hloridom, prikazani su u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Literaturne vrednosti energije aktivacije luženja halkopirita sa FeCl_3

Temp. opseg ($^{\circ}\text{C}$)	Ea (kJ/mol)	Reference
60-100	125	Ammou-chokroom i dr. (1977) [87]
50-100	46 \pm 4	Dutrizac (1978) [88]
40-100	63 \pm 8	Dutrizac (1982) [86]
55-85	69	Majima (1985) [79]
58-85	59,5	Hirato et al. (1986) [89]
70-100	92,8	Rath et al. (1988) [90]
30-90	15,98	Saxena and Mandre (1992) [91]
40-80	55 \pm 5	Havlik et al. (1995) [80]
3,5-45	1,1	Havlik and Kammel (1995) [92]
45-80	69	

Analiza brzine reakcije između halkopirita i Fe(III) jona je veoma važna, jer usporavanje procesa luženja značajno povećava operativnu cenu zbog neizbežnog tretmana velike količine razblaženih rastvora.

Jedan od načina intenzifikacije procesa luženja halkopirita je njegova mehanička aktivacija [93-94]. Maurice and Hawk [93] su ispitivali luženje halkopirita železo(III)-hloridom pre i nakon mehaničke aktivacije u horizontalnom mlinu. Izluženje bakra je poraslo sa 75% pri luženju 5 h na preko 95% pri luženju od 3 h posle mlevenja. Porast brzine luženja oni su objasnili porastom slobodne površine i porastom gustine defekata u strukturi halkopirita. Potom su halkopirit lužili uz istovremeno mlevenje [94] i uočili da je u prisustvu viška hloridnih jona favorizovana jednačina (3.13), pa se transformacija halkopirita odvija na sledeći način:

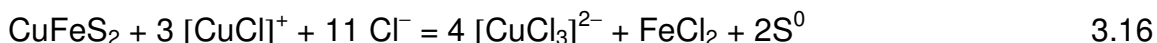


Buttinelli et al. [95] su ispitivali luženje halkopirita železo(III) i bakar(II)-hloridom bez i uz dodatak ugljen-tetrahlorida radi rastvaranja elementarnog sumpora koji nastaje u toku procesa i otežava luženje. Kinetičke krive luženja Cu sa FeCl_3 i CuCl_2 bez dodatka CCl_4 ukazuju da je brzina reakcije difuziono kontrolisana, dok je u prisustvu rastvarača hemijski kontrolisana. Vrednosti energija aktivacije iznose 73,1 \pm 1,5kJ/mol bez i 51,4 \pm 2kJ/mol sa dodatkom CCl_4 . Havlik and Kammel [92] su ispitivali isti sistem, ali bez CuCl_2 i postigli visoko izluženje bakra u prisustvu CCl_4 , uz energiju aktivacije od 31,2kJ/mol i difuzionom kontrolom procesa.

Ispitivanjem luženja halkopirita bakar(II)-hloridom i natrijum-hloridom bavilo se više istraživača [78, 96-100]. Habashi [78, 96] je predložio luženje prema reakciji:

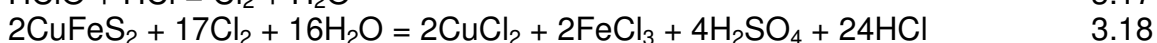


i uočio taloženje sumpora na površini halkopiritnih zrna, čime se brzina luženja značajno smanjuje. Wilson and Fisher [97] su predložili istu reakciju luženja, ali preko formiranja kompleksa bakar(I)-hlorida:



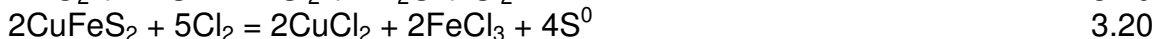
Ispitujući uticaj koncentracije Cu(II) jona Lundstrom i dr. [98] su primetili da sa porastom njihove koncentracije iznad 9g/dm³ brzina luženja počinje da raste i da je kontrolisana difuzijom kroz sloj produkta. Pri pH<2 dolazi do brzog formiranja sloja sumpora, dok se pri 2<pH<3 sporo formira porozni sloj bogat železom, čime se brzina rastvaranja halkopirita povećava. Dodatak NaCl povećava brzinu luženja, jer favorizuje stvaranje kompleksa i sprečava stvaranje kompaktnog sloja, čije formiranje otežava luženje [99-100].

Rastvaranje halkopirita u rastvoru hipohloritne i hlorovodonične kiseline protiče prema reakcijama [101]:

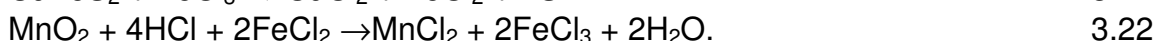
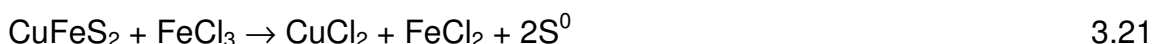


i svodi se na oksidaciju halkopirita elementarnim hlorom. Energija aktivacije iznosi 19,88kJ/mol, a brzina rastvaranja je limitirana difuzijom kroz sloj intermedijarnog sumpora. Pri optimalnom pH=5 i 0,2M rastvoru hipohlorita, 53% sulfidnog sumpora je osidisano do sulfata, dok je izluženje bakra iznosilo između 40% i 80% u prvih 15 min.

Oksidaciju halkopirita mangan-dioksidom u rastvoru hlorovodonične kiseline ispitivali su Devi i dr. [102-103] i Havlik i dr. [104] i utvrdili da pri rastvaranju MnO₂ u hlorovodoničnoj kiselini nastaje gasoviti hlor, koji kao jak oksidans dalje oksidiše halkopirit:

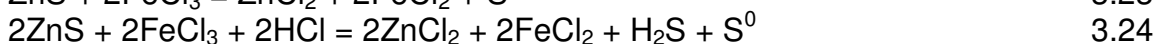


Pored gasovitog hlora, uticaj na luženje halkopirita ima i Fe(III) jon:



Harmer i dr. [105] su ispitivali luženje halkopirita perhlornom kiselinom i posle 313h izluženje bakra je iznosilo 81%, pri čemu je samo 25% sulfidnog sumpora prešlo u rastvor. Tokom luženja struktura površinskog sloja se transformiše kroz tri stupnja. Prvi stupanj oksidacije obuhvata prelaz bakra i železa u rastvor i polimerizaciju monosulfida (S²⁻) u polisulfide (S_n²⁻). Sledeći stupanj je ponovno stvaranje površine monosulfida i drugačijih kratkih lanaca polisulfida, koji se u završnom stupnju oksidišu do elementarnog sumpora u kristalnoj formi.

Pri luženju sfalerita kiselim rastvorom železo(III)-hlorida mogu nastati cink-hlorid ili cink-hloridni kompleksi, elementarni sumpor, železo(II)-hlorid, Fe(II) i Fe(III) kompleksi i sulfidi (H₂S, S(II)), što uglavnom zavisi od pH rastvora. Jednostavna oksidacija sfalerita železo(III)-hloridom protiče prema reakcijama [106-107]:



Reaktivnost sfalerita zavisi od sadržaja železa u njegovoj rašetki i veća je što je sadržaj železa veći. Aydogan i dr. su pokazali da brzina luženja raste sa porastom

koncentracije Fe(III) jona, temperature i brzine mešanja, kao i sa smanjenjem odnosa čvrsto-tečno i veličine čestica [106]. Tako je izluženja cinka nakon 4 sata luženja iznosilo 14,2 i 82,0% pri 40 i 80°C, respektivno. Brzina rastvaranja sfalerita je kontrolisana brzinom reakcije na površini, uz energiju aktivacije 45,3kJ/mol u opsegu 40-80°C.

Luženje galenita rastvorom železo(III)-hlorida odvija se prema reakciji:



Pritzker [108] je uočio da se luženje galenita odvija uz formiranje sloja PbCl_2 koji egzistira između neizreagovalog PbS jezgra i formiranog sloja elementarnog sumpora. Brzina luženja je kontrolisana transportom olovo-hlorida kroz sloj sumpora i krive luženja izgledaju parabolično ako se elementarni sumpor taloži prvenstveno na granici $\text{PbCl}_2\text{-S}^0$. Odstupanje od parabolične zavisnosti koje je primetio, pripisao je porastu sadržaja sumpora na granici S-rastvor.

Kompleksne sulfidne rude često imaju malu slobodnu površinu sa fino rasejanom mineralizacijom. Luženje svakog pojedinačnog minerala zavisi od njegove prirode i asocijacije sa drugim sulfidima. Pri luženju $\text{CuFeS}_2\text{-ZnS-PbS}$ koncentrata železo(III)-hloridom, galenit se luži veoma brzo i lako za razliku od halkopirita čije luženje je dosta sporo [109]. Brzina luženja sfalerita najviše zavisi od sadržaja železa u njegovoj strukturi. Tkačova i dr. [110] su utvrdili da cink, bakar i železo pokazuju različite brzine luženja nakon mehaničke aktivacije, povećavajući na taj način selektivnost luženja. Razlike u brzini luženja su povezane sa različitim stepenom amorfizacije minerala tokom mlevenja. Takođe su uočili da se sa povećanjem koncentracije rastvarača (FeCl_3 , H_2O_2 i dr.) smanjuje selektivnost luženja. S druge strane, mehanička aktivacija pentlandit-halkopiritnog koncentrata nije omogućila selektivnost pri luženju železo(III)-hloridom, jer je poboljšana kinetika luženja oba minerala [111]. Mehaničkom aktivacijom $\text{CuFeS}_2\text{-ZnS-PbS}$ koncentrata dolazi do promene mehanizma luženja halkopirita i sfalerita (iz mešanog prelazi u difuzioni na 70°C), dok je luženje galenita hemijski kontrolisano i nakon aktivacije [112].

Luženje kompleksnih $\text{CuFeS}_2\text{-ZnS-PbS-FeS}_2$ koncentrata rastvorom bakar(II)-hlorida na 100°C je značajno u prvim satima, dok se posle 12 sati praktično zaustavlja [113]. Ako se luženje izvodi bez kiseonika, luženje pirita će biti sprečeno. Najvećom brzinom luži se galenit, potom sfalerit i na kraju halkopirit, veoma sporo. Guy i dr. [114] su odredili energije aktivacije za rastvaranje bakra, cinka, železa i olova iz $\text{CuFeS}_2\text{-ZnS-PbS-FeS}_2$ i one iznose: 37kJ/mol za Cu, 33kJ/mol za Fe, 26 kJ/mol za Zn i 7,5kJ/mol za Pb. Vrednosti energije aktivacije ukazuju da difuzija kroz formirani sloj sumpora oko mineralnih zrna kontroliše brzinu reakcije. Rastvaranje pirita je ograničeno na sitna zrna koja su u asocijacijama sa sfaleritom i halkopiritom.

Istraživanja vezana za luženje rastvorima hlorida su postala veoma značajna zbog njihove dobre rastvorljivosti u vodi.

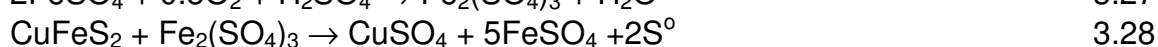
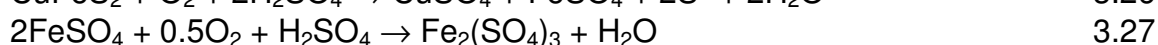
3.3. Luženje sumpornom kiselinom u prisustvu oksidansa

Prednosti luženja sulfida rastvorima sumporne kiseline u poređenju sa drugim reagensima za luženje su iznete u poglavlju 3 i važe i za luženje halkopirita. Kao oksidans pri luženju sulfida sumpornom kiselinom može se koristiti kiseonik ili neko

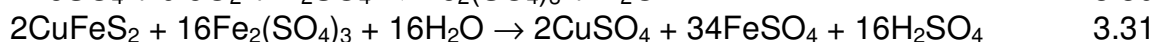
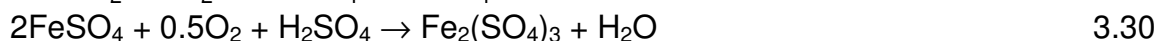
drugo jedinjenje sa jakim oksidacionim svojstvima (KNO_3 , NaNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , MnO_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i sl.).

Kiseonik iz vazduha je najjeftiniji od svih oksidanasa i najčešće se koristi. Oksidacioni potencijal kiseonika u znatnoj meri zavisi od pH vrednosti rastvora. Jedan od nedostataka primene kiseonika iz vazduha je u tome što je njegova rastvorljivost u vodi mala. Sa porastom temperature do 400K rastvorljivost kiseonika se smanjuje, a zatim se dalje povećava [55].

Luženje halkopirita u prisustvu kiseonika je prilično sporo na niskim temperaturama. Le Houillier and Ghali [115] su luženjem veoma finih čestica halkopirita (5 μm) posle 10 sati na 90°C postigli izluženje bakra od 80%. Hemizam oksidacije halkopirita u autoklavu na niskim temperaturama (100-120°C) se odvija do obrazovanja elementarnog sumpora [116-119]. Tipične reakcije su:



Na visokim temperaturama (180-230°C) sulfidni sumpor se oksidiše do sulfata [119] i luženje se odvija prema sledećim reakcijama:

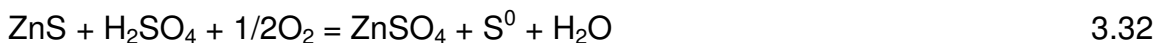


McDonald and Muir [119] su pokazali da se pri luženju na 108°C, 80-90% sulfidnog sumpora oksidiše do elementarnog oblika i da se taj procenat povećava u prisustvu hloridnih jona. Formiranje elementarnog sumpora tokom luženja usporava brzinu hemijske reakcije. Povećanje temperature luženja iznad 120°C radi ubrzanja kinetike je kontraproduktivno jer dovodi do topljenja elementarnog sumpora, koji vlaži i aglomeriše sulfidne čestice i tako otežava difuziju kiseonika iz rastvora do površine minerala [116, 121-122]. Sa porastom temperature od 120°C do 170°C konverzija sulfidnog u elementarni sumpor se smanjuje sa 65% na 52% i zavisi od porekla koncentrata i sastava lužnog rastvora [123]. Pri temperaturama luženja višim od 180°C, sav sumpor se oksidiše do sulfata, pri čemu se brzina stvaranja sulfata smanjuje u prisustvu hloridnih jona [119]. Visoko izluženje bakra moguće je postići samo na temperaturama oko 200°C i višim. Stanczyk and Rampacek [124] su postigli izluženje bakra od 98% pri luženju halkopirita –54 μm na 200°C za 30 min i pritisku kiseonika od 0,79 MPa. King at all [125] su luženjem četiri različita halkopiritna koncentrata na 200°C, 3 sata i pritisku kiseonika od 0.69 MPa dobili izluženje bakra 98-99%.

Hackl i dr [123] su ispitivali površinu minerala halkopirita tokom luženja na 110°C i primetili da se stvaranje elementarnog sumpora odvija preko stvaranja polisulfida bakra CuS_n , gde je $n > 2$, koji se potom veoma sporo razlaže na elementarni sumpor i kupri jon. Nastali sumpor je dovoljno porozan pa difuzija kiseonika kroz njega ne limitira brzinu reakcije. Sa povećanjem temperature povećava se i brzina razlaganja CuS_n , čime se skraćuje vreme pasivizacije halkopirita. Pomenuti model pasivizacije halkopirita je verovatan i pri luženju feri-sulfatom i bakteriološkom luženju u sulfatnim rastvorima.

Sa druge strane, McMillan i dr. [126] ukazuju da se tokom luženja halkopirita stvaraju dva međuprodukta (bornit i kovelin) na površini halkopirita i sprečavaju kontakt halkopirita i elektrolita.

Sfalerit se, takođe, luži sumporno-kiselim rastvorima u prisustvu kiseonika [127]:



Habaši je izučavao mehanizam oksidacije sfalerita i ustanovio da brzina rastvaranja ne zavisi od pritiska kiseonika u oblasti nižih koncentracija kiseline, već samo od koncentracije kiseline [128]. U oblasti viših koncentracije kiseline, brzina rastvaranja zavisi samo od pritiska kiseonika. Prisustvo 5% galenita u sfaleritnom koncentratu smanjuje luženje cinka do 13%, dok prisustvo 10% pirita povećava rastvaranje cinka [129].

Galenit u prisustvu sumporne kiseline i kiseonika reaguje na sledeći način [127]:



Olovo-sulfat je slabo rastvorna so i ostaje u čvrstom ostatku nakon luženja.

A. Akcil [130] je, radi povećanja selektivnosti luženja $\text{CuFeS}_2\text{-FeS}_2$ koncentrata u autoklavu, pre luženja koncentrat pržio na 640°C . Prženjem koncentrata potrebno vreme luženja je značajno smanjeno, ekstrakcija bakra dostigla 85%, dok železa nije prešla 18%.

Vračar i dr. [131] su u cilju oslobađanja halkopirita i sfalerita iz baritne rude i njenog obogaćivanja radi luženja u autoklavu, predložili postupak koga čine tri faze:

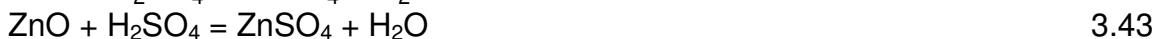
1. redukciono prženje u cilju redukcije BaSO_4 do BaS i luženja prženca vodom radi uklanjanja BaS iz rude
2. magnetne separacije radi uklanjanja pirotina nastalog disocijacijom pirita u fazi magnetna separacije i dobijanja kolektivnog Pb-Zn-Cu koncentrata
3. oksidacionog luženja u autoklavu radi odvajanja bakra i cinka od olova koje ostaje u talogu nakon luženja.

Postupak oksidacionog luženja u autoklavu je uspešno korišćen i za oslobađanje zlata iz refraktarnih sulfidnih ruda [118, 132-133].

Sulfidi su relativno stabilna jedinjenja i pri normalnim uslovima se ne rastvaraju ili veoma slabo rastvaraju u sumpornoj kiselini. Obzirom na to, moraju se prevesti u neki drugi, manje stabilan oblik pogodan za luženje sumpornom kiselinom. Prženjem na temperaturama $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ sulfidi prelaze u sulfate i/ili okside [134]:



Oni se dalje luže u sumpornoj kiselini:

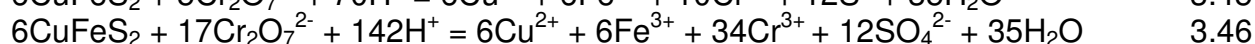
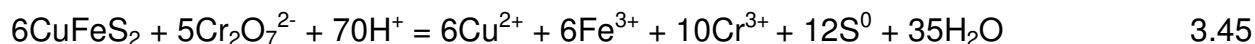


Copur i dr. [135] su Cu-Zn-Pb koncentrat pržili na 800°C, a potom lužili sumpornom kiselinom. Pri optimalnim parametrima procesa: 55°C, gustina 0,1g/cm³, 37mas.% H₂SO₄, 50 min i 300min⁻¹, postigli su izluženje bakra i cinka 99%, dok se izluženje železa kretalo oko 14%.

Oksidacija halkopirita može da se izvede pomoću natrijum-dihromata, odnosno kalijum-dihromata obzirom na visok oksidacioni potencijal dihromatnog jona [136]:



prema sledećim reakcijama [137-141]:



u zavisnosti da li se sulfidni sumpor oksidiše do elementarnog sumpora ili sulfata.

Shantz i Moris [137] su prilikom luženja halkopirita natrijum-dihromatom i sumpornom kiselinom pokazali da se visoko izluženje bakra za vreme od 1 sata može postići na temperaturama bliskim temperaturi ključanja. Kasnije su Murr i Hiskey [138] uočili da pri luženju halkopirita 0,05 M K₂Cr₂O₇ i 0,5 M H₂SO₄ izluženje raste sa porastom temperature do 60°C, a potom počinje da opada. Međutim, pri luženju sa 0,2 M K₂Cr₂O₇ i 0,5 M H₂SO₄ izluženje raste sve do temperature ključanja. Ovakvo ponašanje halkopirita su objasnili promenom mehanizma hemisorpcije na površini i prirodnom nastalog sumpora.

Ispitujući isti sistem Antonijević i dr. [139] su dobili energiju aktivacije od 50kJ/mol za interval 30-80°C i kinetičkom analizom pokazali da je brzina luženja kontrolisana brzinom hemijske reakcije, što je potkrepljeno činjenicom da brzina mešanja ne utiče na izluženje. Za razliku od njih, Aydogan i dr. [140] su dobili energiju aktivacije 24kJ/mol za temperaturni opseg 50-100°C. Kinetika rastvaranje halkopirita je opisana modelom sažimajućeg jezgra sa difuzijom kroz porozni sloj elementarnog sumpora. Ispitivanja su pokazala da brzina reakcije raste sa porastom temperature, koncentracije sumporne kiseline i kalijum-dihromata. Optimalni uslovi luženja pri odnosu Č:T 10 g/l su 0,4 M H₂SO₄, 0,1 M K₂Cr₂O₇, 97°C i brzina mešanja 400 min⁻¹. Pri luženju halkopirita krupnoće -75 + 45 μm, 82% bakra je izluženo na 90°C posle 150 min.

Ruiz i Padilla [141] su ispitujući mogućnost selektivnog luženja bakra iz molibdenitnog koncentrata natrijum-dihromatom dobili visoko izluženje bakra pri koncentraciji natrijum-dihromata većoj od 0,1 M i temperaturi bliskoj temperaturi ključanja. Dobijena je vrednost energije aktivacije od 40 kJ/mol za interval 50-100°C i utvrđeno da je brzina procesa limitirana brzinom difuzije kroz sloj poroznog produkta.

Osim u kombinaciji sa sumpornom kiselinom, dihromatni jon se može upotrebljavati za oksidaciju sulfida u kombinaciji sa drugim kiselinama. Tako je Antonijević [142], ispitujući luženje halkopirita natrijum-dihromatom u rastvoru perhlorne kiseline, ustanovio da se reakcija odvija sporo do 60°C, dok iznad 60°C brzina naglo raste. U temperaturnom intervalu 60-90°C energija aktivacije je 77 kJ/mol, i brzina nije kontrolisana difuzijom, jer brzina mešanja ne utiče na brzinu luženja.

Vodonik-peroksid je veoma jak oksidans (E⁰ = 1,77V), pa je veći broj istraživača ispitivao mogućnosti njegove primene u rastvaranju uranskih ruda [143], mešanih Pb-Zn koncentrata [144], kao i koncentrata halkopirita [145-148], sfalerita [149] i pirita [150-152].

Oksidaciono dejstvo vodonik-peroksida u kiselim rastvorima bazira na njegovoj redukciji [153]:



Vodonik-peroksid može da se ponaša i kao reducent, pri čemu se oksiduje:

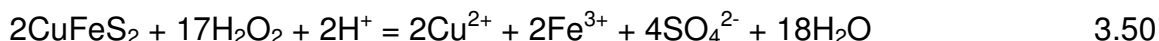


Poznato je da je vodonik-peroksid relativno nestabilno jedinjenje, čije razlaganje može biti katalizovano u prisustvu Fe(III) jona, platine, srebra itd [153]. Produkti razlaganja su kiseonik i voda:

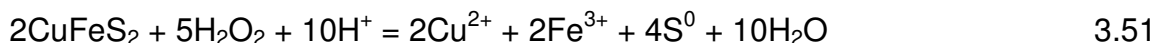


i ova jednačina predstavlja zbir jednačina 3.47 i 3.48.

Dendgeno-difrakcionom (XRD) analizom čvrstog ostataka nakon luženja halkopirita rastvorom 0,5M H₂O₂ i 2M H₂SO₄ pri izluženju bakra od 11,1%, Antonijević i dr. [146] su utvrdili odsustvo elementarnog sumpora i ukazali da je sulfidni sumpor oksidisan do sulfata. Međutim, XRD analizom čvrstog ostataka dobijenog luženjem 5M H₂O₂ i 2M H₂SO₄ tokom koga je rastvoreno 55% halkopirita, utvrđeno je prisustvo manje količine elementarnog sumpora. U skladu sa tim, dominantna reakcija luženja je:



Pored toga, deo sulfidnog sumpora se transformiše do elementarnog oblika:



Brzina luženja halkopirita je kontrolisana brzinom reakcije na površini, a energija aktivacije iznosi 60 kJ/mol.

Misra i Fuerstenau [147] pak tvrde da se najveći deo sulfidnog sumpora transformiše do elementarnog oblika. Na tu činjenicu ukazuju i Mahajan i dr. [148] koji su ispitivali luženje vodonik-peroksidom uz dodatak etilen-glikola koji povećava stabilnost vodonik-peroksida u rastvoru. Kao rezultat toga došlo je do porasta izluženja bakra. Energija aktivacije je iznosila 30 kJ/mol a mehanizma je praćen reakcijom na površini po modelu sažimajućeg jezgra. Elementarni sumpor je bio prisutan na površini halkopirita u vidu odvojenih kristalnih čestica, umesto kontinualnog sloja sumpora koji izaziva pasivizaciju površine halkopirita.

3.4. Luženje azotnom kiselinom i nitratima

Azotna kiselina i nitrati su jaka oksidaciona sredstva. Reakcije sa sulfidima se mnogo razlikuju zavisno od tretiranih sulfida, koncentracije kiseline i temperature. Postepenom oksidacijom u razblaženoj kiselini i na nižoj temperaturi nastaju nitrati, sumpor se oksidiše do sulfata, a nitrat jon redukuje do azot-monoksida. Upotrebljavajući koncentrovaniju kiselinu i veću temperaturu reakcija se ubrzava, najveći deo sumpora se oksidiše do elementarnog oblika, nastaju nitrati metala i nitrat jon redukuje do azot-

dioksida. To je razumljivo, jer koncentrovana azotna kiselina oksidiše azot-monoksid u azot-dioksid dok prolazi kroz nju [154-155].

Habashi [154] smatra da se oksidacija sulfida metala azotnom kiselinom odvija na dva načina:

- oksidacija nitratnim jonom (NO_3^-):



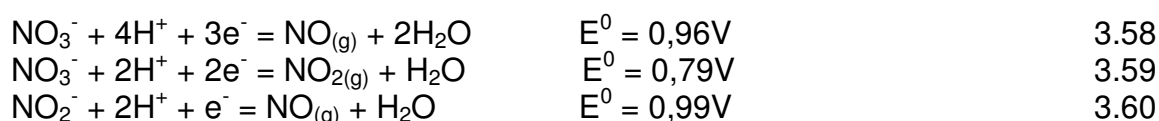
- oksidacija kiseonikom koji nastaje razlaganjem azotne kiseline:



Bjorling i Kolta [155] su utvrdili da sulfidi sa nižim sadržajem sumpora (FeS , Fe_7S_8) prilikom luženja formiraju elementarni sumpor, dok pri luženju sulfida kao što su pirit i halkopirit ravnopravno nastaje elementarni sumpor i sulfati. Sa porastom temperature raste prirast elementarnog sumpora. Sa druge strane, rast koncentracije azotne kiseline dovodi do porasta konverzije sulfidnog sumpora u sulfate, odnosno do oksidacije stvorenog elementarnog sumpora.

Habashi [156] je proučavao proces luženja siromašnog Ni-Cu sulfidnog koncentrata, koji je sadržao 0,5-1,0% Ni, približno istu količinu Cu, 45-60% Fe i 30-35% S na temperaturi ključanja i atmosferskom pritisku. Pri korišćenju 15-30% HNO_3 , sav nikel i bakar prelaze u rastvor, dok elementarni sumpor i železni oksid ostaju u talogu posle osam sati luženja. Van Weert i dr. [157] su razvili NITROX proces, kod koga se upotrebom azotne kiseline vrši ekstrakcija zlata iz refraktarnih piritnih i arsenopiritnih ruda. Pirit i arsenopirit se rastvaraju veoma brzo u vrućoj azotnoj kiselini, zlato i elementarni sumpor ostaju u neizluženom ostatku, a nastali NO se oksidiše na vazduhu ili u reaktoru do NO_2 , koji se rastvara u vodi i stvara HNO_3 , čime je NITROX proces zaokružen. Glavni problem je stvaranje sulfata, što dodatno poskupljuje proces. Droppert i Shang [158] su pri luženju nikel-pirotinskog koncentrata vrućom azotnom kiselinom umanjili formiranje sulfata postepenim dodavanjem male količine azotne kiseline, održavajući, na taj način, njenu koncentraciju konstantno niskom. Postepeno dodavanje HNO_3 obezbeđuje uslove u kojima se elementarni sumpor formira sporije; što dovodi do njegove bolje kristalizacije i olakšava difuziju reaktanata i produkata kroz njega [159].

Primena azotne kiseline kao sredstva za luženje sulfidnih minerala do današnjih dana nije našla neku značajniju primenu. S druge strane, nitratni i nitritni jon se, zbog svog visokog oksidacionog potencijala [54], koriste kao oksidaciona sredstva pri luženju sulfidnih minerala sumpornom kiselinom:



Kompanija "Sunshine Mine" Kellogg, Idaho [160] za luženje Ag-Cu-Fe sulfidnog koncentrata koristi mešavinu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$. Proces se izvodi u autoklavu na 155°C i pritisku od 620 kPa, pri čemu se Cu i Ag rastvaraju, a sulfidni sumpor se oksiduje do elementarnog oblika. Prater i dr. [161] su ispitivali luženje halkopirita u smeši $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ na povišenim temperaturama i potvrdili visoko izluženje bakra, uz konverziju oko 60% sulfidnog sumpora do elementarnog oblika. Bakar su iz rastvora izdvojili solvent ekstrakcijom, železo taložili u obliku jarosita, a azotnu kiselinu regenerisali kroz NO_x gasove. Regeneracije azotne kiseline vrši se oksidacijom NO gasa i njegovim rastvaranjem u vodi:



Bjorling i dr. [162] su predložili sličan metod za ekstrakciju bakra iz halkopiritnih koncentrata. Luženje je vršeno mešavinom sumporne i azotne kiseline na 95°C 2.5 sata.

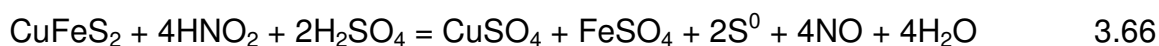
Postoje mišljenja da je process oksidacije sulfida znatno brži u prisustvu nitrozil jona (NO^+) [163]:



i zasnivaju se na činjenici da je luženje brže ako se smeša HNO_3 i H_2SO_4 zameni mešom NaNO_2 i H_2SO_4 . Dodatkom NO_2^- umesto NO_3^- ubrzava se formiranje NO^+ jona:



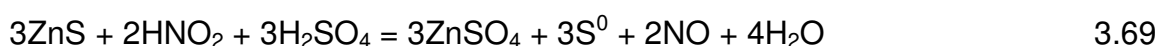
Oksidacija halkopirita u prisustvu NO^+ u autoklavu na 150°C se odvija uz stvaranje elementarnog sumpora [164]:



Regeneracija NO^+ jona se odvija na sledeći način:



Luženje sfalerita u $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ rastvoru se odvija prema jednačini [165]:



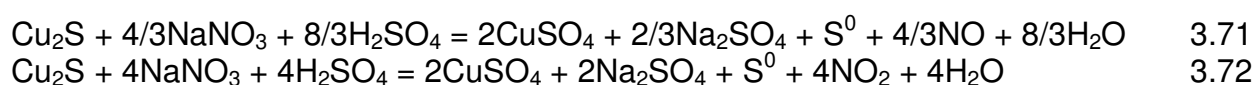
Pri 2,0M H_2SO_4 , 0,2M HNO_3 , 85°C i 0,1MPa O_2 izluženo je 70,1% cinka nakon jednog sata, odnosno 99,2% nakon šest sati luženja. Brzina reakcije je kontrolisana difuzijom kroz sloj sumpora formiranog na površini sfalerita. Dodatkom tetra-hlor-etilena (C_2Cl_4) brzina luženja je značajno povećana i pod istim uslovima iznosila 88,2% nakon jednog, odnosno 99,6% nakon tri sata luženja. Efekat povećanja brzina luženja je rezultat ekstrakcije sumpora formiranog prema jednačini 3.69 od strane C_2Cl_4 :



Difuzioni otpori više ne postoje i brzinu luženja kontroliraju brzina reakcije na površini.

Bredenhann i Van Vuuren [166] su ispitivali luženje nikel-sulfidnog koncentrata sumpornom kiselinom uz korišćenje NaNO_3 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ za oksidaciju sulfida, pri čemu se NaNO_3 pokazao mnogo efikasniji. Reakcija je u početnoj fazi luženja praćena reakcijom na površini prema jednačini $1-(1-x)^{1/3} = kt$, sa energijom aktivacije 88 kJ/mol u temperaturnom opsegu 60-95°C. Tokom luženja nastaje elementarni sumpor koji formira sloj oko čestica koncentrata i smanjuje brzinu reakcije. Difuzija kroz sloj sumpora postaje dominantan mehanizam koji kontroliraju brzinu u kasnijoj fazi luženja.

Luženjem halkozina u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3$ [167-168] postiže se izluženje bakra od 97,82% posle 30 min na 90°C. Brzina reakcije je limitirana hemijskom reakcijom na površini, a energija aktivacije iznosi 60 kJ/mol. Glavne reakcije u sistemu su:



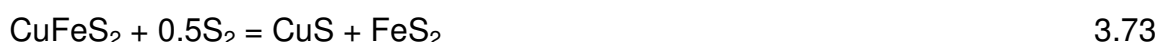
Lizhu i Huiqin su [169] su proučavali proces luženja sulfidnog koncentrata cinka pomoću Fe(III) jona u rastvoru sumporne kiseline i uz dodatak Cu(II) jona i azotne kiseline kao katalizatora. Proces je izvođen na atmosferskom pritisku i na temperaturi 353K. Posle dva sata luženja izluženo je preko 95% cinka.

Ispitivanjem uticaja nitrata (KNO_3 , HNO_3) i nitrita (NaNO_2) na oksidaciju železo(II)-sulfata u rastvoru sumporne kiseline u autoklavu bavili su se Baldwin i Van Weert [170]. Oni su došli do zaključka da prisustvo nitrata ne utiče na oksidaciju železo(II)-sulfata, dok nitriti deluju katalitički i ubrzavaju oksidaciju Fe(II) jona.

3.5. Poboljšanje luženja u kiselim sistemima

Poboljšanje kinetičkih parametara luženja halkopirita i drugih sulfidnih minerala može se postići prethodnom sulfidizacijom halkopirita, dodatkom katalizatora (grafita, Fe praha, Fe_2O_3 , Ag(I), Hg(II) i Bi(III) jona) tokom luženja, luženjem u prisustvu mikrotalasa itd.

Osim zbog ubrzanja luženja, sulfidizacija halkopirita se vrši i zbog selektivnog luženja bakra u odnosu na železo. Demopoulos i Distin [171] su primetili da pri luženju sulfidizovanog halkopirita železo(III)-hloridom na temperaturi ispod 70°C oko 95% bakra prelazi u rastvor, dok je rastvaranje železa beznačajno. Iznad 70°C rastvaranje železa naglo raste. U svojim istraživanjima Padilla i dr. [172-173] su utvrdili da halkopirit reaguje sa gasovitim sumporom na srednjim temperaturama i transformiše se u različite proste sulfide koji se lakše luže. U temperaturnom intervalu 325 do 400°C, transformacija se odvija do kovelina i pirita:



dok se iznad 400°C transformacije odvija do idaita i pirita:



Proces treba izvoditi do 400°C, jer je poželjno odvijanje reakcije (3.73). Luženje kovelina je lakše i brže nego luženje halkopirita. Takođe luženje nakon sulfidizacije može biti selektivno, jer su bakar i železo prisutni kao zasebni sulfidi.

Padilla i dr. [174] su ispitivali luženje sulfidizovanog halkopirita u H₂SO₄-NaCl-O₂ mediju i postigli izluženje bakra preko 90% za manje od 90 min na 100°C. Temperatura i koncentracija hloridnog jona su pokazali odlučujući uticaj na brzinu luženja bakra, dok je izluženje železa bilo manje od 6% u svim slučajevima. Warren i dr. [175] su pri luženju sulfidizovanog halkopirita sumpornom kiselinom na 90°C i parcijalnom pritisku kiseonika 482 kPa izlužili 90% bakra i 27% železa za 1 sat. S druge strane, Padilla i dr. [176] su pri luženju u autoklavu došli do zaključka da se bakar selektivno luži na 100°C i pritisku kiseonika 304 kPa za manje od 3 sata. Pri dužem vremenu luženja dolazi do naglog rastvaranja železa, pri čemu se smanjuje selektivnost. Porast temperature do 120° ima negativan uticaj na izluženje bakra. Parcijalni pritisak kiseonika ima odlučujući uticaj na selektivnost luženja bakra, pri čemu sa porastom parcijalnog pritiska kiseonika raste brzina luženja bakra, ali se selektivnost smanjuje. Analizom čvrstih ostataka luženja utvrdili su da je najveći deo sulfidnog sumpora iz kovelina oksidisan do elementarnog oblika.

Jon srebra je jedan od najefikasnijih katalizatora koji se mogu koristiti radi poboljšanja luženja sulfida. Miller i Portillo [177] su predložili reakcioni model za interpretaciju katalitičkog uticaja Ag(I) jona na luženje halkopirita u kiselim železo(III)-sulfatnim rastvorima. U odsustvu Ag(I) jona oksidaciono luženje halkopirita Fe(III) jonima je otežano formiranjem kompaktnog sloja elementarnog sumpora koji deluje kao difuziona barijera.

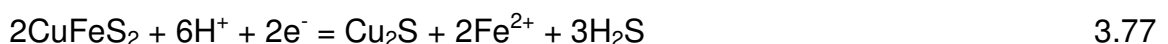
U prisustvu Ag(I) jona, process protiče prema reakcijama:



Rastvaranje halkopirita je brže u prisustvu Ag(I) jona, jer je sloj čvrstog produkta (mešavina elementarnog sumpora i Ag₂S) porozan i nekompaktan. Gomez i dr. [178] su, SEM I AES analizom površine luženog halkopirita u prisustvu Ag(I), odnosno Hg(II) jona utvrdili prisustvo Ag₂S i HgS na površini.

Hiroyoshi i dr. [179] su utvrdili da brzina luženja halkopirita u rastvoru sumporne kiseline zavisi od redoks potencijala koji je određen odnosom Fe(III) i Fe(II) jona i da je viša pri redoks potencijalima ispod kritične vrednosti. Model pretpostavlja luženje u dva stupnja: najpre se halkopirit redukuje u prisustvu Fe(II) jona do Cu₂S, a on potom oksidiše sa Fe(III) do Cu(II) jona.

Tokom redukcije halkopirita nastaje vodonik-sulfid:



koji reaguje sa Ag(I):



Smanjenjem koncentracije Ag u tečnoj fazi dolazi do povećanja kritičnog potencijala stvaranja Cu₂S i brzog luženja bakra. Kritični potencijal stvaranja Cu₂S je određen prisustvom Ag(I) jona i raste sa porastom njihove koncentracije.

Primenu mikrotalasa radi poboljšanja kinetike luženja halkopirita ispitivalo je više autora [180-184]. Havlik i dr. [181] su ispitivali uticaj mikrotalasa na luženje halkopirita u

sistemu FeCl_3+HCl i potvrdili značajno povećanje brzine luženja bakra u odnosu na konvencionalno luženja. Uočili su da tokom izvođenja eksperimenta dolazi do brzog zagrevanje pulpe i intenzivne agitacije bez mehaničkog mešanja. Al-Harabsheh i Kingman [183] su pri analizi rezultata uticaja mikrotalasa na luženje halkopirita dobijenih od različitih autora konstatovali značajna neslaganja oko uticaja mikrotalasa na hidrometalurške sisteme i nisu imali jasno objašnjenje za povećanje brzine luženja bakra u prisustvu mikrotalasa. Kasnije su, ispitujući luženje u sistemu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ uočili manju brzinu luženja pri mehaničkom mešanju rastvora u odnosu na brzinu bez mešanja [184]. Pozitivno dejstvo mikrotalasa su pripisali rastu temperature na površini čestica halkopirita u odnosu na temperaturu u zapremini rastvora. Rezultati dobijeni sa i bez prisustva mikrotalasa najbolje se linearizuju primenom modela sazimajućeg jezgra kod koga je reakcija hemijski kontrolisana. Dobijene energije aktivacije su 76,5 kJ/mol za luženje u prisustvu mikrotalasa i 79,5 kJ/mol za standardno luženje.

4. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

4.1. Materijal

Za eksperimentalna ispitivanja čiji su rezultati prikazani u ovom radu korišćeni su uzorci halkopiritnog i mešanog polimetaličnog koncentrata dobijeni flotacijom polimetalične rude ležišta "Rudnik". Polimetalično ležište "Rudnik" je najveće i najdetaljnije istraženo ležište u Šumadijskoj zoni. Kao korisne komponente u rudi javljaju se olovo, cink, bakar, srebro i bizmut. Sadržaj olova i cinka je promenljiv i varira u širokim granicama u okviru jednog rudnog tela. Rudna tela u kontaktolitima sadrže najčešće oko 4% olova i cinka zajedno, do 0,5% Cu, srebra ispod 150 ppm i bizmuta do 450 ppm.

Pirotin je najzastupljeniji mineral u ležištu. Značajan deo u mineralnoj paragenezi imaju i sfalerit, galenit, halkopirit i arsenopirit.

4.2. Radni parametri istraživanja

Cilj ovog rada je ispitivanje kinetike i mehanizma procesa radi određivanja najpovoljnijih uslova luženja bakra iz halkopiritnog i bakra, cinka i železa iz polimetaličnog Cu-Zn-Pb koncentrata rastvorom sumporne kiseline i jednog od dva oksidaciona sredstva (NaNO_3 i H_2O_2).

U cilju određivanja optimalnih uslova procesa luženja halkopiritnog koncentrata u sistemima H_2SO_4 - NaNO_3 i H_2SO_4 - H_2O_2 , vršena su ispitivanja uticaja sledećih radnih parametara, i to:

H_2SO_4 - NaNO_3 sistem

1. Temperature: 70, 75, 80, 85 i 90°C i vremena luženja: 20, 40, 60, 90, 120, 180 i 240min., pri brzini mešanja od 300 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5 mol/dm^3 , koncentraciji NaNO_3 0,6 mol/dm^3 , veličini čestica -37 μm , i gustini 20g koncentrata/1,2 dm^3 rastvora.
2. Brzine mešanja: 100, 200, 300 i 450 min^{-1} , pri temperaturi 80°C, koncentraciji H_2SO_4 1,5 mol/dm^3 , koncentraciji NaNO_3 0,6 mol/dm^3 , veličini čestica -37 μm , i gustini 20g koncentrata/1,2 dm^3 rastvora.
3. Koncentracije sumporne kiseline: 0,6, 1,0, 1,5 i 2,0 mol/dm^3 , pri temperaturi 80°C, brzini mešanja od 300 min^{-1} , koncentraciji NaNO_3 0,6 mol/dm^3 , veličini čestica -37 μm , i gustini 20g koncentrata/1,2 dm^3 rastvora.
4. Koncentracije natrijum-nitrata: 0,15, 0,3, 0,45, 0,6, 0,75 i 0,9 mol/dm^3 , pri temperaturi 80°C, brzini mešanja od 300 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5 mol/dm^3 , veličini čestica -37 μm , i gustini 20g koncentrata/1,2 dm^3 rastvora.
5. Veličine čestica koncentrata: -37, +37-54, +54-75, +75 μm , pri temperaturi 80°C, brzini mešanja od 300 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5 mol/dm^3 , koncentraciji NaNO_3 0,6 mol/dm^3 , i gustini 20g koncentrata/ 1,2 dm^3 rastvora.

H₂SO₄-H₂O₂ sistem

1. Temperature: 25, 30, 35, 40 i 45°C i vremena luženja: 20, 40, 60, 90, 120, 180 i 240min., pri brzini mešanja od 100 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5 mol/dm³, koncentraciji H₂O₂ 1,0 mol/dm³, veličini čestica -37μm, i gustini 2,4g koncentrata/1,2dm³ rastvora.
2. Brzine mešanja: 100, 200, 300 min⁻¹ i bez mešanja, pri temperaturi 40°C, koncentraciji H₂SO₄ 1,5 mol/dm³, koncentraciji H₂O₂ 1,0 mol/dm³, veličini čestica -37μm, i gustini 2,4g koncentrata/1,2dm³ rastvora.
3. Koncentracije sumporne kiseline: 0,6, 1,0, 1,5 i 2,0mol/dm₃, pri temperaturi 40°C, brzini mešanja od 100 min⁻¹, koncentraciji H₂O₂ 1,0 mol/dm³, veličini čestica -37μm, i gustini 2,4g koncentrata/1,2dm³ rastvora.
4. Koncentracije vodonik-peroksida: 0,2, 0,5, 1,0 i 2,0mol/dm₃, pri temperaturi 40°C, brzini mešanja od 100 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5 mol/dm³, veličini čestica -37μm, i gustini 2,4g koncentrata/1,2dm³ rastvora.
5. Veličine čestica koncentrata: -37, +37-54, +54-75, +75μm, pri temperaturi 40°C, brzini mešanja od 100 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5 mol/dm³, koncentraciji H₂O₂ 1,0 mol/dm³, i gustini 2,4g koncentrata/ 1,2dm³ rastvora.

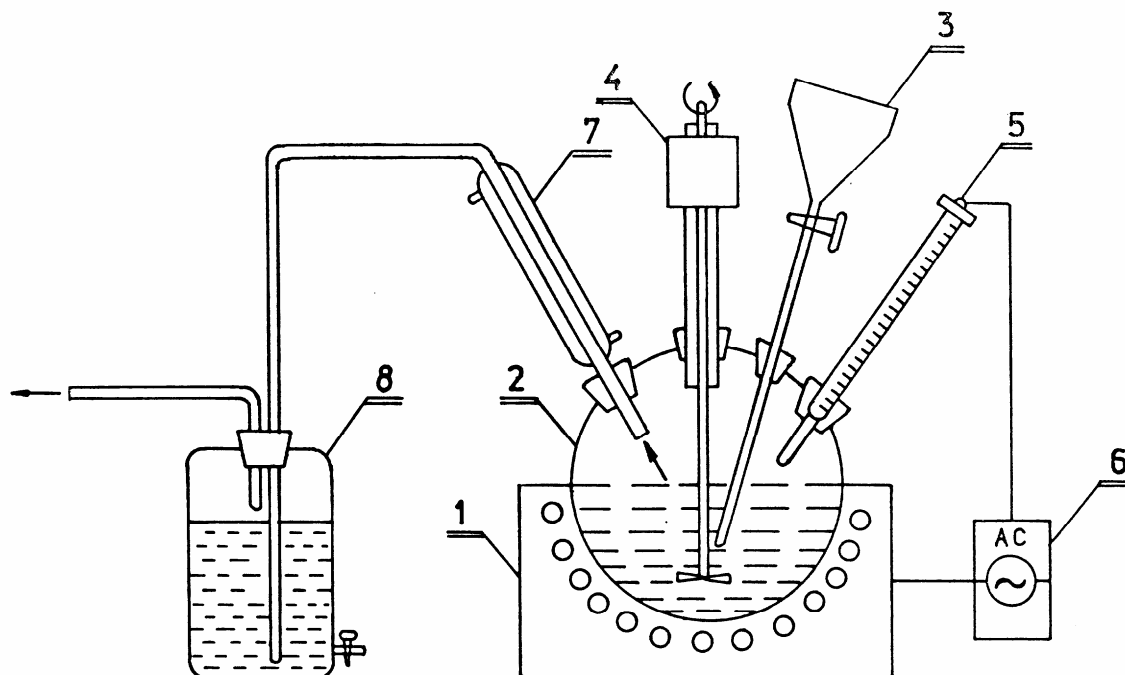
Radi poređenja rezultata luženja halkopiritnog i polimetalnog koncentrata, ispitan je uticaj temperature i vremena na luženje polimetalnog koncentrata u istim sistemima pri čemu su ostali parametri bili identični parametrima pri luženju halkopiritnog koncentrata.

4.3. Opis aparature

Ispitivanje procesa oksidacionog luženja halkopiritnog i polimetalnog koncentrata pri standardnim uslovima je vršeno na aparaturi prikazanoj na slici 4.1. Aparatura se sastoji iz sledećih osnovnih delova: reakcionog suda, elektrootporne kalote za grejanje suspenzije, sistema za uvođenje kiseline i oksidansa u reakcioni prostor sa regulatorom protoka, kontaktnog živinog termometra sa relejskim prekidačem za održavanje konstantne temperature, električne mešalice, kondenzatora i apsorbera.

Balon za luženje je smešten i fiksiran u oblikovanom grejaču. Unošenje rastvora za luženje u reakcioni sud vrši se preko staklene cevčice i regulatora protoka. Sa druge strane balona nalazi se termometar sa termostatom. Balon za luženje je zatvoren vodenim čepom kroz koji prolazi mešalice. Iz reakcionog prostora se gasovi odvede preko kondenzatora do apsorbera gde se vrši apsorpcija azotnih oksida.

Opisana aparatura je omogućavala zagrevanje suspenzije i održavanje konstantne temperature, kondenzaciju pare i održavanje konstantne zapremine i konstantne brzine mešanja. Hermetičko zatvaranje reakcionog suda omogućava zagrevanje do 95°C, bez promene zapremine rastvora usled isparavanja.



Slika 4.1. Aparatura za luženje pri standardnim uslovima: 1-elektrootporna kalota, 2-reakcioni sud, 3-staklena cev sa regulatorom protoka, 4-električna mešalica, 5-kontaktni živin termometar, 6-relejski prekidač, 7-hladnjak sa kondenzatorom, 8-apsorber.

4.4. Način izvođenja eksperimenta

Nakon sklapanja aparature pristupa se izvođenju eksperimenta. U reakcioni sud se unosi izračunata zapremina rastvora H_2SO_4 i NaNO_3 (H_2O_2). Reakcioni sud se zatim zatvara vodenim čepom, uključuje se elektro-otporna kalota (grejač) i voda za hlađenje kondenzatora. Po dostizanju zadate temperature u reakcioni sud se unosi izmerena količina koncentrata, uključuje mešalica sa kontrolisanim brojem obrtaja i meri vreme trajanja procesa luženja. Za vreme trajanja procesa kontrolišu se zadati parametri.

Po dostizanju zadatih vremena luženja uzimaju se probe (10 ml) i filtracijom odvajaju neizluženi ostatak. Na osnovu sadržaja bakra u rastvorima, određuju se stepeni izluženja.

Nakon završetka opita, rastvor se filtrira. Talog se, najpre, ispira, potom suši na temperaturi od 105°C i vrši njegova karakterizacija.

4.5. Metode praćenja rezultata

Za karakterizaciju polaznih uzoraka koncentrata i čvrstih ostataka luženja, kao i određivanje sadržaja metala u rastvoru korišćene su sledeće metode:

- analitička,
- metoda rentgenske difrakcije (XRD),
- metoda termogravimetrijske (TG) i diferencijalno termičke analize (DTA)
- metoda optičke mikroskopije i
- metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) sa energetski disperzionom spektroskopijom (EDS) analizom.

Za utvrđivanje stepena izluženja bakra, cinka i železa iz koncentrata korišćene su analitičke metode razvijene u Laboratoriji za hemijsku karakterizaciju Instituta za tehnologiju nukleranih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) u Beogradu. Sadržaji bakra, cinka i železa u rastvoru su određivani na atomsko-apsorpcionom spektrofotometru PERKIN ELMER model ANALYST 300. Talози su pripremani rastvaranjem uzoraka u mineralnim kiselinama, kako bi se sadržaj pomenutih elemenata u njima takođe mogao određivati na atomskoapsorpcionom spektrofotometru [185]. Kao izvor zračenja korišćene su šuplje katode za dati element ispitivanja. Apsorpcija je vršena u plamenu acetilen-vazduh, na talasnim dužinama: Zn-213,9nm, Cu-328,8nm, Pb-283,3nm i Fe-248,3nm.

Rendgenska difrakciona analiza je korišćena za određivanje i praćenje faznog sastava koncentrata i čvrstih ostataka luženja.

Uzorci halkopiritnog koncentrata i čvrsti ostaci njegovog luženja su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda=1,54178\text{\AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ i vremenu od 0,25s, a u opsegu od 4° do $70^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40kV i struji 30mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1mm.

Uzorci polimetaličnog koncentrata i čvrsti ostaci njegovog luženja su snimani na rentgenskom difraktometru marke SIMENS, model D500 sa $\text{CuK}\alpha$ antikatodom $\lambda=1,54051\text{\AA}$ i sa Ni filtrima, pri naponu od 40kV i struji 30mA. Ugaoni opseg se kretao od $10-90^\circ$ ugla 2θ sa korakom 0,02 i vremenskom konstantom 0,5s. Dobijeni difraktogrami tretiranih uzoraka analizirani su korišćenjem softverskog programa DIFFRACT AL koji poseduje bazu podataka standarda na osnovu kojih se određuje fazni sastav tretiranih uzoraka.

Pregledne mineraloške analize uzoraka urađene su pod stereomikroskopom za odbijenu svetlost, za makroskopsku identifikaciju prisutnih minerala. Uvećanje objektivna je od 1 do 4x.

Mikroskopske kvalitativne mineraloške analize urađene su u odbijenoj svetlosti pod polarizacionim mikroskopom. Uvećanje objektivna je od 1,6 do 50x. U daljem tekstu detaljno su prikazani dobijeni rezultati.

Za kvantitativne mineraloške analize koncentrata i čvrstih ostataka luženja, rudni preparati za mikroskopska ispitivanja izrađeni su u pleksiglasu, sa nanošenjem uzorka srednje gustine i površinom preparata od $2,2\text{ cm}^2$.

Kvalitativna mineraloška analiza rađena je pod polarizacionim mikroskopom za odbijenu svetlost u vazduhu i imerziji (kedrovo ulje). Minerali jalovine nisu određivani pojedinačno, već je u tekstu dat njihov generalni opis.

Kvantitativna mineraloška analiza urađena je metodom paralelnih profila, sa rastojanjem od 1 mm. Rastojanje između ispitivanih polja i profila pomerana su ručno. Uvećanje objektivna je u funkciji veličine agregata i kreće se od 10 do 50x. Površine ispitivanih zrna određivane su pomoću programskog paketa **OZARIA v2.5** i sistema za mikrofotografiju [186].

Strukturne karakteristike agregata podeljene su u pet motiva:

SAMOSTALNA ZRNA – predstavljaju slobodna mineralna zrna sa oko 100% vidljivom površinom.

SA UKLOPCIMA – predstavlja ispitivani mineral, koji u sebi sadrži druge minerale čije ukupne površine ne prelaze 10-30% (inkluzije, relikti, izdvajanja, i dr.) – mineral *domaćin*.

IMPREGNACIJA – predstavlja ispitivani mineral, koji je uklopljen u drugim mineralima, gde njegova ukupna površina ne prelazi 10-30% (inkluzija, relikv, izdvajanje, i dr.) – mineral *gost*.

PROSTI SRASLAC – predstavlja ispitivani mineral, koji je jednostavno srastao sa jednim mineralom, gde njegova ukupna površina se kreće od 30-70% (dvojni sraslaci, izdvajanja, pseudomorfoza, raspadi “čvrstih” rastvora, i dr.).

SLOŽENI SRASLAC – predstavlja ispitivani mineral, koji je srastao sa više minerala, gde se njegova ukupna površina kreće od 10-50% (višebrojni sraslaci, izdvajanja, pseudomorfoze, oksidacija, raspadi “čvrstih” rastvora, i dr.).

Dobijene površine minerala u procentima koriguju se pomoću programskog paketa **KVAMAS v3.0**, i to:

1. Kvantitativna analiza, preko specifičnih gustina minerala i njihovih površina.
2. Preko hemijskih analiza na: Cu, Zn i Pb.

Metoda je delimično modifikovana, gde je sadržaj elementarnog sumpora dobijen računski preko sadržaja sulfida i sulfata. Od opreme su za ispitivanja korišćeni binokularna lupa firme Leitz Wetzlar, polarizacioni mikroskop za odbijenu i propuštenu svetlost marke “JENAPOL-U”, firme Carl Zeiss-Jena i sistem za mikrofotografiju “STUDIO PCTV” (Pinnacle Systems).

Termogravimetrijska (TG) i diferencijalno termička (DTA) ispitivanja spadaju u metode termijske analize, kojima se izučavaju sastavi minerala, hemijskih jedinjenja i drugih složenih supstanci. Diferencijalno termijska analiza (DTA), zasniva se na upoređivanju termičkih svojstava ispitivanog uzorka i termički inertnog materijala [187-188].

Pri termičkom tretiranju različitih materijala u zavisnosti od mineraloškog sastava dolazi do promena koje su vezane sa termičkim efektima ili promenom mase. Ove promene nastaju na određenoj temperaturi ili temperaturnoj oblasti.

Temperaturni efekti dobijeni na krivama DTA, TG i DTG karakteristični su za određene minerale, odnosno hemijska jedinjenja ili faze. Pri analizi se koriste etalonski termogrami, odnosno krive dobijene pri tretiranju čistih minerala ili faza.

Ispitivanja su izvršena u Laboratoriji za fizičko-hemijsku karakterizaciju ITNMS-a u Beogradu, na uređaju firme NETZSH model 409 Ep koji se sastoji iz peći za zagrevanje uzorka, TG DTA termovaga, komandnog dela i kompjutersa sa programom za obradu rezultata.

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) korišćen je za proučavanje kvantitativne analize veličine i oblika čestica polaznih uzoraka i za praćenje morfoloških promena tretiranih uzoraka pri povećanjima od 3000-30000 puta. Energetski disperziona spektroskopija (EDX analiza) je vršena na uređaju koji je kupovan sa skening elektronskim mikroskopom. Izborom odgovarajućeg napona i jačine elektronskog mlaza obezbeđuje se adekvatna ekscitacija prisutnih elemenata, tako da je moguće odrediti kvalitativni i kvantitativni sastav faze u mikrostrukturi uzorka. U to svrhu korišćena je SEM tipa JEOL sa softverskim paketom PAX, rezolucijom 20kV, naponom ekscitacije 0,2-30kV, maksimalnim uvećanjem 50000 puta i sa sekundarnim detektorom elektrona.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Termodinamička analiza procesa luženja u ispitivanim sistemima

Termodinamička analiza i kinetika procesa luženja u ispitivanim sistemima obuhvata TD analizu procesa luženja halkopirita, sfalerita, galenita i pirotina pri standardnim uslovima.

5.1.1. Termodinamika hemijskih reakcija

Termodinamička analiza hemijskih reakcija koje se odvijaju u toku nekog procesa, pruža mogućnost za procenu verovatnoće odvijanja pojedinačnih reakcija i izbor temperaturskih uslova za njihovo odigravanje.

Termodinamička analiza zasniva se na proračunu promene Gibsove energije, odnosno, konstanti ravnoteža hemijskih reakcija. Hemijska reakcija odigrava se sleva na desno po jednačini i to sa verovatnoćom prioriteta utoliko većom ukoliko je negativnija vrednost promene Gibsove energije [189]:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T \Delta S_T^o = -RT \ln k \quad 5.1$$

Dakle, termodinamička analiza omogućava da se na osnovu promene Gibsove energije pre eksperimentalnog istraživanja odrede:

- verovatnoća odigravanja hemijskih reakcija,
- verovatnoća nastajanja odgovarajućih produkata reakcije,
- mogući redosled odvijanja reakcija,
- stepen pomeranja ravnoteže pojedinih reakcija (preko vrednosti k).

Da bi smo izveli proračun vrednosti promene slobodne energije potrebno je prethodno poznavati: [189]

- hemizam procesa,
- vrednosti termodinamičkih funkcija: entalpije i entropije obrazovanja komponenata pri standardnim uslovima ($p = 101,325 \text{ kPa}$ i $T = 298 \text{ K}$),
- zavisnost specifičnih toplota komponenata reakcije od temperature.

5.1.1.1. Metoda korišćena za proračun Gibsove energije

Promena slobodne energije sa promenom temperature data je jednačinom [189]:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad 5.2$$

gde je: ΔH - promena entalpije hemijske reakcije.

Za tačan proračun promene slobodne energije u zavisnosti od temperature uzima se u obzir i da se promena entalpije reakcije menja sa temperaturom. Ova promena izražava se Kirhofovom zakonom (Kirchoff):

$$\left(\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad 5.3$$

gde je: ΔC_p - razlika molarnih toplotnih kapaciteta proizvoda i reaktanata hemijske reakcije

Ako je ΔC_p izraženo u obliku:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2} + \Delta d T^2 \quad 5.4$$

i ako u posmatranom intervalu temperature ne dolazi do fazne transformacije nekog reaktanta ili proizvoda, neodređeni integral jednačine 5.4 će glasiti:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \Delta c \frac{1}{T} + \frac{\Delta d}{3} T^3 \quad 5.5$$

Standardna promena entalpije (ΔH_0) je ovde integraciona konstanta, čija vrednost se može odrediti ako je poznata promena entalpije posmatrane reakcije na nekoj temperaturi (na primer na 298 K).

Kada se jednačina 5.5 uvrsti u jednačinu 5.3 dobija se:

$$d \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} dT = - \left(\frac{\Delta H_0}{T^2} + \frac{\Delta a}{T} + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \Delta c \frac{1}{T^3} + \frac{\Delta d}{3} T \right) dT \quad 5.6$$

tako da dobijena jednačina može da se integriše uz uslov konstantnog pritiska. Neodređeni integral ove jednačine glasi:

$$\frac{\Delta G}{T} = I + \frac{\Delta H_0}{T} - \Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2} T - \frac{\Delta c}{2} \frac{1}{T^2} + \frac{\Delta d}{6} T^2 \quad 5.7$$

i iz njega može ΔG da se izrazi eksplicitno:

$$\Delta G = \Delta H_0 + IT - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{2} \frac{1}{T} + \frac{\Delta d}{6} T^3 \quad 5.8$$

Konstanta integraljenja i može da se odredi, ako je za posmatranu reakciju poznata promena slobodne energije na nekoj temperaturi (na primer na 298 K).

Na osnovu jednačina 5.1.-5.8. i sopstvene baze termodinamičkih veličina, Outokumpu-Finland, zasniva se proračun promene Gibsove energije primenom softvera "HSC-Chemistry".

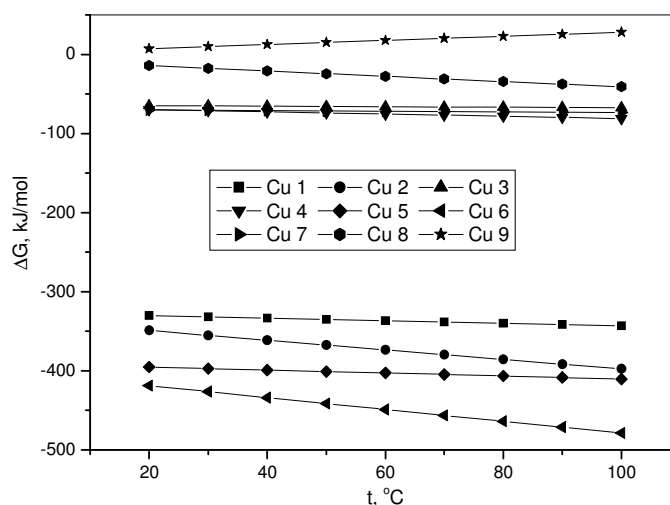
5.1.2. Termodinamička analiza procesa luženja u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

U poglavlju 3 date su, na osnovu literaturnog pregleda prethodnih istraživanja, hemijske reakcije luženja halkopiritnih i polimetaličnih sirovina u sulfatnim i nitratnim rastvorima pri standardnom pritisku. Termodinamička analiza ovih reakcija je urađena korišćenjem programa "HSC-Chemistry", na osnovu njegove baze podataka za termodinamičke veličine koje su potrebne za izračunavanje promene Gibsovih energija za izabrane reakcije, u ispitivanom intervalu temperatura.

U tabeli 5.1. prikazane su reakcije u sistemu $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ odabrane za termodinamičku analizu [54, 154-164, 167]. Dobijene vrednosti promene Gibsove energije u zavisnosti od temperature prikazane su na slici 5.1.

Tabela 5.1. Izabrane reakcije za termodinamičku analizu u sistemu $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Ozna-ka	Reakcija
Cu 1	$\text{CuFeS}_2 + 4/3\text{NaNO}_3 + 8/3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2/3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{S}^0 + 4/3\text{NO} + 8/3\text{H}_2\text{O}$
Cu 2	$\text{CuFeS}_2 + 4\text{NaNO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{S}^0 + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
Cu 3	$\text{FeSO}_4 + 1/3\text{NaNO}_3 + 2/3\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 1/6\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1/3\text{NO} + 2/3\text{H}_2\text{O}$
Cu 4	$\text{FeSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 1/2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Cu 5	$\text{CuFeS}_2 + 5/3\text{NaNO}_3 + 10/3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 5/6\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{S}^0 + 5/3\text{NO} + 10/3\text{H}_2\text{O}$
Cu 6	$\text{CuFeS}_2 + 5\text{NaNO}_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 5/2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{S}^0 + 5\text{NO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
Cu 7	$\text{CuFeS}_2 + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{CuSO}_4 + 5\text{FeSO}_4 + 2\text{S}^0$
Cu 8	$\text{NO} + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Cu 9	$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$



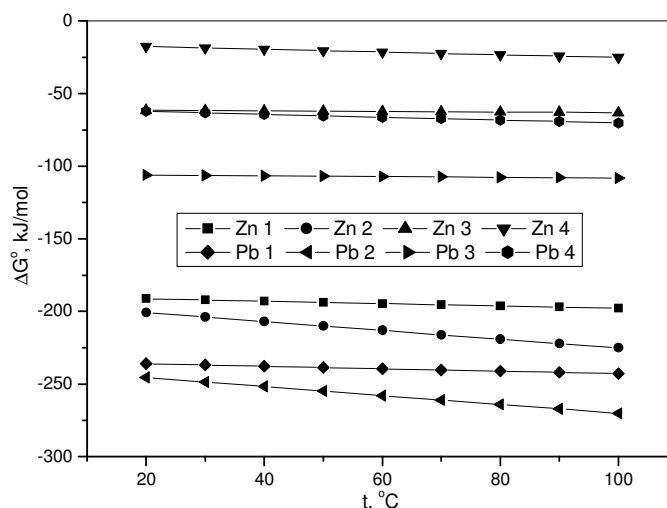
Slika 5.1. Zavisnost $\Delta G^\circ = f(T)$ za reakcija luženja u sistemu $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Oksidaciono luženje halkopirita rastvorom $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$ se pri normalnom pritisku odvija uz izdvajanje elementarnog sumpora i azot-monoksida i azot dioksida (slika 5.1.). Odnos NO i NO_2 u gasovitim produktima i odnos elementarnog sumpora i sulfata stvorenih oksidacijom sulfidnog sumpora zavisi od koncentracije nitrarnog jona [158]. Tokom luženja, bakar prelazi u rastvor u obliku bakar(II)-sulfata, a železo kao fero-sulfat. Baldwin I Van Weert [170] su pokazali da prisustvo nitrata ne utiče na oksidaciju Fe(II) jona. Azot-monoksid se oksidiše do azot-dioksida, koji se rastvara u vodi gradeći azotnu kiselinu.

U tabeli 5.2. prikazane su reakcije u sistemu $\text{ZnS-PbS-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$ odabrane za termodinamičku analizu [154-155, 163, 165]. Dobijene vrednosti promene Gibsove energije u zavisnosti od temperature prikazane su na slici 5.2.

Tabela 5.2. Izabrane reakcije za termodinamičku analizu u sistemu $\text{ZnS-PbS-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$

Oznaka	Reakcija
Zn 1	$\text{ZnS} + 2/3\text{NaNO}_3 + 4/3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 1/3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}^0 + 2/3\text{NO} + 4/3\text{H}_2\text{O}$
Zn 2	$\text{ZnS} + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}^0 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Zn 3	$\text{ZnS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{S}^0$
Zn 4	$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
Pb 1	$\text{PbS} + 2/3\text{NaNO}_3 + 4/3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 1/3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}^0 + 2/3\text{NO} + 4/3\text{H}_2\text{O}$
Pb 2	$\text{PbS} + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}^0 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Pb 3	$\text{PbS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{PbSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{S}^0$
Pb 4	$\text{PbS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$



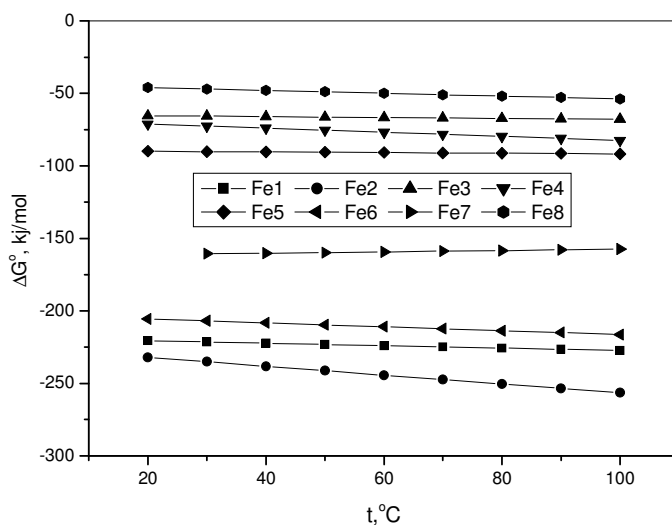
Slika 5.2. Zavisnost $\Delta G^\circ = f(T)$ za reakcije luženja u sistemu $\text{ZnS-PbS-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$

Luženje sfalerita i galenita sumporno kiselim rastvorom u prisustvu natrijum-nitrata termodinamički je moguće u ispitivanom temperaturnom intervalu. Pri navedenim uslovima sfalerit se prevodi u rastvor u obliku lako rastvornog sulfata (reakcije Zn1 i Zn2), dok se galenit oksidiše do teško rastvornog sulfata koji ostaje u čvrstom ostatku od luženja (reakcije Pb1 i Pb2). Sa porastom temperature raste termodinamička mogućnost oksidacije galenita i sfalerita (slika 5.2.).

U tabeli 5.3. prikazane su reakcije u sistemu $\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$ odabrane za termodinamičku analizu [154-158, 165]. Prilikom proračuna promene Gibsove energije reakcija luženja pirofena, izabrana vrednost za x u formuli $\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x$ iznosila je 8, što odgovara jedinjenju Fe_7S_8 , odnosno $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$. Dobljene vrednosti promene Gibsove energije u zavisnosti od temperature prikazane su na slici 5.3.

Tabela 5.3. Izabrane reakcije za termodinamičku analizu u sistemu $\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$

Ozna ka	Reakcija
Fe1	$(3/x-1)\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaNO}_3 = 3\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + (3x/x-1)\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
Fe2	$(1/x-1)\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaNO}_3 = \text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + (x/x-1)\text{S} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Fe3	$\text{FeSO}_4 + 1/3\text{NaNO}_3 + 2/3\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 1/6\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1/3\text{NO} + 2/3\text{H}_2\text{O}$
Fe4	$\text{FeSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 1/2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Fe5	$(1/x-1)\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{FeSO}_4 + (x/x-1)\text{S}$
Fe6	$(2/x-1)\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaNO}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + (2x/x-1)\text{S} + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
Fe7	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Fe8	$(1/x-1)\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + (1/x-1)\text{S}$



Slika 5.3. Zavisnost $\Delta G^\circ = f(T)$ za reakcije luženja u sistemu $\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$

Luženje pirofena sumporno kiselim rastvorom u prisustvu natrijum-nitrata termodinamički je moguće u posmatranom temperaturnom intervalu. Visokom negativnom vrednošću promene Gibsove energije odlikuje se reakcija oksidacije pirofena do železo(II)-sulfata. Reakcija oksidacije pirofena do hematita je takođe termodinamički verovatna, s tim što se hematit, potom, rastvara u sumpornoj kiselini do železo(III)-sulfata.

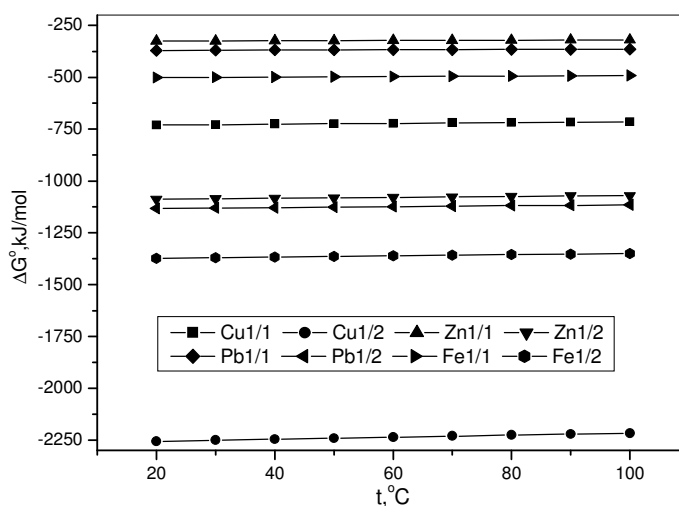
5.1.3. Termodinamička analiza procesa luženja u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$

U poglavlju 3 date su, na osnovu literaturnog pregleda prethodnih istraživanja, hemijske reakcije luženja halkopiritnih i polimetaličnih sirovina rastvorom sumporne kiseline i vodonik-peroksida pri standardnom pritisku.

U tabeli 5.4. prikazane su reakcije u sistemu $\text{CuFeS}_2\text{-ZnS-PbS-Fe}_{x-1}\text{S}_x\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ odabrane za termodinamičku analizu [144-152]. Dobijene vrednosti promene Gibsove energije u zavisnosti od temperature prikazane su na slici 5.4.

Tabela 5.4. Izabrane reakcije za termodinamičku analizu u sistemu $\text{CuFeS}_2\text{-ZnS-PbS-Fe}_{x-1}\text{S}_x\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$

Oznaka	Reakcija
Cu1/1	$\text{CuFeS}_2 + 5/2\text{H}_2\text{O}_2 + 5/2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{S}^0 + 5\text{H}_2\text{O}$
Cu1/2	$\text{CuFeS}_2 + 17/2\text{H}_2\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
Zn1/1	$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$
Zn1/2	$\text{ZnS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{ZnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
Pb1/1	$\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$
Pb1/2	$\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
Fe1/1	$\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x + 3(x-1)/2\text{H}_2\text{O}_2 + 3(x-1)/2\text{H}_2\text{SO}_4 = (x-1)/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + x\text{S}^0 + 3(x-1)\text{H}_2\text{O}$
Fe1/2	$\text{Fe}_{x-1}\text{S}_x + (8x+(x-3))/2\text{H}_2\text{O}_2 + (x-3)/2\text{H}_2\text{SO}_4 = (x-1)/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (8x+2(x-3))/2\text{H}_2\text{O}$



Slika 5.4. Zavisnost $\Delta G^\circ = f(T)$ za reakcije luženja u sistemu $\text{CuFeS}_2\text{-ZnS-PbS-Fe}_{x-1}\text{S}_x\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$

Termodinamička analiza procesa luženja halkopirita, sfalerita, galenita i pirotina rastvorom sumporne kiseline i vodonik-peroksida pokazuje velike negativne vrednosti promene Gibsove energije za svaki mineral, što ukazuje na relativno lako i brzo odvijanje reakcija u pomenutom sistemu (slika 5.4.). Bakar i cink se luženjem prevode u rastvor u obliku odgovarajućih sulfata. Za razliku od njih, olovo-sulfat, obzirom na zanemarljivu rastvorljivost, ostaje u čvrstim ostacima luženja. Železo se oksidiše do

Fe(III) jona koji, potom, učestvuje u procesu u svojstvu reagensa za luženje. Bredenhann and Van Vuuren [166], ukazuju da je luženje sulfida mnogo sporije ferisulfatom u poređenju sa natrijum-nitratom, pa stoga i u poređenju sa vodonik-peroksidom. Iz tog razloga se učešće Fe(III) jona kao reagensa za luženje može zanemariti, mada njihovo prisustvo u rastvoru smanjuje stabilnost vodonik-peroksida [153].

5.2. Konstrukcija dijagrama stabilnosti

M. Pourbaix [190] je ravnotežu elektrohemijskih reakcija proučavao u zavisnosti od elektrodnog potencijala (E) i pH vrednosti, i uveo grafički način prikazivanja njihove zavisnosti. Na dijagramima E-pH ucrtane su osnovne osobine vodenih rastvora, elektrodni potencijal čestica i pH vrednost. Koncentracija metala predstavlja treću najvažniju promenljivu veličinu. Na ravnotežu u pojedinim vodenim sistemima manji uticaj imaju temperatura, pritisak i koncentracija taložnih ili kompleksirajućih agenasa.

Za reakciju opšteg tipa:



elektrodni potencijal je dat izrazom:

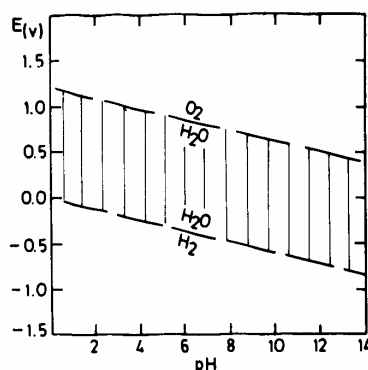
$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(B)^b (H)^m}{(A)^a} \quad 5.10$$

Ako se uvrste vrednosti za konstante dobija se za T=298 K:

$$E = E^o - \frac{0.0591 m}{n} \text{pH} + \log \frac{(A)^a}{(B)^b} \quad 5.11$$

Ako su m i n na suprotnoj strani, E ima pozitivnu vrednost, odnosno E-pH linija ima pozitivnu vrednost. Ako je n = 0, nema prenosa elektrona tj. reakcija je hemijska [190].

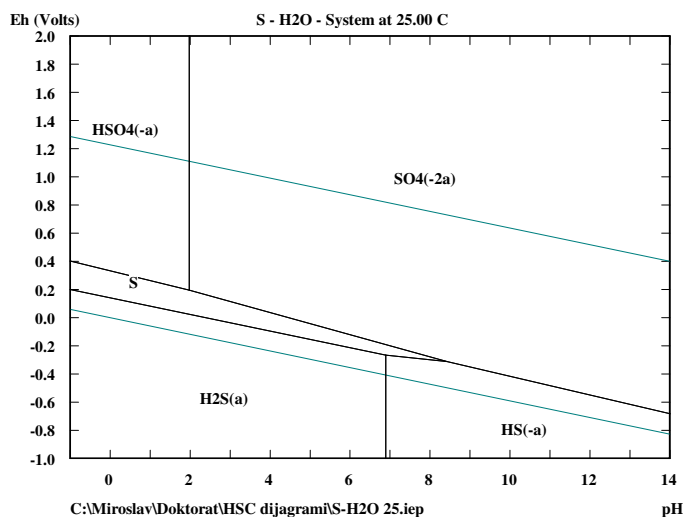
Na slici 5.5 prikazan je E-pH dijagram stabilnosti vode u sistemu H₂, H₂O, O₂ za standardne uslove.



Slika 5.5. Dijagram E-pH za sistem H₂, H₂O, O₂ za standardne uslove.

Oblast između linija O_2/H_2O i H_2O/H_2 , predstavlja oblast u kojoj je voda stabilna. Oblast stabilnosti pokriva visoko oksidacione i redukcionne uslove. Opseg stabilnosti vode se neznatno širi sa povećanjem pritiska kiseonika i vodonika.

Ravnoteža u sistemu S-H₂O na temperaturi 25 °C prikazana je na slici 5.6.

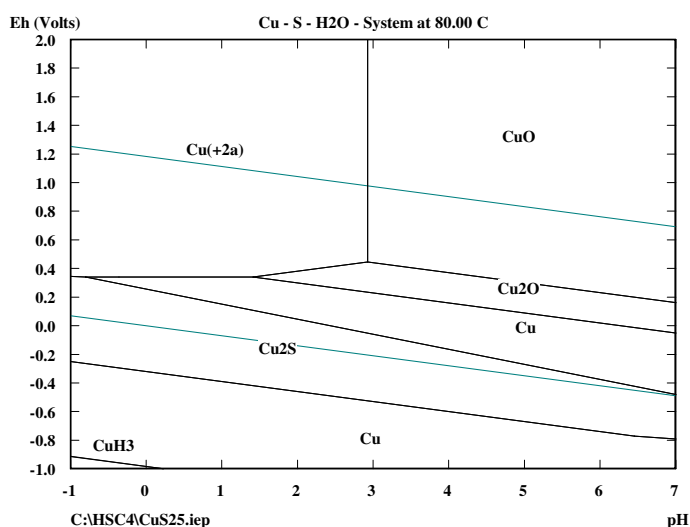


Slika 5.6. Dijagram E-pH za sistem S-H₂O na temperaturi 25 °C, pri koncentraciji svih rastvorenih čestica 0,1 mol.

Iz podataka sa slike 5.6 jasno se vidi da je oksidacija sumpora, iz sulfida, do elementarnog oblika moguća pri pH < 2, odnosno u kiselj sredini, pri oksidacionim uslovima.

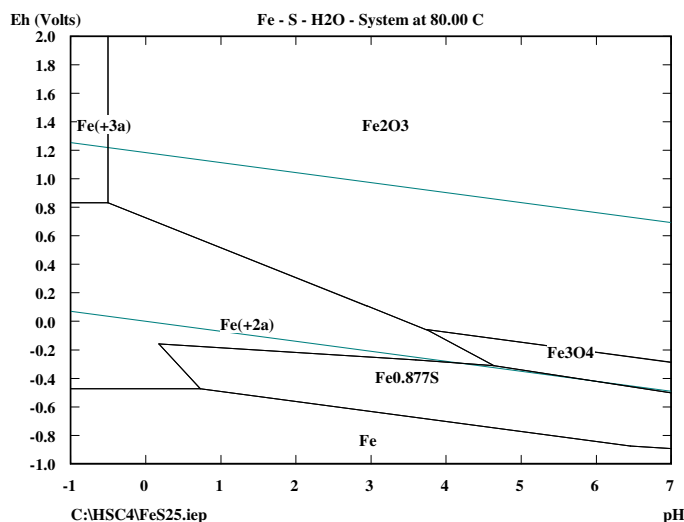
Za proučavanje ravnoteže u posmatranim sistemima halkopiritni i polimetalni sulfidni koncentrat – voda, konstruisani su dijagrami stabilnost za podsisteme Cu-S-H₂O, Fe-S-H₂O, Zn-S-H₂O, Pb-S-H₂O i Cu-Fe-S-H₂O i prikazan uticaj Zn i Pb na termodinamičke linije stabilnosti u sistemu Cu-Fe-S-H₂O na 80°C.

Na slici 5.7.a. prikazan je E-pH dijagram za sistem Cu-S-H₂O. U oksidacionim uslovima visokog elektrodnog potencijala i niske vrednosti pH bakar egzistira u vodenim sredinama kao Cu(II) jon. Sumporna kiselina bez oksidansa veoma slabo luži minerale bakra. Oksidacija viših sulfida bakra uobičajeno se odvija preko nižih intermedijara.



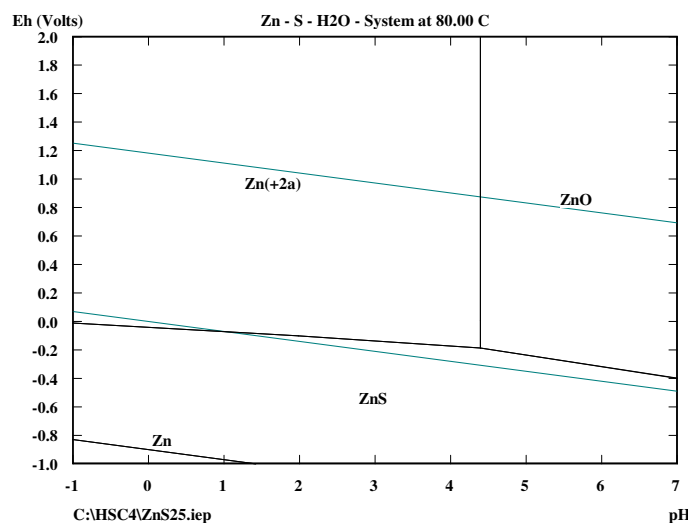
Slika 5.7.a. Dijagram E-pH za sistem Cu-S-H₂O na temperaturi 80°C

Na slici 5.7.b. prikazan je E-pH dijagram za sistem Fe-S-H₂O na temperaturi 80°C. Prema ravnotežnom dijagramu pirit i pirotin su stabilni u sumpornoj kiselini bez prisustva oksidansa, dok su u prisustvu oksidansa i niskim pH vrednostima rastvora rastvorni do Fe(II) ili Fe(III) jona u zavisnosti od jačine oksidacionog sredstva i temperature. Sa povećanjem temperature smanjuje se oblast egzistencije Fe(III) jona na dijagramu stabilnosti.



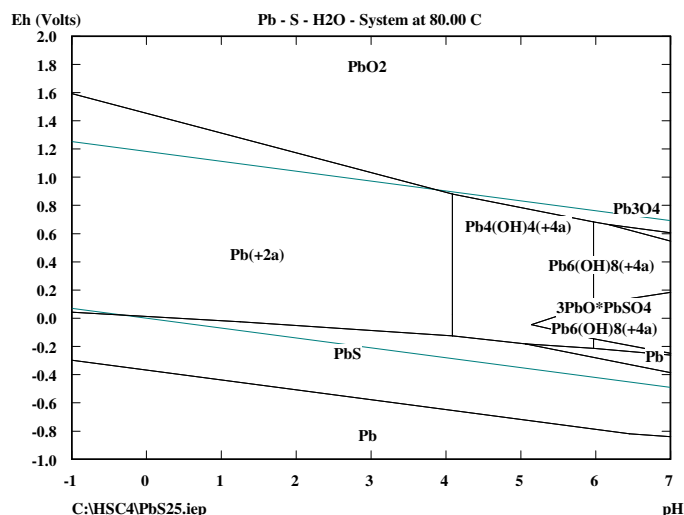
Slika 5.7.b. Dijagram E-pH za sistem Fe-S-H₂O na temperaturi 80°C

U oksidacionim uslovima i pri povoljnoj koncentraciji sumporne kiseline, sfalerit se lako prevodi u rastvor u obliku Zn(II) jona (slika 5.7.c).

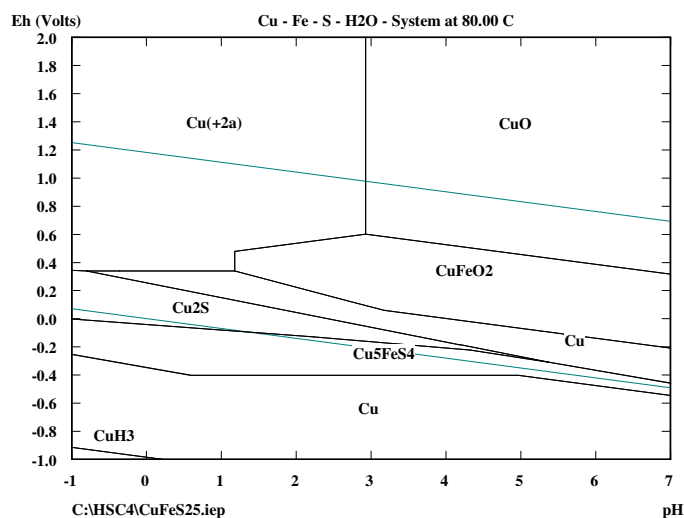


Slika 5.7.c. Dijagram E-pH za sistem Zn-S-H₂O na temperaturi 80°C

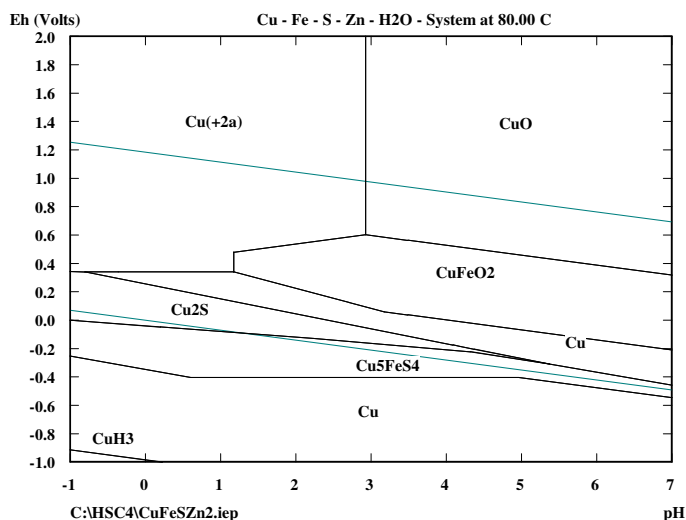
Reakcija galenita sa sumpornom kiselinom u oksidacionim uslovima odvija se do olovo(II)-sulfata, nerastvornog u vodi. Povećanje oksidacionog potencijala favorizuje reakciju (slika 5.7.d).

Slika 5.7.d. Dijagram E-pH za sistem Pb-S-H₂O na temperaturi 80°C

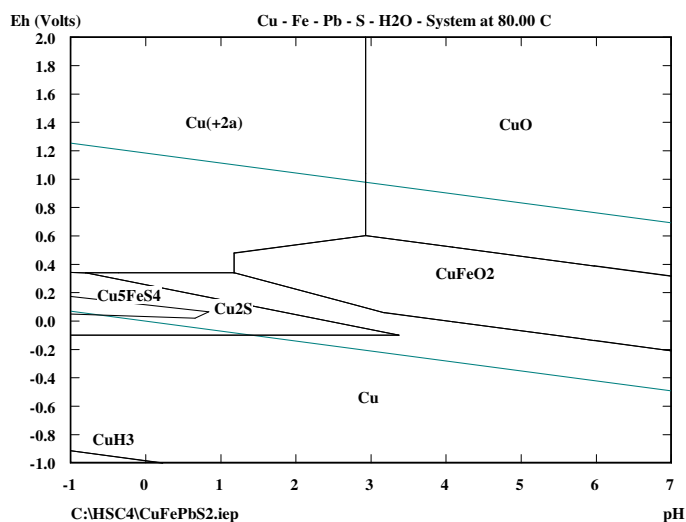
Ponašanje bakra u sistemu Cu-Fe-S-H₂O je prikazano na slici 5.8.a. Prisustvo železa kod luženja minerala bakra smanjuje oblast stabilnosti Cu₂S na račun Cu₅FeS₄. (slike 5.7.a i 5.8.a). Oblast stabilnosti Cu(II) jona u prisustvu železa se na menja, pa je stabilan pri pH<2,9 i E>0,34V.

Slika 5.8.a. Dijagram E-pH ponašanja bakra u sistemu Cu-Fe-S-H₂O na 80°C

Uticaj Zn i Pb na ponašanje bakra u sistemu Cu-Fe-S-H₂O na 80°C prikazan je na slikama 5.8.b i 5.8.c. Prisustvo cinka pri luženju minerala bakra nema uticaja, dok prisustvo olova smanjuje oblast stabilnosti Cu₅FeS₄ i Cu₂S.

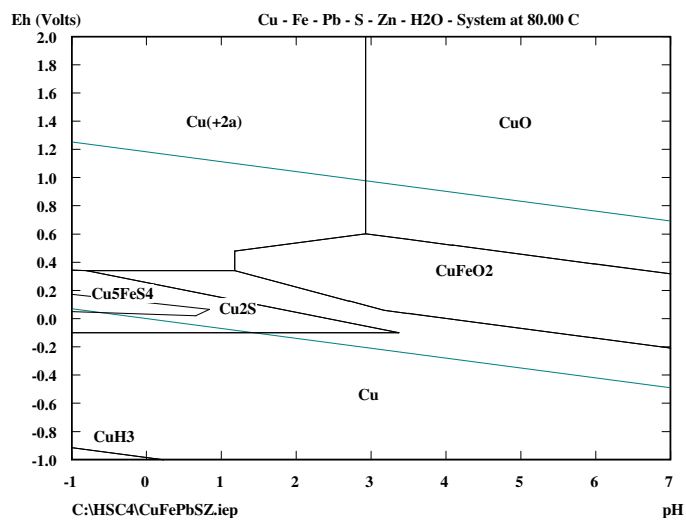


Slika 5.8.b. Dijagram E-pH ponašanja bakra u sistemu Cu-Fe-S-Zn-H₂O na 80°C

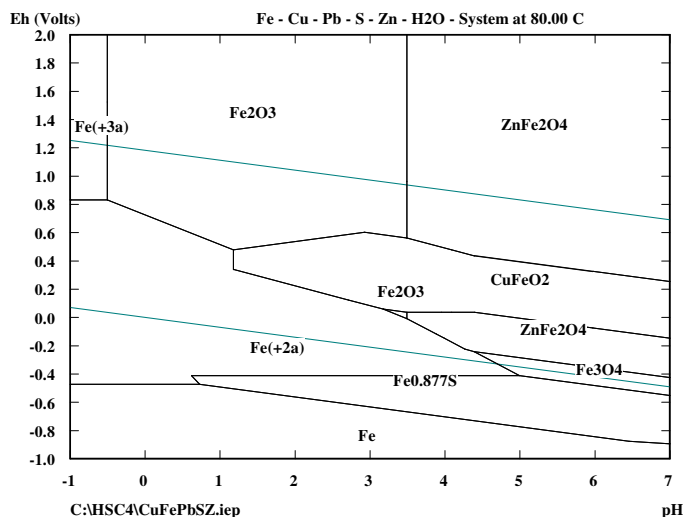


Slika 5.8.c. Dijagram E-pH ponašanja bakra u sistemu Cu-Fe-S-Pb-H₂O na 80°C

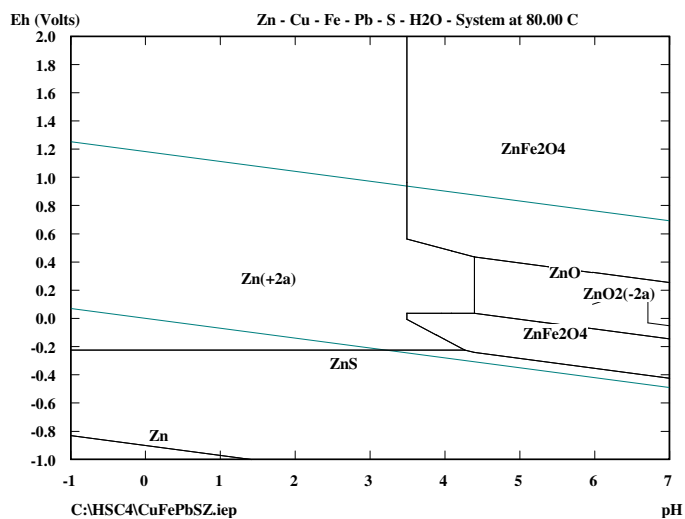
Ponašanje Cu, Zn, Pb i Fe u sistemu Cu-Fe-Zn-Pb-S-H₂O prikazano je na slikama 5.9.a – 5.9.d.



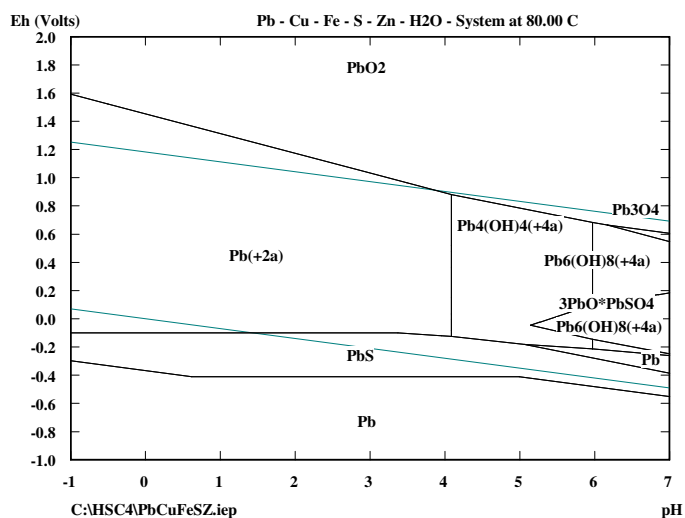
Slika 5.9.a. Dijagram E-pH ponašanja bakra u sistemu Cu-Fe-Zn-Pb-S-H₂O na 80°C



Slika 5.9.b. Dijagram E-pH ponašanja železa u sistemu Cu-Fe-Zn-Pb-S-H₂O na 80°C



Slika 5.9.c. Dijagram E-pH ponašanja cinka u sistemu Cu-Fe-Zn-Pb-S-H₂O na 80°C



Slika 5.9.d. Dijagram E-pH ponašanja olova u sistemu Cu-Fe-Zn-Pb-S-H₂O na 80°C

Analizom slika 5.8.a i 5.9.a. uočeno je da istovremeno prisustvo minerala zinka i olova u sistemu Cu-Fe-S-H₂O smanjuje stabilnost minerala Cu₅FeS₄ i Cu₂S. Prisustvo bakra, cinka i olova u sistemu Fe-S-H₂O smanjuje oblast stabilnosti pirotina (slike 5.7.b i 5.9.b). Sa druge strane, prisustvo bakra, železa i olova ne utiče na stabilnost sfalerita (slike 5.7.c i 5.9.c), dok prisustvo bakra, železa i cinka neznatno smanjuje stabilnost galenita (slike 5.7.d i 5.9.d).

5.3. Karakteristike uzoraka sulfidnih mineralnih sirovina

Radi što potpunijeg sagledavanja karakteristika sulfidnih mineralnih sirovina određen je hemijski sastav, izvršena granulometrijska, XRD, TG i DTA analiza mikrostrukture i korišćena je optička i elektronska mikroskopija sa EDAX u cilju fazne karakterizacije mikrokonstituenata. U svim eksperimentima korišćeni su halkopiritni (HPy) i mešani polimetalni (PMe) flotacioni koncentraciji preduzeća "Rudnik".

5.3.1. Hemijska analiza

Hemijski sastav ispitivanog halkopiritnog (HPy) koncentrata dobijenog flotacijom rude ležišta "Rudnik" određen je korišćenjem analitičkih metoda i prikazan je u tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Hemijski sastav HPy koncentrata

Komp.	Cu	Zn	Pb	Fe	S	Bi	Sb	As	Ag	Au
Sad. (%)	26,70	4,11	2,31	24,75	30,19	0,033	0,009	0,098	0,035	0,0009

Iz prikazane hemijske analize se vidi da HPy koncentrat sadrži 26,7% Cu, što preračunato na halkopirit iznosi 77,16%. Pored bakra, koncentrat sadrži cink i olovo u manjoj količini, a glavne nečistoće su arsen i antimon [191].

Hemijski sastav ispitivanog polimetalnog Cu-Zn-Pb koncentrata (PMe) koji nastaje u flotaciji "Rudnik" pri proizvodnji selektivnih koncentrata, prikazan je u tabeli 5.6.

Tabela 5.6. Hemijski sastav PMe koncentrata

Komp.	Cu	Zn	Pb	Fe	S	Bi	Sb	As	Ag	Au
Sad. (%)	8,92	8,79	12,66	19,80	21,4	0,081	0,012	0,034	0,021	0,0006

Hemijskom analizom je utvrđeno da PMe koncentrat pripada tipu Cu-Zn-Pb-Fe polimetalnih, sulfidnih koncentrata.

5.3.2. Granulometrijska analiza

Radi određivanja granulometrijskog sastava koncentrata isti su prosejani mokrim postupkom kroz standardno sito otvora 37μm, a potom krupna frakcija suvo prosejana kroz sita otvora 50μm i 75μm. U tabeli 5.7 prikazan je granulometrijski sastav HPy koncentrata, a u tabeli 5.8 raspodela metala po klasama krupnoće.

Tabela 5.7. Granulometrijski sastav HPy koncentrata

Klasa, μm	Maseni udeo, %	Masa kumulativno
+ 75	7,32	7,32
- 75 + 50	21,15	28,47
- 50 + 37	5,18	33,65
- 37	66,35	100

Tabela 5.8. Raspodela metala po klasama krupnoće HPy koncentrata

Klasa, μm	Cu (%)	Zn (%)	Pb (%)	Fe (%)
+ 75	23,38	3,43	4,08	22,25
- 75 + 50	26,55	4,28	1,70	24,43
- 50 + 37	26,95	4,36	1,85	24,75
- 37	27,08	4,15	2,28	25,12

U tabeli 5.9 prikazan je granulometrijski sastav PMe koncentrata, a u tabeli 5.10 raspodela metala po klasama krupnoće.

Tabela 5.9. Granulometrijski sastav PMe koncentrata

Klasa, μm	Maseni udeo, %	Masa kumulativno
+ 75	9,4	9,4
- 75 + 50	16,4	25,8
- 50 + 37	21,8	47,6
- 37	52,4	100

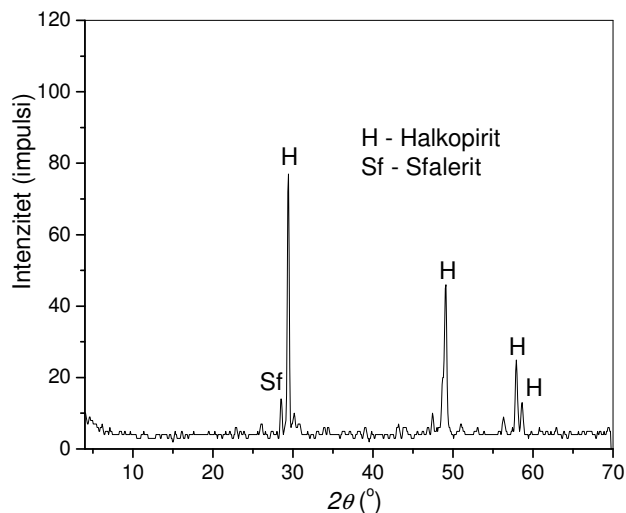
Tabela 5.10. Raspodela metala po klasama krupnoće PMe koncentrata

Klasa, μm	Cu (%)	Zn (%)	Pb (%)	Fe (%)
+ 75	7,42	7,85	13,26	19,41
- 75 + 50	9,18	8,93	10,75	19,96
- 50 + 37	9,53	9,27	11,03	20,03
- 37	8,99	8,83	12,56	19,78

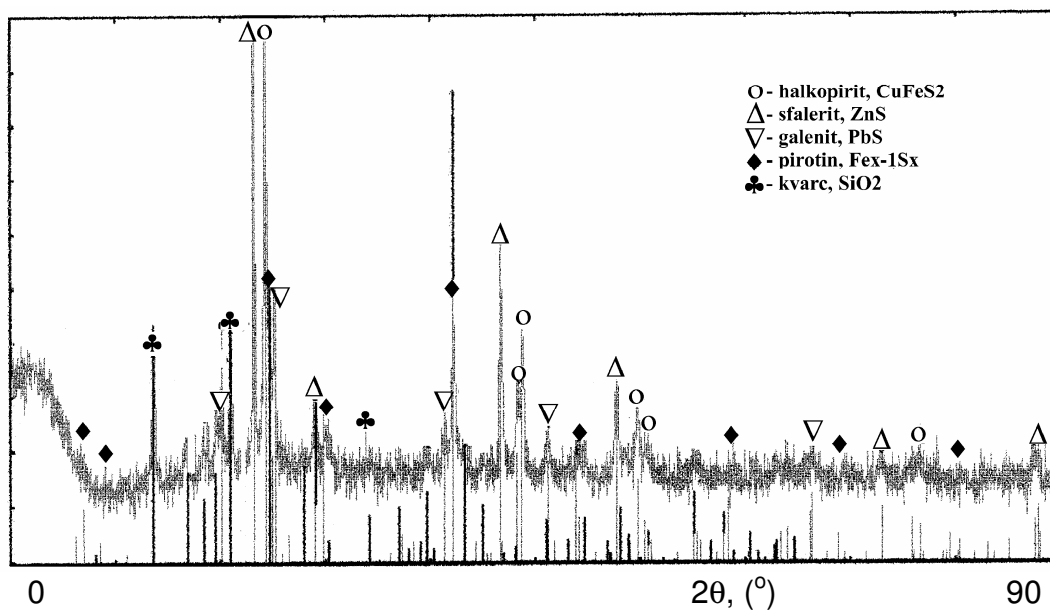
Rasejavanjem HPy i PMe koncentrata po klasama krupnoće ne dolazi do značajne promene hemijskog sastava frakcija u odnosu na hemijski sastav polaznih koncentrata, pa je koncentrisanje pojedinih metala u određenim klasama krupnoće koncentrata zanemarljivo.

5.3.3. XRD analiza

Rentgenogrami polaznih uzoraka HPy i PMe koncentrata prikazani su na slikama 5.10 i 5.11.



Slika 5.10. XRD polaznog uzorka HPy koncentrata



Slika 5.11. XRD polaznog uzorka PMe koncentrata

XRD analiza uzorka HPy pokazuje da je u koncentratu, pored halkopirita, prisutan i sfalerit u manjoj količini, dok XRD analiza uzorka PMe pokazuje prisustvo više minerala i to halkopirita, sfalerita, galenita, pirotina i kvarca.

5.3.4. TG i DTA analiza

Termogram HPy - 37 μ m koncentrata iz flotacije "Rudnik" dobijen je pod sledećim radnim uslovima:

brzina zagrevanja – 10 °C/min

atmosfera – vazduh

protok – 0,00.ccm/min

referentni materijal – Al₂O₃

tigl – Al₂O₃

držač uzoraka – DTA/TG 1

termopar – Pt + 10 % Rh

masa uzorka – 100,00 mg

masa referentnog materijala – 100,00 mg

masa tigla (uzorak) – 1117,70 mg

masa tigla (referentni) – 1133,20 mg

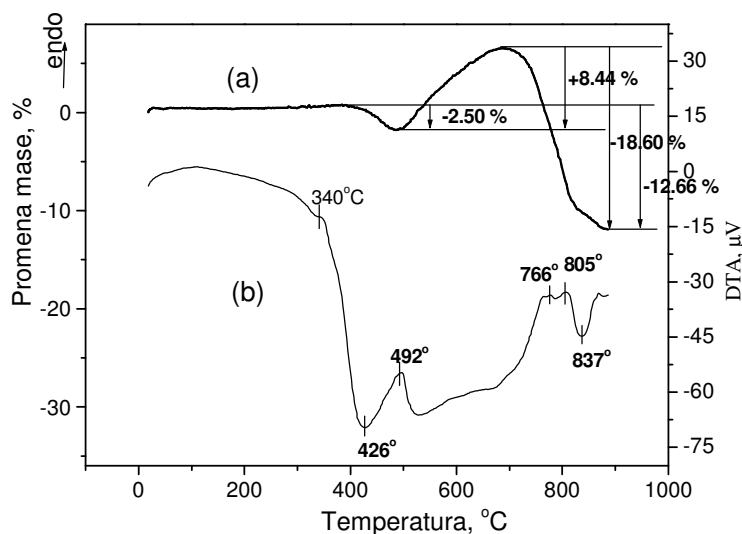
masa (tigl + uzorak) – 1217,70 mg

masa (tigl + ref.mat.) – 1233,20 mg

opseg za TG – 100,00 mg

opseg za DTA – 400 μ V

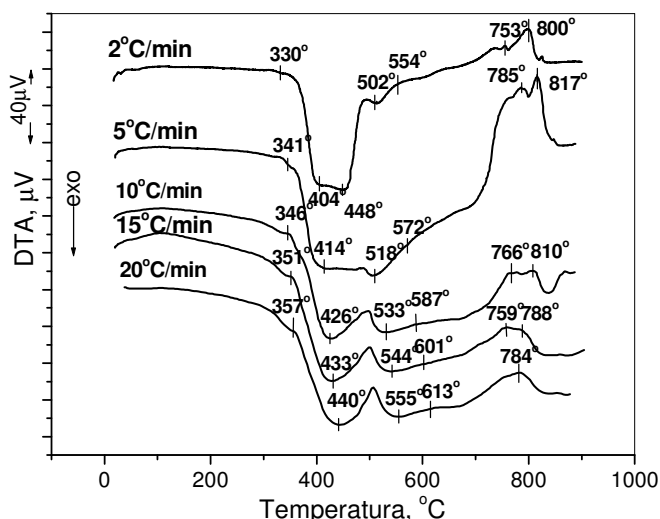
i prikazan na slici 5.12.



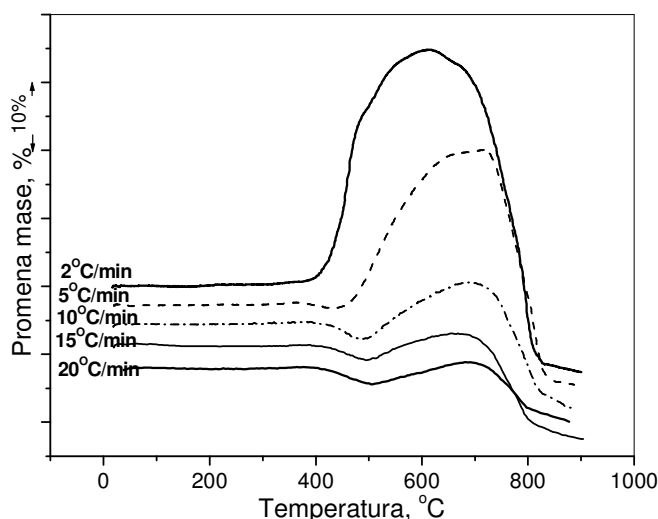
Slika 5.12. TG i DTA krive HPy - 37 μ m koncentrata

DTA kriva na slici 5.12 pokazuje da delimična oksidacija površinskog sloja halkopirita počinje na 340°C i praćena je malim egzotermnim pikom bez značajnijeg gubitka mase. Oksidacija se daljim porastom temperature prenosi na unutrašnje slojeva halkopirita i praćena je padom mase od 2,5% u intervalu 430-490°C usled oksidacije dela sulfidnog sumpora. Daljim zagrevanjem dolazi do porasta mase usled oksidacije i formiranja FeSO₄, CuSO₄ i CuO·CuSO₄. Nakon toga, pri temperaturama preko 750°C počinje disocijacija prethodno nastalih sulfata, što se manifestuje sa dva endotermna pika (766°C i 805°C) na DTA krivoj i gubitkom mase na TG krivoj [134].

Obzirom da prženje halkopirita predstavlja veoma važnu fazu u ekstrakciji bakra klasičnim pirometalurškim postupkom, koji je i u današnje vreme najrasprostranjeniji, metoda DTA je iskorišćena za ispitivanje kinetike i mehanizma odvijanja procesa prženja metodama neizotemske kinetike primenom različitih brzina zagrevanja. Naime, snimljeni su termogrami (DTA i TG krive) HPy - 37 μ m koncentrata pri brzinama zagrevanja 2,5, 10, 15 i 20 °/min do 900°C i prikazani na slikama 5.13 i 5.14.



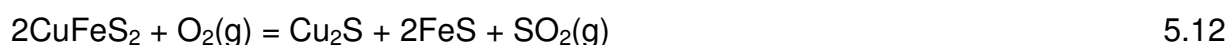
Slika 5.13. DTA krive oksidacije HPy - 37µm koncentrata pri različitim brzinama zagrevanja



Slika 5.14. TG krive oksidacije HPy - 37µm koncentrata pri različitim brzinama zagrevanja

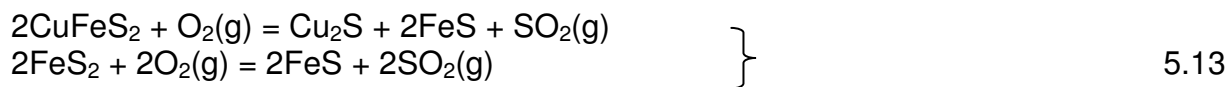
DTA krive, dobijene pri različitim brzinama zagrevanja, imaju sličan oblik, ali su njihovi pikovi pomereni ka višim temperaturama sa porastom brzine zagrevanja od 2-20 °/min. Takođe, svaka DTA kriva je sastavljena iz dva dela: prvog, niskotemperaturnog, koji odgovara oksidaciji sulfida i uključuje tri egzotermna pika i drugog koji sadrži endotermne pikove, koji odgovaraju disocijaciji prethodno formiranih sulfata i oksisulfata bakra.

DTA krive, prikazane na slici 5.13 pokazuju da oksidacija površinskih slojeva halkopirita zavisi od brzine zagrevanja i počinje na 330-357 °C što je indikivano malim egzotermnim pikom, bez značajnije promene mase na TG krivim:



Reakcija oksidacije se, daljim porastom temperature brzo prenosi na unutrašnje slojeve halkopirita, što se uočava kao jasno izražen egzotermni pik sa maksimumom u temperaturnom intervalu 404-440 °C, u zavisnosti od brzine zagrevanja. Istovremeno se

odvija i reakcija oksidacije pirita, mada je njegovo prisustvo u HPy koncentratu zanemarljivo. Istovremeno se na TG krivoj uočava blagi pad mase uzorka zbog sagorevanja dela sulfidnog sumpora do SO₂ gasa:



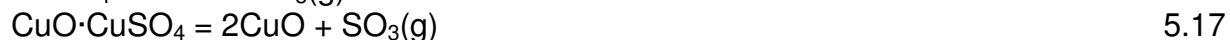
Daljim zagrevanjem masa uzorka počinje da raste i praćena je egzotermnim pikom koji dostiže maksimum u temperaturnom intervalu 502-555 °C u zavisnosti od brzine zagrevanja. Tokom ove faze oksidacionog prženja dolazi do formiranja železosulfata, bakarsulfata i bakaroksisulfata i može se zbirno prikazati:



Sa daljim rastom temperature počinje disocijacija železosulfata koja je reflektovana kroz sporiji porast mase uzorka i slabo izraženim endotermnim pikom sa maksimumom u temperaturnom intervalu 554-613 °C u zavisnosti od brzine zagrevanja:

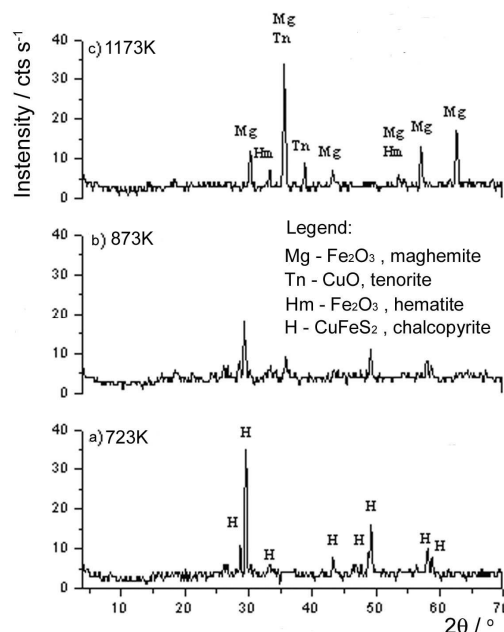


Na temperaturama višim od 750 °C počinje disocijacija prethodno formiranih sulfata bakra



što je manifestovano sa dva endotermna pika na DTA krivim i gubitkom mase na TG krivim. Pri najnižoj brzini zagrevanja od 2 °/min pikovi koji odgovaraju disocijaciji bakarsulfata i bakaroksisulfata su veoma jasno izraženi sa svojim maksimumima na 753 i 800 °C, respektivno. Sa porastom brzine zagrevanja disocijacija bakarsulfata i bakaroksisulfata počinju postepeno da se preklapaju i pri brzini zagrevanja od 20 °/min su potpuno preklapljeni.

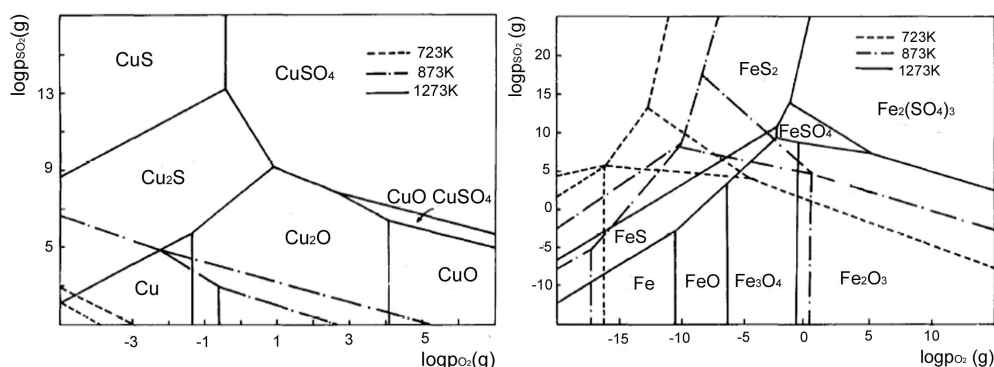
Rendgenogrami produkata oksidacije na 450, 600 i 900 °C su prikazani na slici 5.15. Na rendgenogramima nije utvrđeno prisustvo sulfata i nižih sulfida formiranih tokom oksidacije na nižim temperaturam. Razlog za to je nedovoljno vreme za njihovu kristalizaciju.



Slika 5.15. XRD produkata oksidacije HPy koncentrata na 450°C (a), 600°C (b) i 900°C (c)

Rezultati prikazani na slici 5.15 potvrđuju prethodno izloženi mehanizam oksidacije i postojanje Fe₂O₃ i CuO kao finalnih produkata ispitivanog procesa oksidacije halkopiritnog koncentrata, što je, takođe, u saglasnosti sa teoretskim, termodinamičkim razmatranjima – Kellogg dijagramima (slika 5.16), konstruisanih za sistem Cu-S-O i Fe-S-O na ispitivanim temperaturama.

Kompleksni mahanizam procesa oksidacije HPy koncentrata, uključujući brojne reakcije, od kojih neke protiču istovremeno, pokazuju određenu sličnost sa literaturnim podacima [1, 134, 192-194]. Ali, priroda i poreklo koncentrata i asocijacije sa primesama koje koncentrat sadrži imaju značajan uticaj na fazne transformacije pri termičkom tretmanu sulfida.



Slika 5.16. Kellogg dijagrami za Cu-S-O (a) i Fe-S-O (b) sisteme na temperaturama 450, 600 i 800 °C [195]

Kinetička analiza dobijenih DTA krivih pri različitim brzinama zagrevanja (slika 5.13), je izvršena korišćenjem metoda Kissingera [196] i Ozawe [197], koje su prikazane sledećim jednačinama:

- metoda Kissingera:

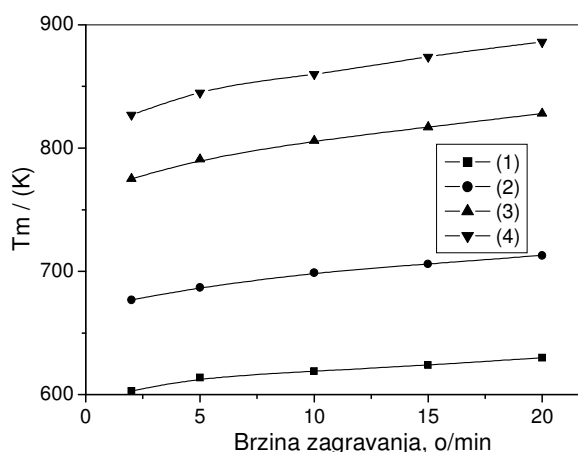
$$\ln(\dot{\vartheta} / Tm^2) = C_1 - Ea/RTm \tag{5.18}$$

- metoda Ozave:
 $\ln \varnothing = C_2 - Ea/RTm$

5.19

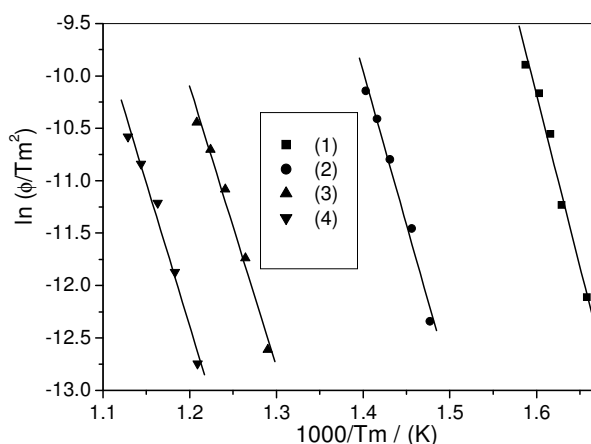
gde je \varnothing brzina zagrevanja (u o/min), Tm temperatura maksimuma na DTA krivoj (K), Ea energija aktivacije procesa (kJ mol^{-1}), C_1 i C_2 integracione konstante i R univerzalna gasna konstanta $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Temperatura maksimuma pikova kao funkcija brzine zagrevanja za procese opisane jednačinama (5.12)-(5.15) data na slici 5.17 pokazuje da porast brzine zagrevanja pomera temperaturu maksimuma pikova ka višim vrednostima. Zbog preklapanja pikova nije bilo moguće odrediti Tm za disocijaciju bakarsulfata i bakaroksisulfata, tako da su procesi (5.16) i (5.17) eliminisani iz kinetičkih ispitivanja.

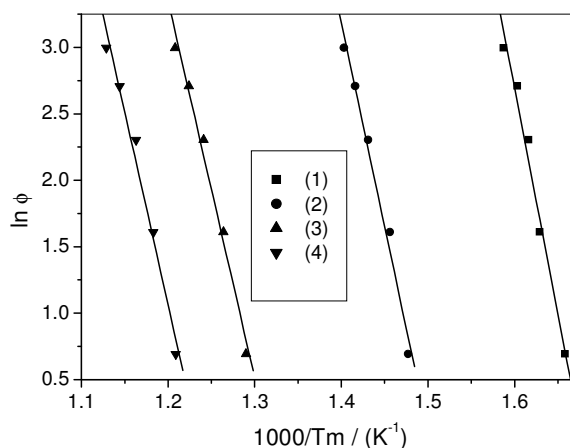


Slika 5.17. Zavisnost Tm od brzine zagrevanja za procese (5.12) – (5.15) tokom oksidacije HPy koncentrata

Iz nagiba krivih zavisnosti $\ln(\varnothing/Tm^2)$ od $1/Tm$ za metodu Kissingera (slika 5.18) i nagiba krivih zavisnosti $\ln \varnothing$ od $1/Tm$ za metodu Ozawe (slika 5.19), određene su vrednosti energije aktivacije za procese (5.12) – (5.15) i prikazane u tabeli 5.11.



Slika 5.18. Zavisnost $\ln(\varnothing/Tm^2)$ od $1/Tm$ za procese (5.12) – (5.15) tokom oksidacije HPy koncentrata



Slika 5.19. Zavisnost $\ln\phi$ od $1/T_m$ za procese (5.12) – (5.15) tokom oksidacije HPy koncentrata

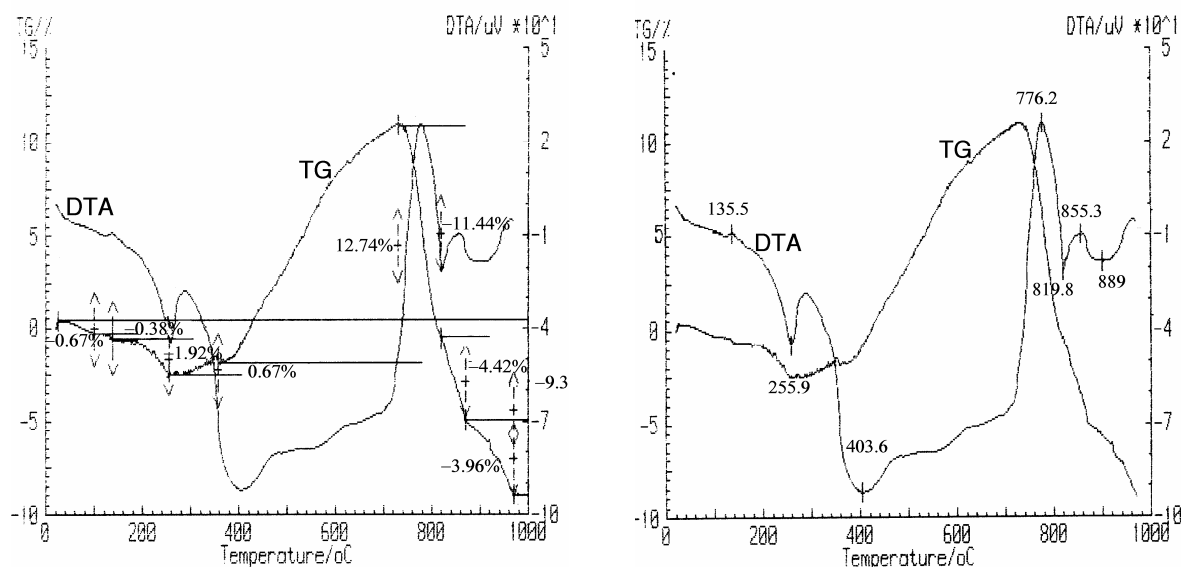
Tabela 5.11. Vrednosti E_a određene metodama Kissingera i Ozawe za (5.12) – (5.15)

Proces	E_a , kJ mol^{-1}	
	Metoda Kissingera	Metoda Ozawe
1 (5.12)	272	282
2 (5.13)	243	254
3 (5.14)	222	235
4 (5.15)	227	241

Relativno visoke vrednosti energije aktivacije izračunate na bazi DTA krivih metodama Kissingera i Ozawe, ukazuju da procesi (5.12) – (5.15) tokom oksidacije HPy koncentrata protiču u kinetičkoj oblasti.

Poređenje dobijenih kinetičkih parametara sa literaturnim [1, 134, 192] ukazuje na malo slaganje za pojedine reakcije, što može biti očekivano imajući u vidu da kinetika prženja sledi različite modele – zavisno od uslova, veličine čestica, atmosfere, reakcionih gasova, vrste ležišta, kompleksnosti koncentrata, prisustva drugih sulfida itd.

Termogram PMe koncentrata iz flotacije "Rudnik" dobijen je pod istim radnim uslovima kao i termogram HPy koncentrata i prikazan na slici 5.20.



Slika 5.20. TG i DTA krive PMe koncentrata

Na TG i DTA krivim PMe koncentrata (slika 5.20) uočljiv je mali gubitak mase do 300°C praćen blagim endotermnim (135°C) i ostrim egzotermnim pikom (255°C) koji je posledica gubitka adsorbovane vode i sagorevanja organskih materija koje su prisutne u koncentratu usled njegove prethodne flotacije. Pri daljem zagrevanju dolazi do povećanja mase koju prate manje ili više izraženi egzotermni efekti (do 730°C) koji su rezultat prisustva više vrsta sulfida koji se različito oksidišu [134]. Daljim zagrevanjem dolazi do naglog gubitka mase što se takođe dešava u više stupnjeva, što govori da je prisutno više različitih sulfata. Ove gubitke mase prate endotermni efekti, od kojih su jasno izraženi na 776°C (disocijacija CuSO_4) i 855°C (disocijacija $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$).

Oksidacija halkopirita se odvija u intervalu 320-720°C uz izražene egzotermne efekte do krajnjih produkata Fe_2O_3 i CuSO_4 odnosno $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$. Potom se u intervalu 750-850°C dešavaju endotermni procesi disocijacije CuSO_4 i $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ do CuO i SO_3 . Pirotin se oksidiše u temperaturnom intervalu 430-750°C uz obrazovanje hematita- Fe_2O_3 , a sfalerit na nešto višim temperaturama (620-900°C), pri čemu nastaje cinkit- ZnO . Oksidacija galenita se dešava na višim temperaturama (790-880°C) i užem temperaturnom intervalu od sulfida bakra, železa i cinka. Disocijacija počinje na temperaturi iznad 840°C i iskomplikovana je usled formiranja intermedijarnih oksisulfata $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ i $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$.

DTA, TG i DTG analizom polimetaličnog koncentrata iz flotacije "Rudnik" potvrđeno je prisustvo više sulfidnih minerala sa delimičnim preklapanjem egzotermnih pikova oksidacije pojedinih minerala. Izraženi endotermni pikovi na 776°C i 855°C su, pak, karakteristični za disocijaciju CuSO_4 i $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$.

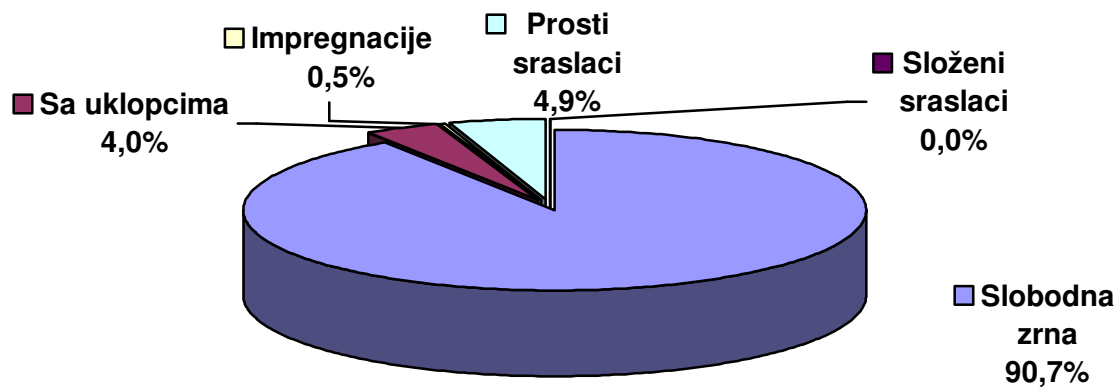
5.3.5. Optička mikroskopija

Mineraloška ispitivanja HPy koncentrata urađena su na uzorcima krupnoće -37 μm i -75+50 μm sa oznakama „HPy -37 μm “ i „HPy -75+50 μm “, i to kvalitativna i kvantitativna mineraloška analiza na celom uzorku. Mineraloška ispitivanja PMe koncentrata urađena su na uzorku pre rasejavanja na klase krupnoće.

Uzorak HPy -37 μm

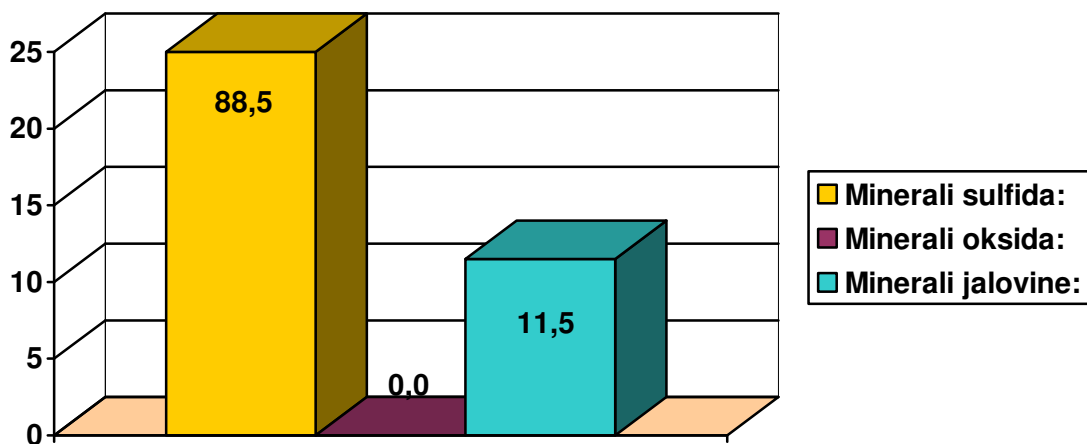
Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza utvrđen je u uzorku koncentrata "HPy -37 μm ", sledeći mineralni sastav: halkopirit, kovelin, pirotin, pirit, sfalerit, galenit, arsenopirit, samorodni bizmut, samorodno zlato, magnetit, ceruzit, limonit, minerali jalovine. Minerali jalovine su: kvarc, silikati i karbonati.

Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 88,5%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 91%. Na slici 5.21, prikazano je procentualno učešće sklopa svih sulfidnih minerala u celom uzorku, koji su preračunati na 100% sulfidnih minerala, a na slici 5.22, prikazan je ukupan sadržaj: sulfida, oksida i minerala jalovine.

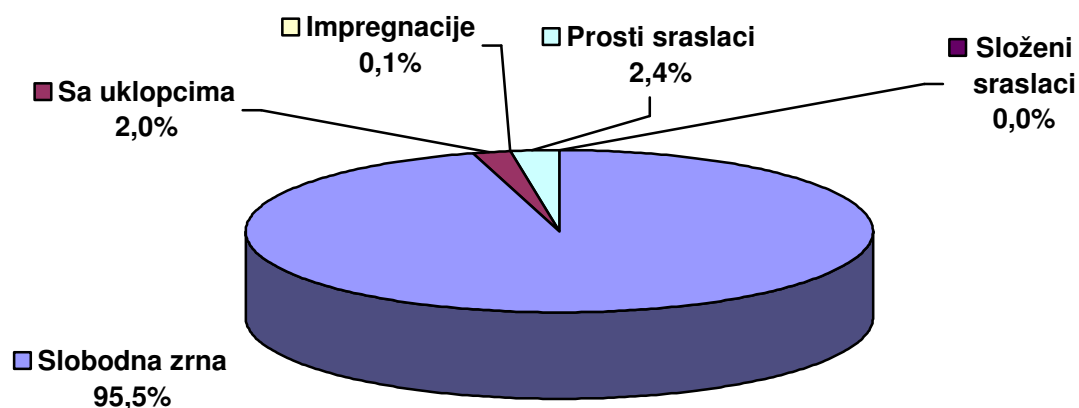


Slika 5.21. Rekapitulacija strukturnog sklopa sulfidnih agregata u uzorku HPy -37µm

Glavni mineral bakra u uzorku je halkopirit. Strukturne karakteristike agregata halkopirita date su na slici 5.23. Ostali sulfidni minerali bakra se javljaju u tragu. Pored njega u manjem sadržaju javljaju se sfalerit, galenit i pirotin. Detaljan kvantitativni mineralni sastav dat je u tabeli 5.12.



Slika 5.22. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku HPy -37µm



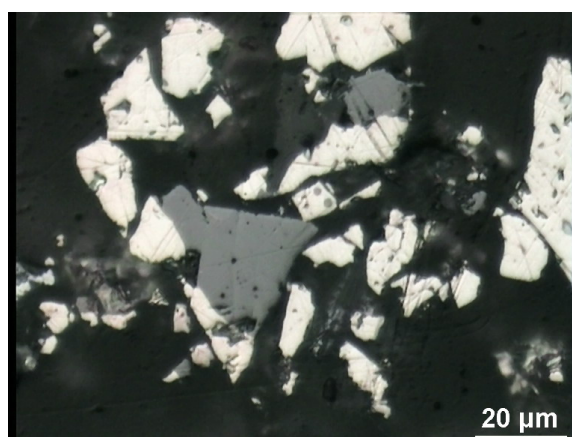
Slika 5.23. Rekapitulacija strukturnog sklopa halkopiritskih agregata u uzorku HPy -37µm

Tabela 5.12. Kvantitativna mineraloška analiza uzoraka koncentrata bakra (u %)

Mineral	KCu-37 μ m	KCu-75+54 μ m
Halkopirit	78,222	76,701
Kovelin	0,081	0,055
Sfalerit	6,249	6,344
Galenit	2,633	1,964
Bizmut	0,031	0,034
Pirotin	1,161	0,615
Pirit	0,099	0,077
Arsenopirit	0,211	0,231
Ceruzit	0,025	0,033
Limonit	0,118	0,089
Jalovina	11,170	13,857
Ukupno	100,000	100,000

Nerudni minerali (jalovina) predstavljeni su kvarc-silikatnim mineralima sa manjim prisustvom karbonata.

Mikrofotografija uzorka KCu -37 μ m prikazana je na slici 5.24. Na slici je potvrđeno prisustvo halkopirita i manje količine sfalerita koji je, u konkretnom slučaju, srastao sa halkopiritom.

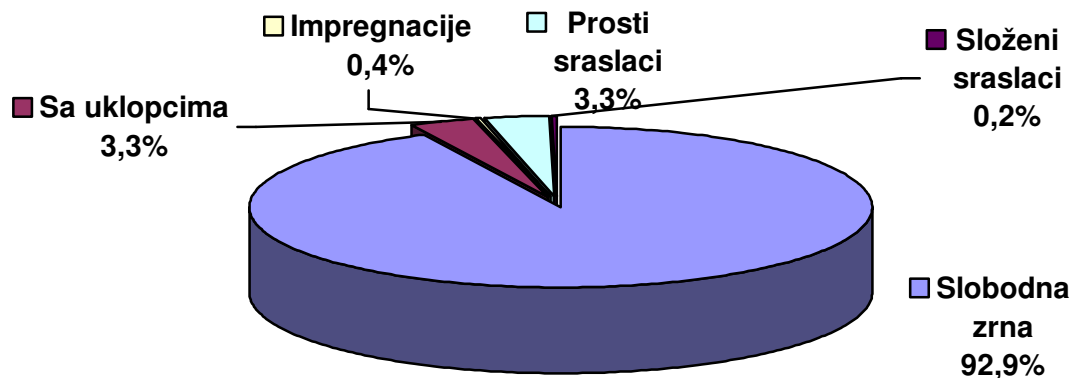


Slika 5.24. Prosti sraslac sfalerit (sivo)-halkopirit (žuto). Odbijena svetlost, vazduh, IIN.

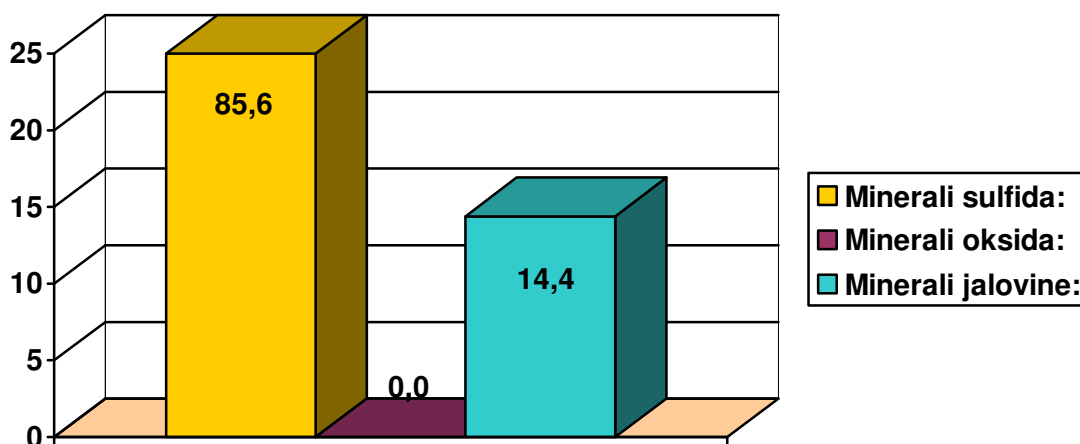
Uzorak HPy -75+50 μ m

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza utvrđen je u uzorku rude "HPy -75+50 μ m", sledeći mineralni sastav: halkopirit, kovelin, pirotin, pirit, sfalerit, galenit, arsenopirit, samorodni bizmut, samorodno zlato, magnetit, ceruzit, limonit, minerali jalovine. Minerali jalovine su: kvarc, silikati i karbonati.

Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 85,6%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 93%. Na slici 5.25, prikazano je procentualno učešće sklopa svih sulfidnih minerala u celom uzorku, koji su preračunati na 100% sulfidnih minerala, a na slici 5.26, prikazan je ukupan sadržaj: sulfida, oksida i minerala jalovine.

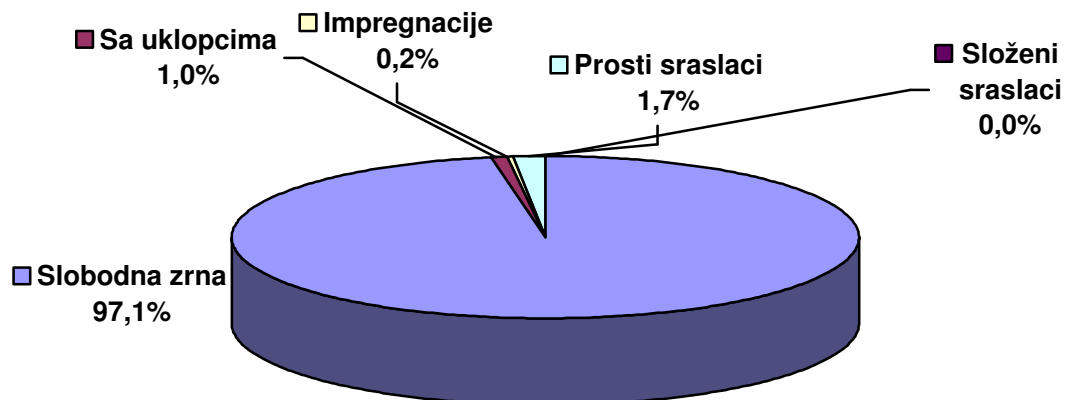


Slika 5.25. Rekapitulacija strukturnog sklopa sulfidnih agregata u uzorku HPy –75+50 μm



Slika 5.26. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku HPy –75+50 μm

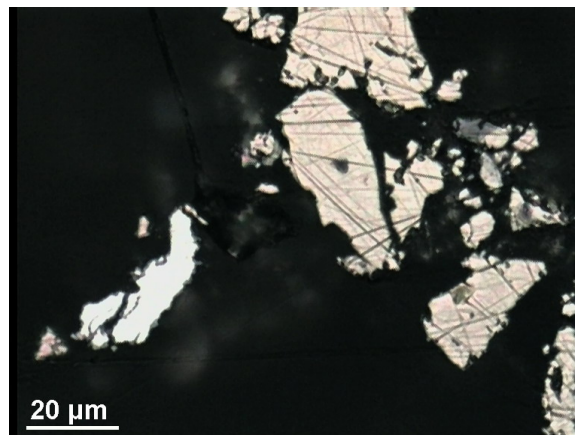
Glavni mineral bakra u uzorku je halkopirit. Strukturne karakteristike agregata halkopirita date su na slici 5.27. Ostali sulfidni minerali bakra se javljaju u tragu. Pored njega u manjem sadržaju javljaju se sfalerit, galenit i pirotin. Detaljan kvantitativni mineralni sastav dat je na tabeli 5.12.



Slika 5.27. Rekapitulacija strukturnog sklopa halkopiritskih agregata u uzorku HPy –75+50 μm

Nerudni minerali (jalovina) predstavljeni su kvarc-silikatnim mineralima sa manjim prisustvom karbonata.

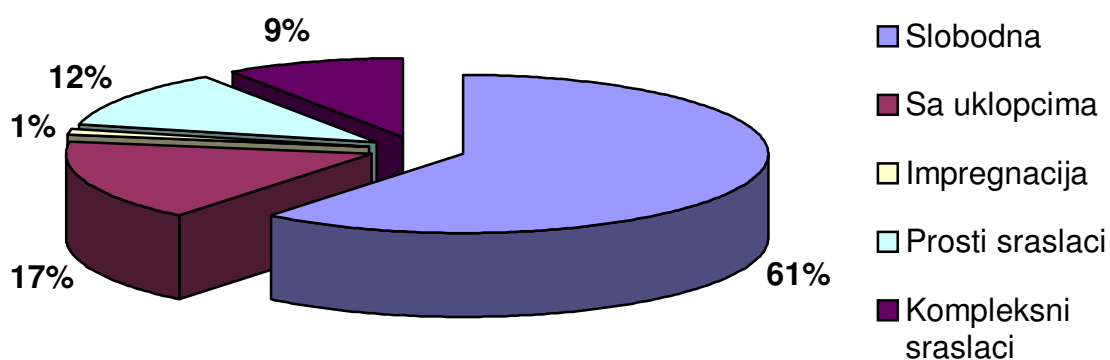
Mikrofotografija uzorka HPy -37 μ m prikazana je na slici 5.28. Na slici je uočeno prisustvo slobodnih mineralnih zrna halkopirita i jednog zrna galenita.



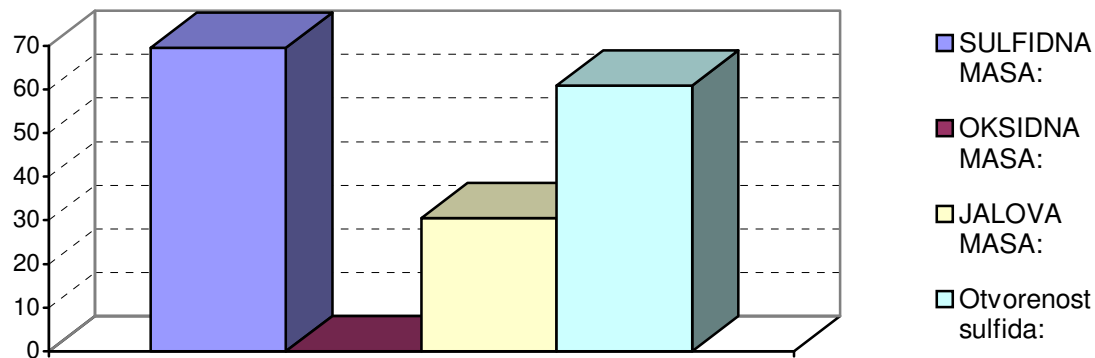
Slika 5.28. Slobodna zrna halkopirita (žuto) i galenita (belo).
Odbijena svetlost, ulje, II N.

Uzorak PMe

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza utvrđen je u uzorku koncentrata "KPm", sledeći mineralni sastav: pirotin, halkopirit, sfalerit, galenit, markasit, arsenopirit, Pb-Bi sulfosoli, kovelin, samородni bizmut, tetraedrit, limonit, minerali jalovine. Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 69,5%, u kojoj se oko 60,9% sulfidnih zrna javlja kao slobodno (slika 5.29). Na slici 5.30 prikazano je procentualno učešće sulfidnih, oksidnih i jalovih minerala, .



Slika 5.29. Rekapitulacija strukturnog sklopa sulfidnih agregata u uzorku PMe



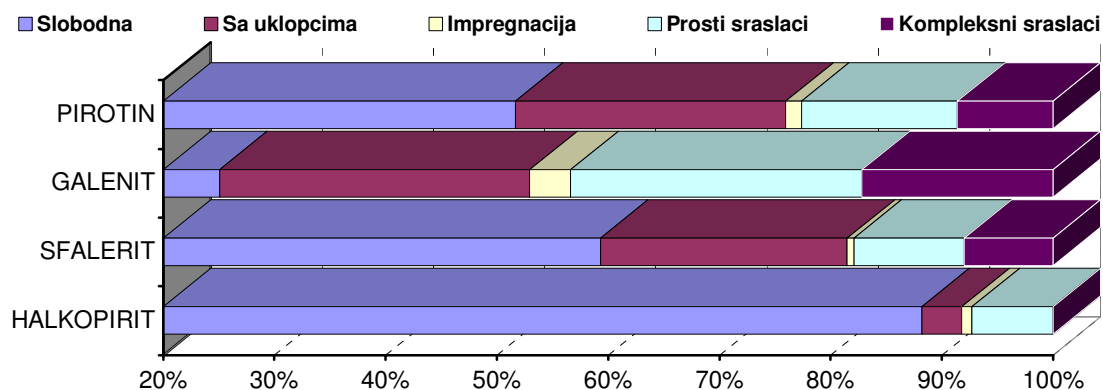
Slika 5.30. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku PMe

Monominerali prisutnih sulfida su uglavnom nepravilnog oblika, dimenzija desetak do sto mikrona. Pored monomineralnih sulfida, javljaju se i složeniji oblici u vidu prostih i složenih sraslaca. Kombinacije mogu biti raznovrsne. Osim toga što prisutni korisni minerali međusobno srastaju, isti često kompleksno srastaju i sa mineralima jalovine, uglavnom kvarcom.

Tabela 5.13. Kvantitativna mineraloška analiza uzorka koncentrata PMe

Mineral	Sadržaj (%)
Halkopirit	25,62
Sfalerit	13,01
Galenit	14,62
Pirotin	15,70
Markasit	0,25
Arsenopirit	0,15
Sulfosoli Pb-Bi	0,07
Kovelin	0,02
Samородni Bi	0,04
Tetraedrit	0,03
Limonit	0,03
Jalovina	30,47
Ukupno	100,00

Od minerala bakra utvrđen je halkopirit kao glavni mineral (25,62%), koji se u slobodnim zrnima javlja sa oko 88%. Ostala mineralna zrna halkopirita najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima ili u vidu složenih sraslaca. Detaljni prikaz halkopirita dat je u tabeli 5.13 i na slici 5.31.



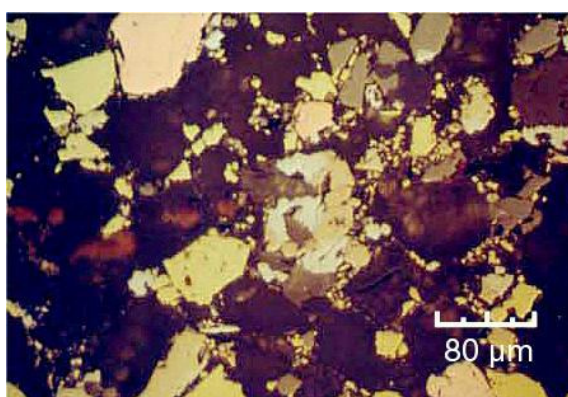
Slika 5.31. Rekapitulacija strukturnog sklopa halkopiritskih, sfaleritskih, galenitskih i pirotinskih agregata u uzorku PMe

Od minerala olova utvrđen je galenit (14,62%), koji se u slobodnim zrnima javlja sa oko 25%. Ostala mineralna zrna galenita najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih i složenih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima. Detaljni prikaz galenita dat je u tabeli 5.13 i na slici 5.31.

Od minerala cinka utvrđen je sfalerit (13,01%), koji se u slobodnim zrnima javlja sa oko 59%. Ostala mineralna zrna sfalerita najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih i složenih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima. Detaljni prikaz sfalerita dat je u tabeli 5.13 i na slici 5.31.

Od sulfidnih minerala železa najviše se javlja pirotin (15,70%), koji se u slobodnim zrnima javlja sa oko 51%. Ostala mineralna zrna pirotina najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih i složenih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima. Detaljni prikaz pirotina dat je u tabeli 5.13 i na slici 5.31.

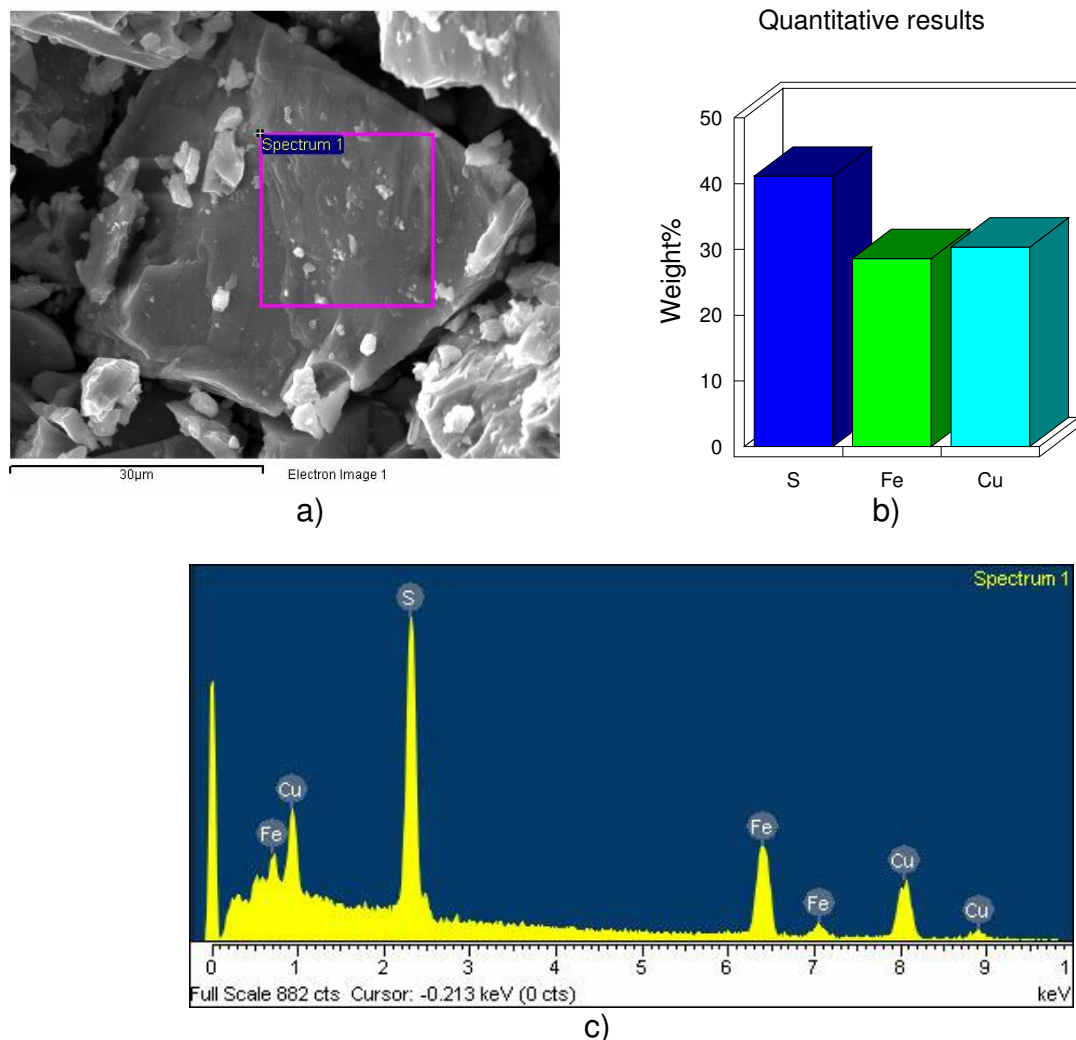
Mikrofotografija uzorka PMe prikazana je na slici 5.32. Uočeno je prisustvo halkopirita, sfalerita, galenita, pirotina i kvarca. Mineralna zrna su prisutna delom kao slobodna, a delom u vidu prostih i složenih sraslaca. U centralnom delu slike vidi se složeni sraslac galenita, halkopirita i kvarca.



Slika 5.32. Glavni sulfidni minerali: galenit (najsvetliji), sfalerit (svetlo siv), halkopirit (žut) i pirotin (svetlo ružičast). Odbijena svetlost, vazduh, II N.

5.3.6. SEM/EDX analiza

SEM/EDX analiza urađena je na polaznim uzorcima HPy -37 μ m i PMe koncentrata. Rezultati analize polaznog uzorka HPy -37 μ m koncentrata prikazani su na slici 5.33.



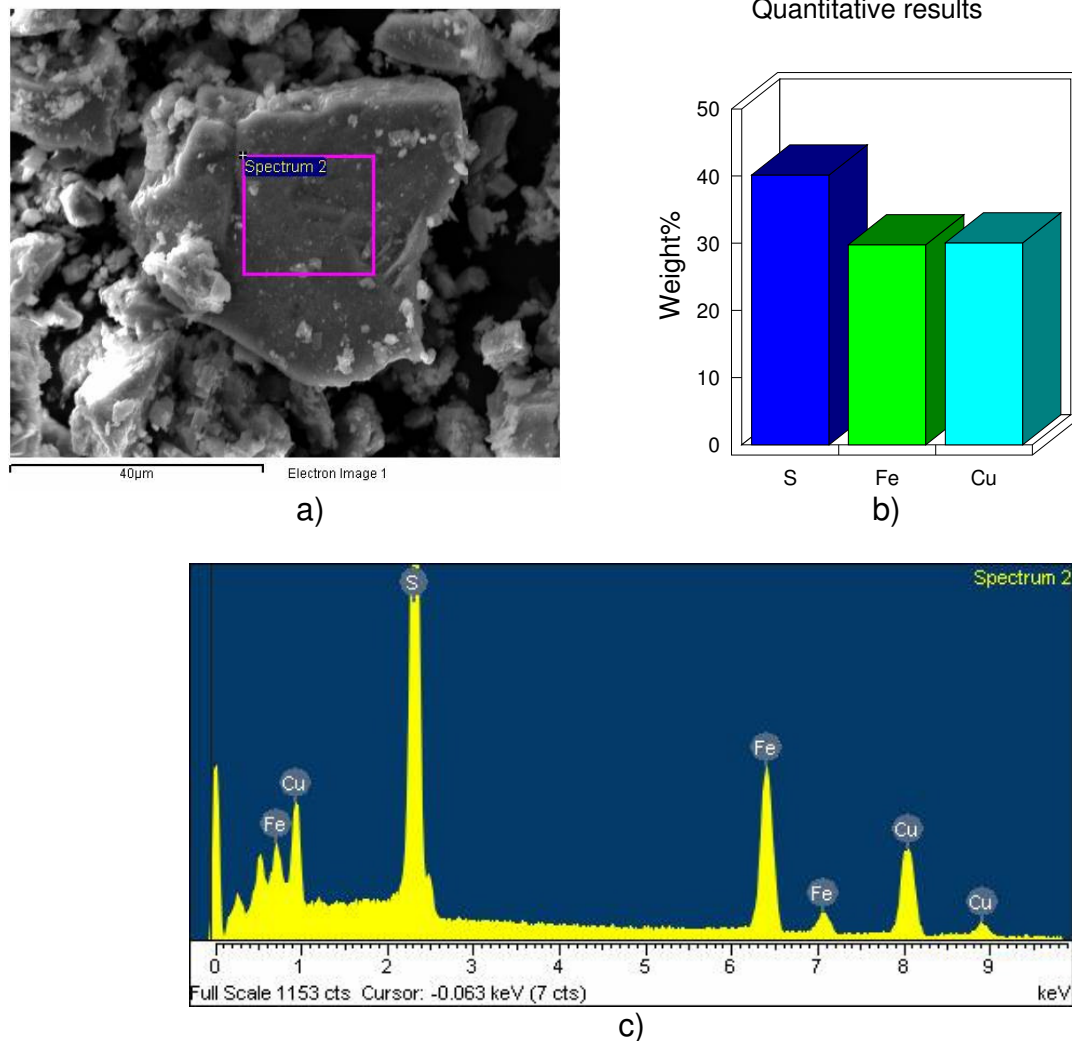
Slika 5.33. Rezultati SEM/EDX analize uzorka HPy -37 μ m koncentrata:
a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize c) EDX spektar

EDX analiza je urađena na površini uzorka označenoj na slici 5.33.a, koja se nalazi na mineralnom zrnju halkopirita, što je pokazala i kvantitativna analiza hemijskog sastava prikazana na slici 5.33.b i u tabeli 5.14.

Tabela 5.14. Analiza površine mineralnog zrna uzorka HPy -37 μ m

Element	Maseni %	Atomski %
S	41,10	56,45
Fe	28,57	22,53
Cu	30,32	21,01

Rezultati SEM/EDX analize polaznog uzorka PMe koncentrata prikazani su na slikama 5.34 i 5.35.

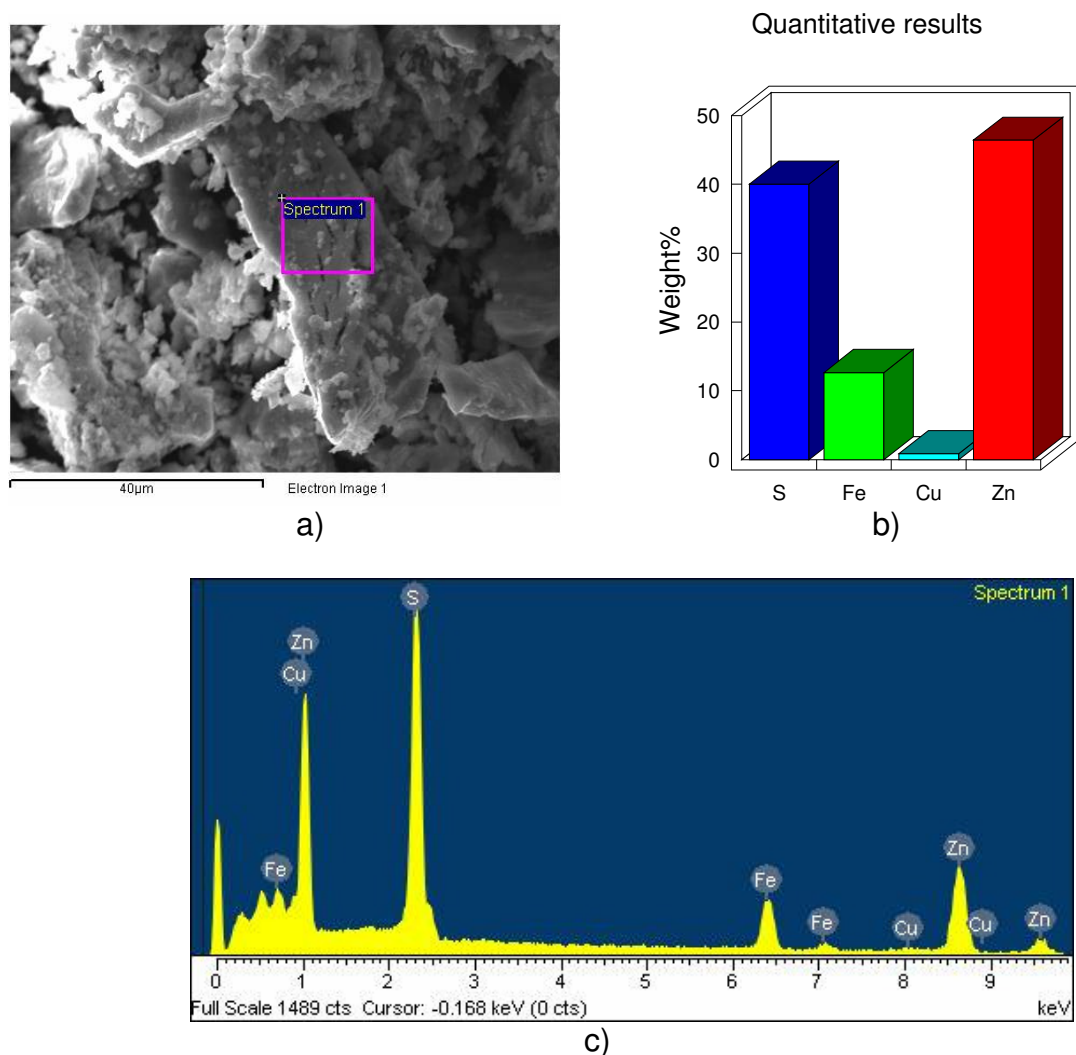


Slika 5.34. Rezultati SEM/EDX analize uzorka PMe koncentrata:
a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize c) EDX spektar

EDX analiza površine uzorka označene na slici 5.34.a potvrđuje prisustvo halkopirita sa vrlo malo piritina. Kvantitativna analiza hemijskog sastava prikazana na slici 5.34.b i u tabeli 5.15.

Tabela 5.15. Analiza odabrane površine uzorka PMe sa slike 5.34.a

Element	Maseni %	Atomski %
S	40,17	55,46
Fe	29,78	23,61
Cu	30,05	20,93



Slika 5.35. Rezultati SEM/EDX analize uzorka PMe koncentrata:
a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize c) EDX spektar

EDX analiza površine uzorka označene na slici 5.35.a potvrđuje prisustvo sfalerita i pirotina sa halkopiritom u tragovima. Kvantitativna analiza hemijskog sastava prikazana na slici 5.35.b i u tabeli 5.16.

Tabela 5.16. Analiza odabrane površine uzorka KPm sa slike 5.35.a

Element	Maseni %	Atomski %
S	40,02	56,76
Fe	12,67	10,32
Cu	0,87	0,63
Zn	46,63	32,30

Strukturni motiv minerala na prikazanim SEM mikrofotografijama (5.33.a-5.35.a) je anhedralan, što je u saglasnosti sa rezultatima optičke mikroskopije.

5.4. Uticaj radnih parametara luženja halkopiritnog koncentrata na izluženje bakra u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Proces luženja bakra iz halkopiritnog koncentrata u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ispitan je proučavanjem uticaja sledećih radnih parametara:

- temperature i vremena luženja
- krupnoće koncentrata
- brzine mešanja
- koncentracije H_2SO_4
- koncentracije NaNO_3

5.4.1. Uticaj temperature i vremena luženja

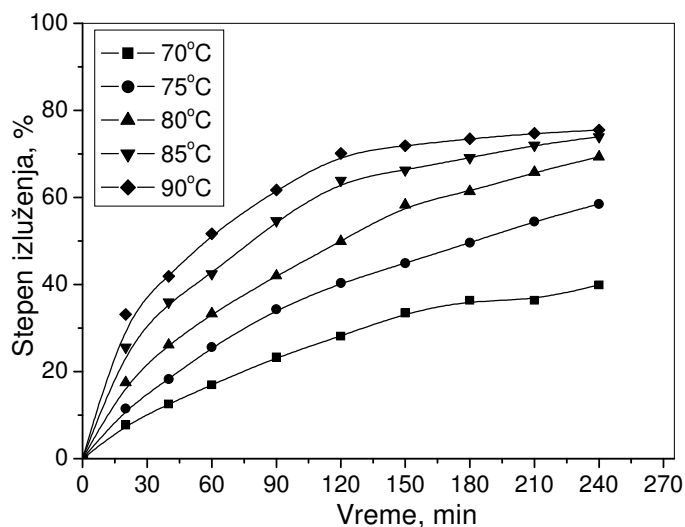
Uticaj temperature i vremena luženja na stepen izluženja bakra iz halkopiritnog koncentrata ispitan je pri temperaturama 70, 75, 80, 85, 90°C i vremenskom intervalu 0-240 min, pri krupnoći čestica koncentrata 100% -37 μm , brzini mešanja 300 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5M, koncentraciji NaNO_3 0,6M i odnosu faza 20 $\text{g}/1,2\text{dm}^3$. Izluženja bakra dobijena u navedenim uslovima prikazana su u tabeli 5.17 i na slici 5.36.

Tabela 5.17. Zavisnost stepena izluženja bakra od temperature i vremena u sistemu $\text{HPyK-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Vreme, min	Izluženje bakra, %				
	Temperatura, °C				
	70	75	80	85	90
20	7,69	11,48	17,45	25,56	33,12
40	12,52	18,26	25,14	35,92	41,90
60	16,95	25,56	32,28	42,50	51,65
90	23,30	34,30	39,12	54,67	61,72
120	28,10	40,36	49,00	63,95	70,09
150	33,46	44,90	58,32	66,31	71,90
180	36,34	49,60	63,84	69,10	73,50
210	36,34	54,45	66,19	72,01	74,70
240	39,86	58,50	69,29	73,96	75,50

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 5.17 i na slici 5.36 može se zaključiti da temperatura ima veliki uticaj na izluženje bakra i raste sa porastom temperature. Pri povećanju temperature sa 70 na 90°C i vremenu luženja od 120 min, izluženje se poveća sa 28,10% na 70,09%. Maksimalno izluženje bakra iznosi 75,50% pri temperaturi 90°C i vremenu od 240 min.

Mala brzina luženja na nižim temperaturama ukazuje na činjenicu da mali broj molekula u ispitivanom sistemu poseduje energiju potrebnu za odvijanje reakcije. Sa porastom temperature se povećava energije molekula, što je praćeno većom brzinom luženja bakra.



Slika 5.36. Kinetičke krive uticaja temperature i vremena na stepen izluženja bakra u sistemu HPyK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

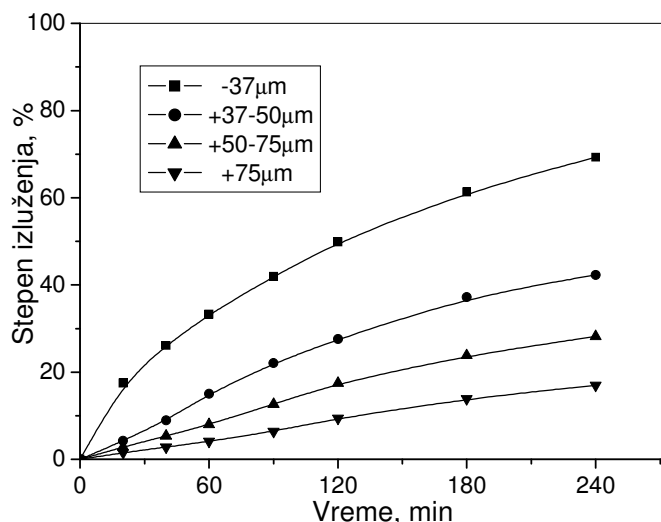
Brzina luženja je veća u prvih 120 min, a zatim počinje da opada usled stvaranja elementarnog sumpora koji se taloži po površini mineralnih zrna i otežava dalje luženje.

5.4.2. Uticaj veličine čestica koncentrata

Uticaj veličine čestica HPyK na stepen izluženja bakra ispitivan je pri temperaturi 80°C, brzini mešanja 300 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji NaNO₃ 0,6M i gustini rastvora 20 g/1,2 dm³ i prikazan u tabeli 5.18 slici 5.37.

Tabela 5.18. Zavisnost stepena izluženja bakra od veličine čestica koncentrata u sistemu HPyK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

Vreme, min	Izluženje bakra, %			
	Klasa kripnoće			
	+75 μm	+50-75 μm	+37-50 μm	-37 μm
20	1,54	2,82	4,26	17,45
40	2,82	5,33	8,97	26,14
60	4,12	8,02	15,01	33,28
90	6,41	12,67	22,06	41,94
120	9,41	17,48	27,57	49,90
180	13,88	23,83	37,18	61,34
240	17,01	28,17	42,28	69,29



Slika 5.37. Uticaj veličine čestica koncentrata na stepen izluženja bakra u sistemu HPyK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

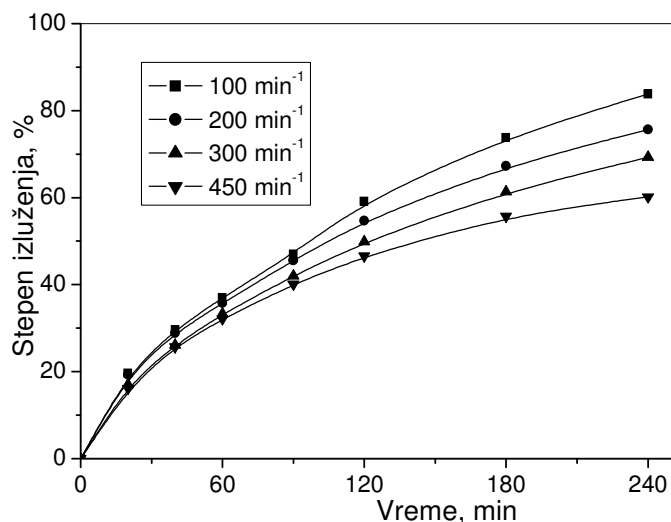
Uticaj veličine čestica na izluženje bakra (tabela 5.18 i slika 5.37) je logičan i očekivan. Usitnjavanjem koncentrata stepen izluženja se značajno povećava, s tim što se visoki stepeni izluženja postižu tek pri korišćenju frakcije -37 µm. Pri luženju krupnijih čestica dolazi do taloženja elementarnog sumpora po površini mineralnih zrna, što otežava kontakt reagensa za luženje i neizluženog mineralnog zrna.

5.4.3. Uticaj brzine mešanja

Uticaj brzine mešanja na stepen izluženja bakra iz HPyK krupnoće 100% -37µm ispitivan je pri temperaturi 80°C, koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji NaNO₃ 0,6M i gustini rastvora 20 g/1,2dm³ i prikazan u tabeli 5.19 i na slici 5.38.

Tabela 5.19. Zavisnost stepena izluženja bakra od brzine mešanja u sistemu HPyK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

Vreme, min	Izluženje bakra, %			
	Brzina mešanja, min ⁻¹			
	100	200	300	450
20	19,62	19,32	17,05	16,20
40	29,57	28,86	26,14	25,68
60	37,07	35,77	33,28	32,13
90	47,07	45,58	41,98	40,13
120	59,20	54,69	49,90	46,59
180	73,80	67,28	61,34	55,70
240	83,85	75,66	69,29	60,20



Slika 5.38. Uticaj brzine mešanja na stepen izluženja bakra u sistemu HPyK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

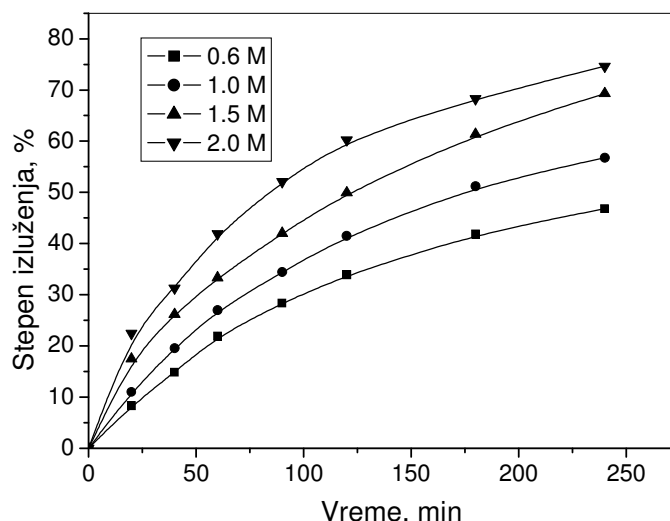
Povećanjem brzine mešanja dolazi do smanjenja izluženja bakra (tabela 5.19 i slika 5.38), što se može objasniti boljim kontaktom nitrata i halkopirita pri manjim brzinama mešanja, odnosno lakšom adsorbpcijom reaktanta na površini. Naime, povećanje brzine mešanje otežava adsorbpciju nitrata na površini sumpora koji nastaje tokom procesa luženja na površini mineralnih zrna. Zbog otežane adsorbpcije, manje nitratnih jona difuzijom stiže do halkopirita što je uzrok smanjenja izluženja. Nešto drugačije rezultate je dobio Aydogan sa saradnicima [140] pri luženju halkopirita u sistemu H₂SO₄+K₂Cr₂O₇. Naime, pri povećanju brzine mešanja do 400 min⁻¹ izluženje se neznatno povećava, da bi daljim povećanjem brzine počelo značajno da opada.

5.4.4. Uticaj koncentracije H₂SO₄

Uticaj koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja HPyK krupnoće 100% -37 μ m ispitivan je pri različitim početnim kiselostima rastvora i konstantnim sledećim parametrima: temperaturi 80°C, brzini mešanja 300 min⁻¹, koncentraciji NaNO₃ 0,6M i gustini rastvora 20 g/1,2dm³. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 5.20 i na slici 5.39.

Tabela 5.20. Zavisnost stepena izluženja bakra od koncentracije H₂SO₄ u sistemu HPyK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

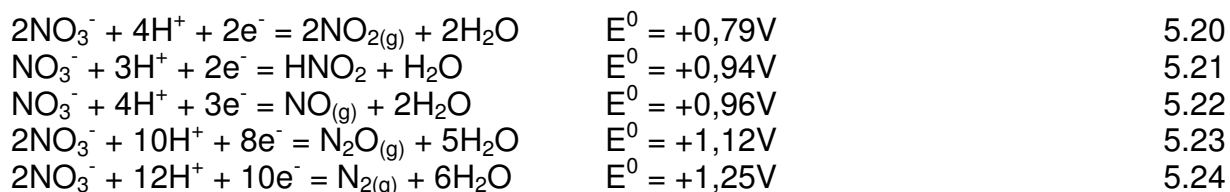
Vreme, min	Izluženje bakra, %			
	Koncentracija H ₂ SO ₄ , mol/dm ³			
	0,6	1,0	1,5	2,0
20	8,31	11,00	17,45	22,44
40	14,83	19,57	26,14	31,32
60	21,88	26,97	33,28	41,88
90	28,37	34,44	41,98	52,09
120	33,92	41,52	49,90	60,27
180	41,87	51,21	61,34	68,28
240	46,78	56,75	69,29	74,66



Slika 5.39. Uticaj koncentracije H_2SO_4 na stepen izluženja bakra u sistemu HPyK- H_2SO_4 - NaNO_3 - H_2O

Iz tabele 5.20 i sa slike 5.39 se vidi da porast koncentracije H_2SO_4 od 0,6 do 2,0 M utiče na povećanje stepena izluženja bakra. Kisela sredina favorizuje obrazovanje elementarnog sumpora umesto štetnog H_2S . Istovremeno se sa povećanjem kiselosti povećava stabilnost Cu(II) jona, što olakšava proces.

Pored toga, oksidaciono dejstvo NO_3^- jona dosta zavisi od kiselosti rastvora. Sa porastom kiselosti sredine povećava se oksidacioni potencijal NO_3^- jona, što se vidi iz parcijalnih redoks-jednačina za procese u kiseloj sredini [54]:



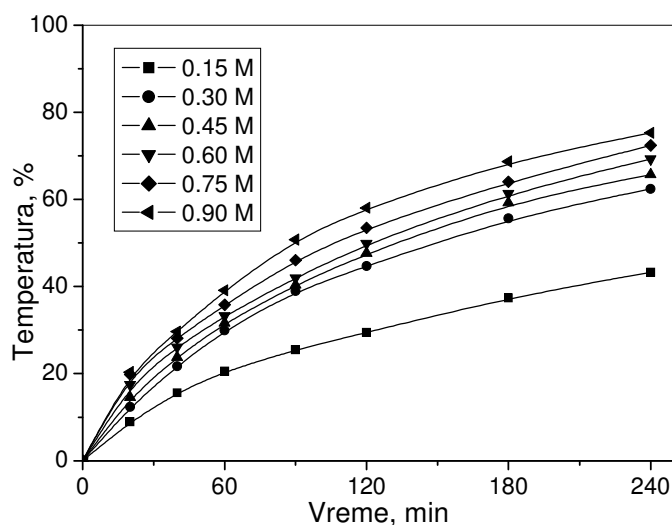
Iz napred navedenog se vidi da sa porastom koncentracije sumporne kiseline raste oksidaciona sposobnost NO_3^- jona, a usled toga i količina izluženog bakra.

5.4.5. Uticaj koncentracije NaNO_3

Uticaj koncentracije natrijum-nitrata na stepen izluženja HPyK krupnoće 100% - 37 μm ispitivan je pri konstantnim sledećim radnim parametrima: temperaturi 80°C, brzini mešanja 300 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5M i gustini rastvora 20 $\text{g}/1,2\text{dm}^3$. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 5.21 i na slici 5.40.

Tabela 5.21. Zavisnost stepena izluženja bakra od koncentracije NaNO_3 u sistemu $\text{HPyK-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Vreme, min	Izluženje bakra, %					
	Koncentracija NaNO_3 , mol/dm ³					
	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75	0,90
20	8,96	12,33	14,58	17,45	19,80	20,36
40	15,56	21,69	23,78	26,14	28,14	29,67
60	20,51	29,96	31,62	33,28	35,84	39,14
90	25,50	38,95	40,34	41,98	46,07	50,79
120	29,45	44,69	47,65	49,91	53,47	58,04
180	37,42	55,62	59,26	61,34	64,03	68,70
240	43,30	62,44	65,70	69,29	72,40	75,31

Slika 5.40. Uticaj koncentracije NaNO_3 na stepen izluženja bakra u sistemu $\text{HPyK-H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 5.21 i na slici 5.40 zapaža se da porast koncentracije NaNO_3 utiče na povećanje izluženja bakra. Ovakvi rezultati potvrđuju da sumporna kiselina bez oksidansa ne deluje na halkopirit [54]. Na to ukazuju i Ep-pH dijagrami (slike 5.7.a i 5.8.a) sa kojih se vidi da su sulfidi bakra stabilni u vodenim rastvorima sve do vrednosti elektrodnog potencijala $E=+0,337$ V (standardni redokspotencijal bakra) i da je za njihovo rastvaranje neophodan oksidans čiji je redokspotencijal pozitivniji od 0,337 V. Iz tog razloga se procesi luženja sulfidnih minerala bakra u proizvodnim uslovima izvode pri $E>0,4$ V.

U skladu sa jednačinama u tabeli 5.1 i sastavom HPyK koncentrata najmanja koncentracija NaNO_3 za oksidaciju celokupnog halkopirita i ostalih sulfidnih minerala iznosi 0,11 M ukoliko se NO_3^- jon redukuje do NO , železo oksidiše do Fe(II) jona i celokupan sulfidni sumpor oksidiše do elementarnog oblika, odnosno 0,41 M ukoliko se NO_3^- jon redukuje do NO_2 , a železo oksidiše do Fe(III) jona. Pored toga, mali deo sulfidnog sumpora se oksidiše do sulfata [156-164], što povećava potrošnju natrijum-nitrata. Iz navedenih razloga, izluženje bakra je značajno niže pri luženju sa 0,15 M NaNO_3 , jer se bliži stehiometrijski potrebnoj količini. Imajući u vidu činjenicu da se deo nitrata troši na oksidaciju nastalog NO i Fe(II) jona sledi da se za luženje mora koristiti rastvor NaNO_3 molariteta preko 0,15 ukoliko je odnos faza 20g HPyK/1,2 dm³.

5.5. Karakteristike čvrstih ostataka luženja HPy koncentrata u sistemu H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

Karakterizacija čvrstih ostataka luženja HPy koncentrata u sistemu H₂SO₄-NaNO₃-H₂O izvršena je analizom hemijskog i faznog sastava. Analiza faznog sastava je obuhvatila XRD, TG i DTA analizu kao i optičku i elektronsku mikroskopiju sa EDX u cilju fazne karakterizacije mikrokonstituenata. Precizno definisanje hemijskog i faznog sastava produkata predstavlja neophodnu polaznu osnovu za određivanje hemizma i optimalnih parametara odvijanja posmatranog procesa.

Uzorci čvrstih ostataka, odabrani za ispitivanja, dobijeni su pod sledećim uslovima:

1. uzorak HPy I/1, dobijen pri sledećim radnim uslovima: $t = 80^{\circ}\text{C}$, brzini mešanja 300 min^{-1} , koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji NaNO₃ 0,6M, gustini rastvora 20 g/1,2dm^3 , krupnoći koncentrata 100% - $37\mu\text{m}$ i $t = 60 \text{ min}$.

2. uzorak HPy I/2, dobijen pri sledećim radnim uslovima: $t = 90^{\circ}\text{C}$, brzini mešanja 300 min^{-1} , koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji NaNO₃ 0,6M, gustini rastvora 20 g/1,2dm^3 , krupnoći koncentrata 100% - $37\mu\text{m}$ i $t = 240 \text{ min}$.

5.5.1. Hemijska analiza

Hemijski sastav čvrstih ostataka luženja HPy koncentrata prikazan je u tabeli 5.22. Pored sadržaja bakra, cinka, olova, železa i sumpora, u istoj tabeli je prikazana masa čvrstog ostatka nakon luženja.

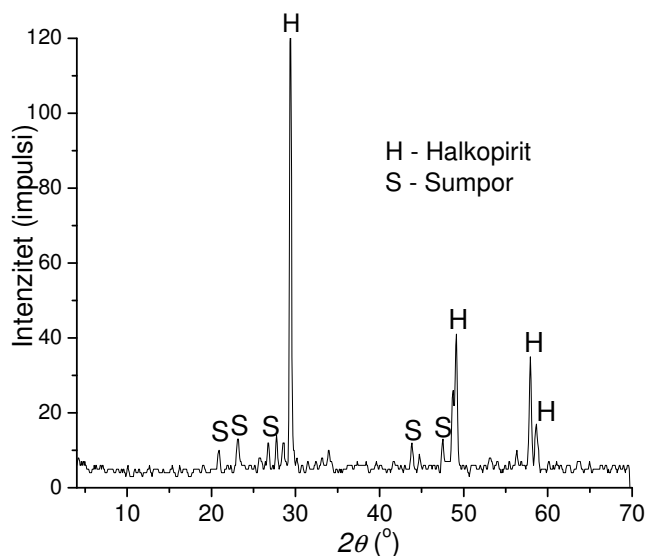
Tabela 5.22. Hemijski sastav čvrstih ostataka HPy I/1 i HPy I/2

Uzorak	Masa (g)	Sadržaj (%)				
		Cu	Zn	Fe	Pb	S ukupno
HPy I/1	14,38	25,00	2,75	27,00	2,75	38,44
HPy I/2	9,29	18,00	0,72	19,50	4,22	50,22

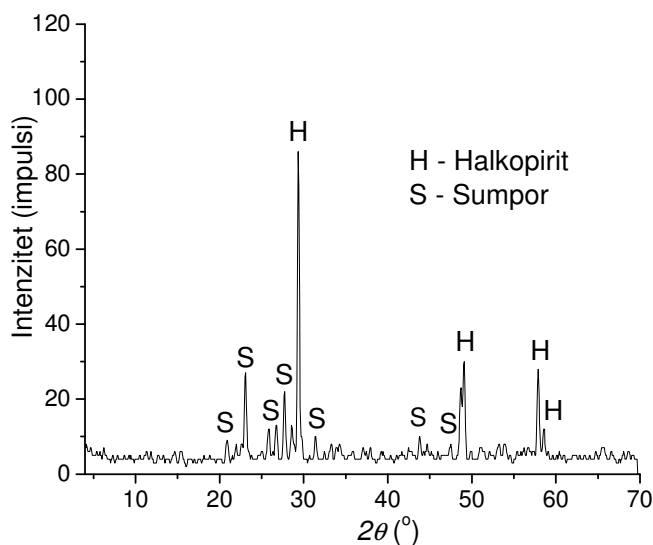
U tabeli 5.22 se uočava porast sadržaja ukupnog sumpora. Sadržaj sulfidnog sumpora, u skladu sa stehiometrijom jedinjenja prati pad sadržaja bakra, cinka i železa u čvrstim ostacima luženja. Stoga je povećanje sadržaja ukupnog sumpora posledica oksidacije sulfidnog sumpora do elementarnog tokom procesa luženja.

5.5.2. XRD analiza

Na slikama 5.41 i 5.42 prikazani su difraktogrami uzoraka HPy I/1 i HPy I/2.



Slika 5.41. Difraktogram uzorka HPy I/1

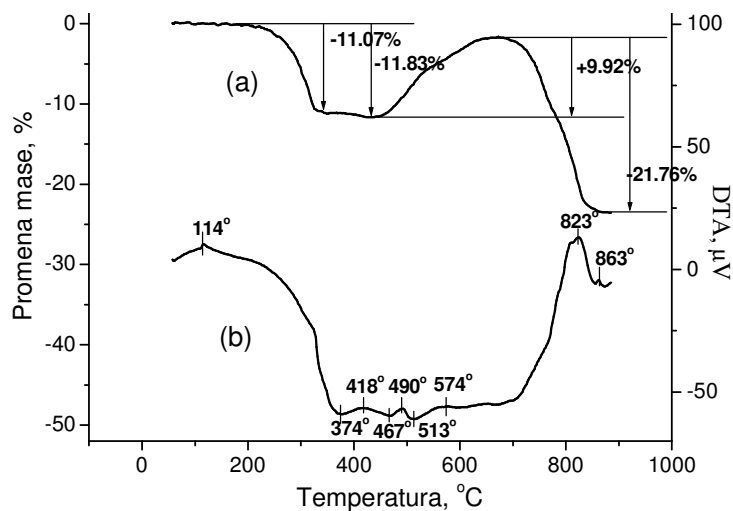


Slika 5.42. Difraktogram uzorka HPy I/2

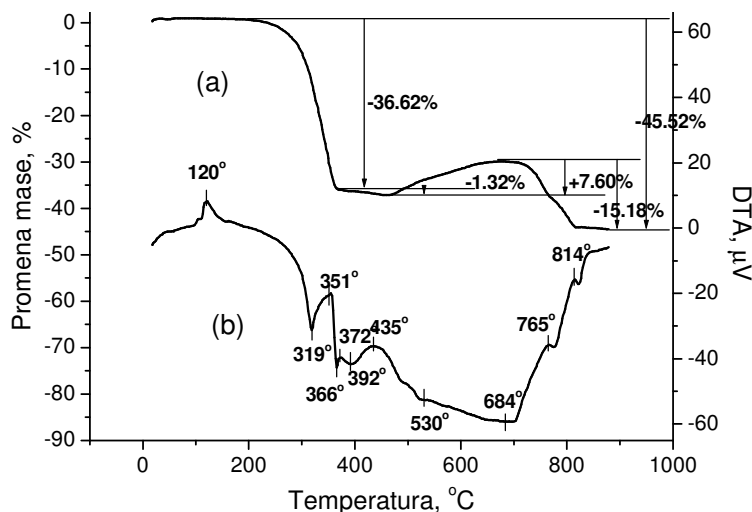
Mineralni, odnosno fazni sastav je približno isti kod oba uzorka: halkopirit i samorodni sumpor (rombični). Jedina razlika je u njihovoj količini. Tako je u uzorku HPy I/1 količina sumpora manja, dok je njegova zastupljenost u uzorku HPy I/2 mnogo veća. Najzastupljeniji mineral je halkopirit. Prisustvo anglezita nije registrovano.

5.5.3. TG i DTA analiza

Termogrami čvrstih ostataka luženja HPy I/1 i HPy I/2 dobijeni su pod istim radnim uslovima kao i termogrami koncentrata pre luženja (poglavlje 5.3.4) i prikazani su na slikama 5.43 i 5.44.



Slika 5.43. Termogram uzorka HPy I/1



Slika 5.44. Termogram uzorka HPy I/2

Termogrami uzorka HPy I/1 i HPy I/2 se značajno razlikuju od terograma HPy koncentrata pre luženja (slika 5.12). Na oba termograma se na temperaturi 115-120°C uočava jasno izražen endotermni pik karakterističan za elementarni sumpor i rezultat je njegovog topljenja. Zatim u intervalu 250-350°C dolazi do gubitka mase, što je posledica oksidacije sumpora do SO₂ gasa. Gubitak mase vezan za sagorevanje sumpora je mnogo veći u uzorku HPy I/2 što je potvrda pretpostavke da se sulfidni sumpor oksidiše do elementarnog oblika i da njegova dalja oksidacija do sulfata u sistemu H₂SO₄-NaNO₃-H₂O izostaje.

Porast mase praćen egzotermnim efektima u intervalu 450-700°C rezultat je oksidacije neizluženog halkopirita. Pojava endotermnih pikova i gubitka mase iznad 750°C rezultat je disocijacije sulfata i oksisulfata bakra i olovo-sulfata. Manji porast mase u uzorku HPy I/2 u intervalu 450-700°C ukazuje na manji sadržaj halkopirita u njemu u odnosu na uzorak HPy I/1.

5.5.4. Optička mikroskopija

Mineraloška ispitivanja uzoraka HPy I/1 i HPy I/2 su obuhvatila kvantitativnu i kvalitativnu analizu na celim uzorcima.

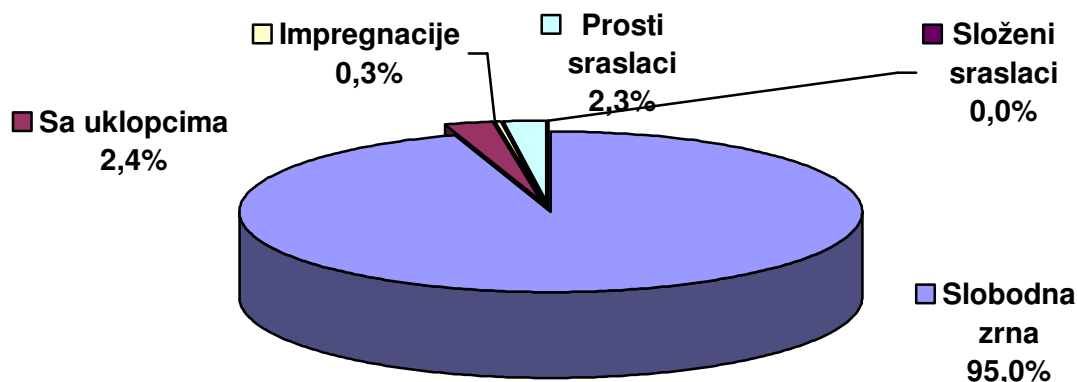
Uzorak HPy I/1

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza u uzorku HPy I/1 je utvrđen sledeći mineralni sastav: halkopirit, pirotin, sfalerit, galenit, anglezit, elementarni sumpor i kvarc.

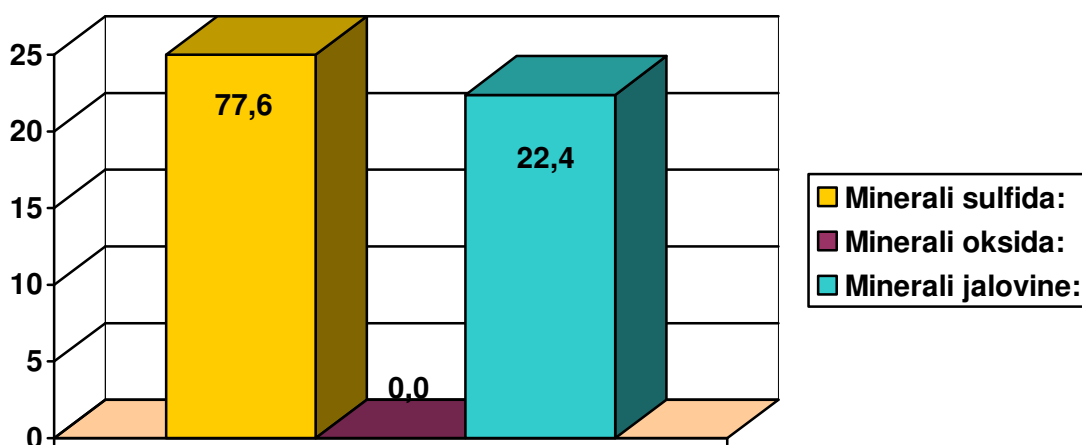
Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 77,6%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 95%. Na slici 5.45, prikazano je procentualno učešće sklopa svih sulfidnih minerala u celom uzorku, koji su preračunati na 100% sulfidnih minerala, a na slici 5.46, prikazan je ukupan sadržaj: sulfida, oksida i minerala jalovine.

Glavni mineral bakra u uzorku je halkopirit. Strukturne karakteristike agregata halkopirita date su na slici 5.47. Agregati halkopirita izuzetno su korodovani. Ostali sulfidni minerali bakra se javljaju u tragu. Pored njega u manjem sadržaju javljaju se sfalerit, galenit i pirotin. Detaljan kvantitativni mineralni sastav dat je u tabeli 5.23.

Nerudni minerali (jalovina) predstavljeni su kvarcem, anglezitom i elementarnim sumporom.



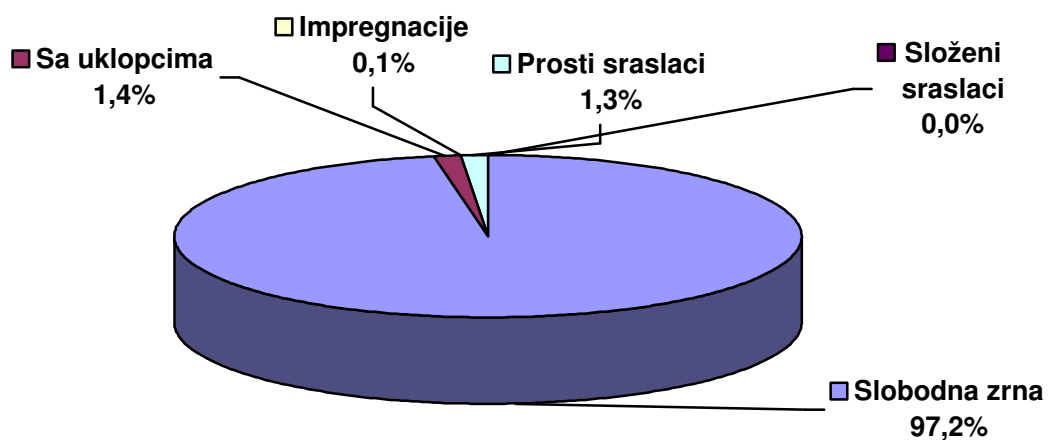
Slika 5.45. Rekapitulacija strukturnog sklopa sulfidnih agregata u uzorku HPy I/1



Slika 5.46. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku HPy I/1

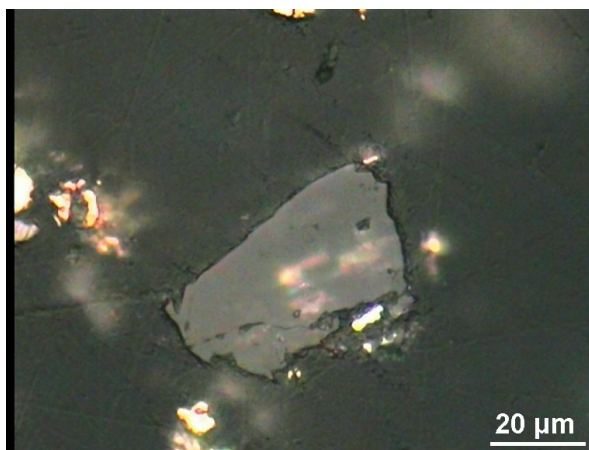
Tabela 5.23. Kvantitativna mineraloška analiza uzoraka HPy I/1 i HPy I/2

Mineral	HPy I/1	HPy I/2
Halkopirit	72,250	63,002
Sfalerit	4,361	0,222
Pirotin	1,449	6,215
Galenit	<0,001	<0,001
Anglezit	4,025	5,005
Sumpor	15,345	31,442
Kvarc	2,570	4,886
Ukupno	100,000	100,000



Slika 5.47. Rekapitulacija strukturnog sklopa halkopiritskih agregata u uzorku HPy I/1

Mikrofotografija uzorka HPy I/1 prikazana je na slici 5.48. Na slici se vidi anglezit i elementarni sumpor koji prosijava svetlosivo.



Slika 5.48. Anglezit i sumpor (svetlo sivo). Odbijena svetlost, vazduh, IIN

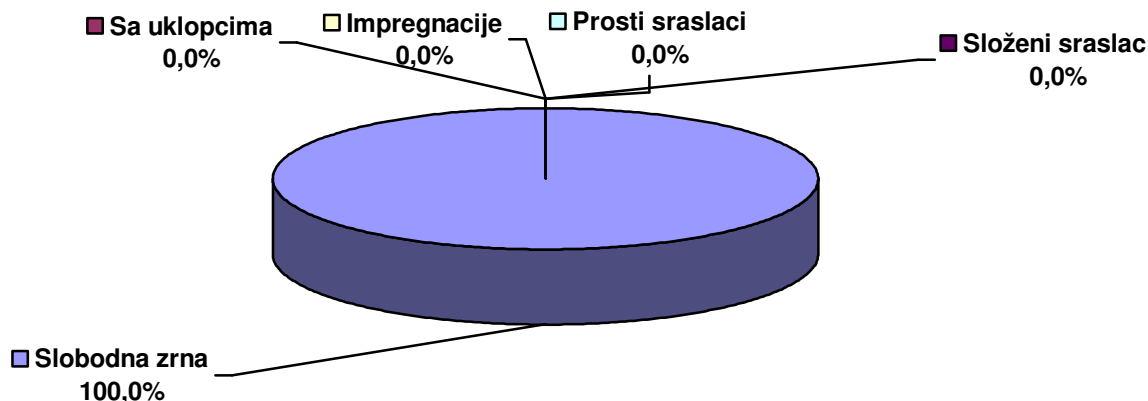
Uzorak HPy I/2

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza u uzorku HPy I/2 je utvrđen sledeći mineralni sastav: halkopirit, pirotin, sfalerit, galenit, anglezit, elementarni sumpor i kvarc.

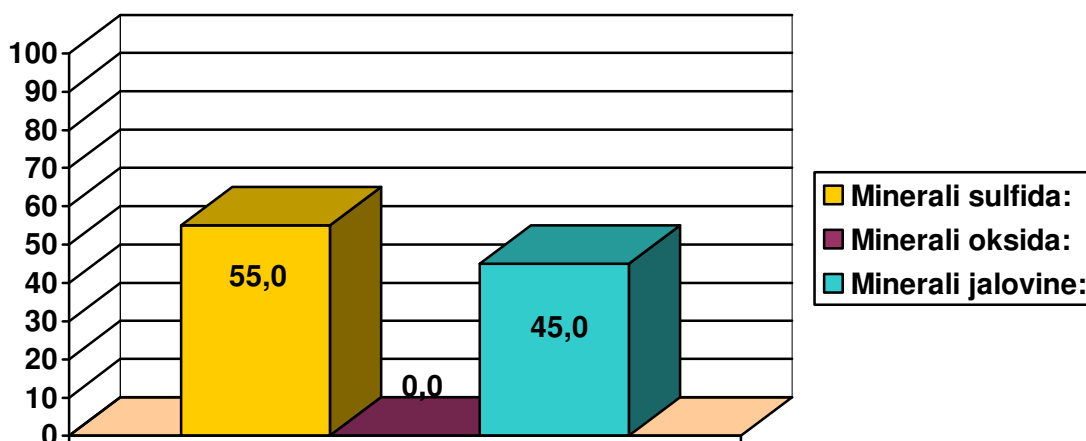
Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 55,0%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa 100%. Na slici 5.49 prikazano je procentualno učešće sklopa svih sulfidnih minerala u celom uzorku, koji su preračunati na 100% sulfidnih minerala, a na slici 5.50, prikazan je ukupan sadržaj: sulfida, oksida i minerala jalovine.

Glavni mineral bakra u uzorku je halkopirit. Strukturne karakteristike agregata halkopirita date su na slici 5.51. Agregati halkopirita izuzetno su korodovani. Ostali sulfidni minerali bakra se javljaju u tragu. Pored njega u manjem sadržaju javljaju se sfalerit, galenit i pirotin. Detaljan kvantitativni mineralni sastav prikazan je u tabeli 5.23.

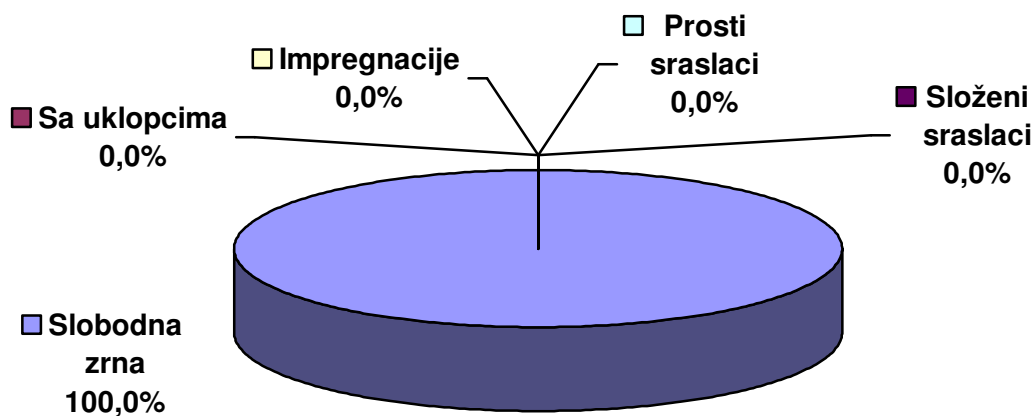
Nerudni minerali (jalovina) predstavljeni su kvarcem, anglezitom i elementarnim sumporom.



Slika 5.49. Rekapitulacija strukturnog sklopa sulfidnih agregata u uzorku HPy I/2

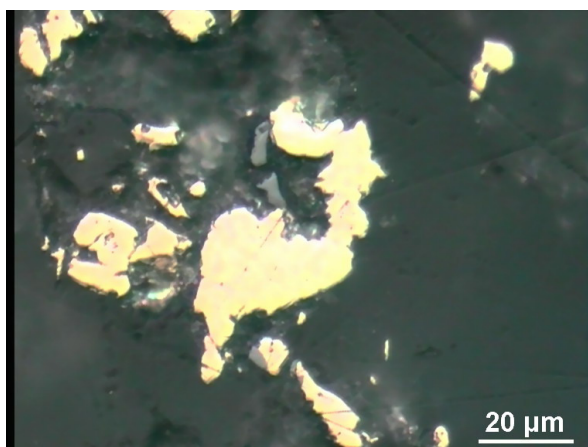


Slika 5.50. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku HPy I/2



Slika 5.51. Rekapitulacija strukturnog sklopa halkopiritskih agregata u uzorku HPy I/2

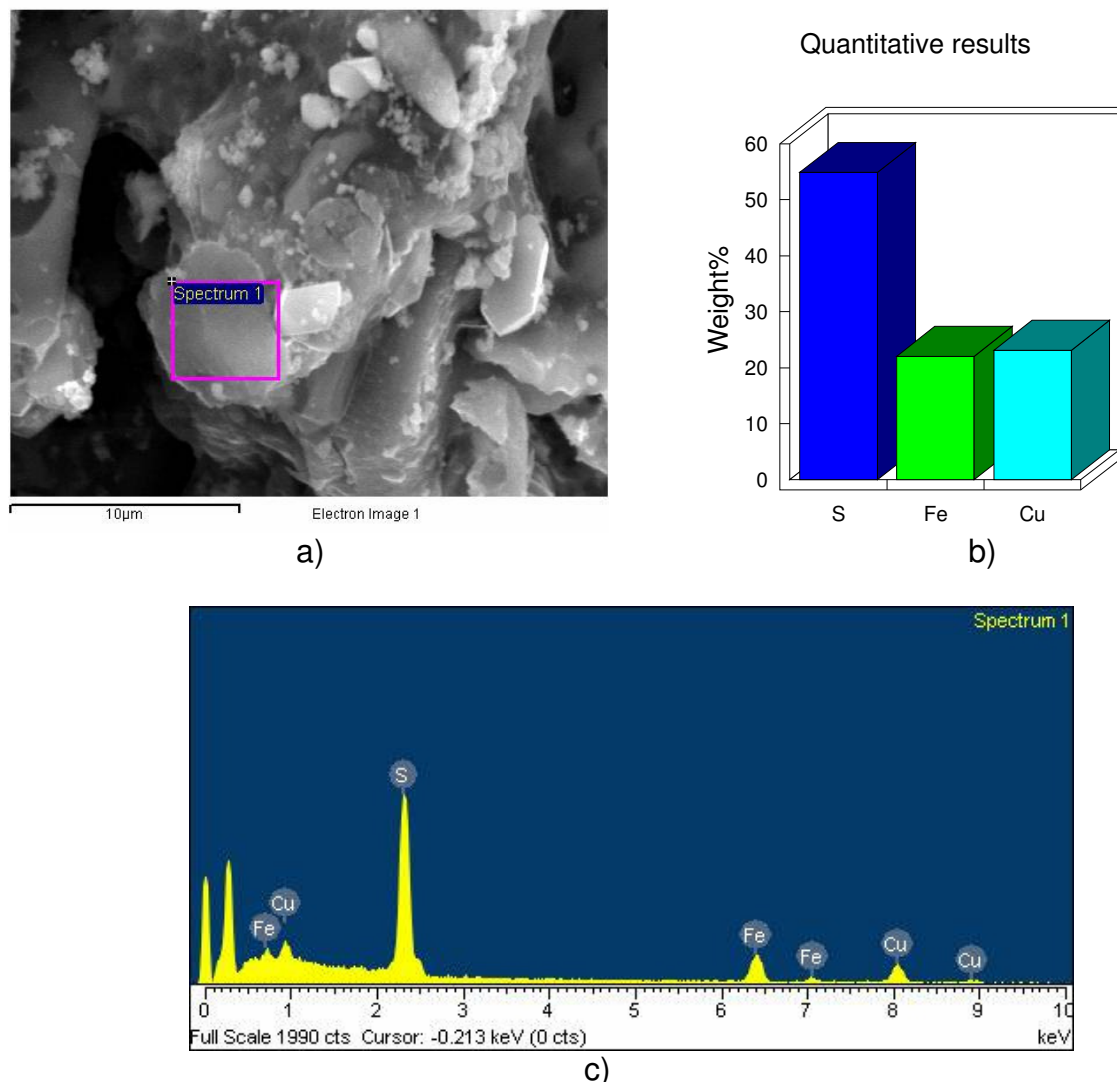
Mikrofotografija uzorka HPy I/1 prikazana je na slici 5.52. Na slici se vide korodovana zrna halkopirita sa cementom od elementarnog sumpora.



Slika 5.52. Slobodna korodovana zrna halkopirita (žuto) sa cementom od sumpora (svetlosivo). Odbijena svetlost, ulje, II N.

5.5.5. SEM/EDX analiza

SEM/EDX analiza urađena je na uzorcima HPy I/1 i HPy I/2. Rezultati analize uzorka HPy I/1 prikazani su na slici 5.53.



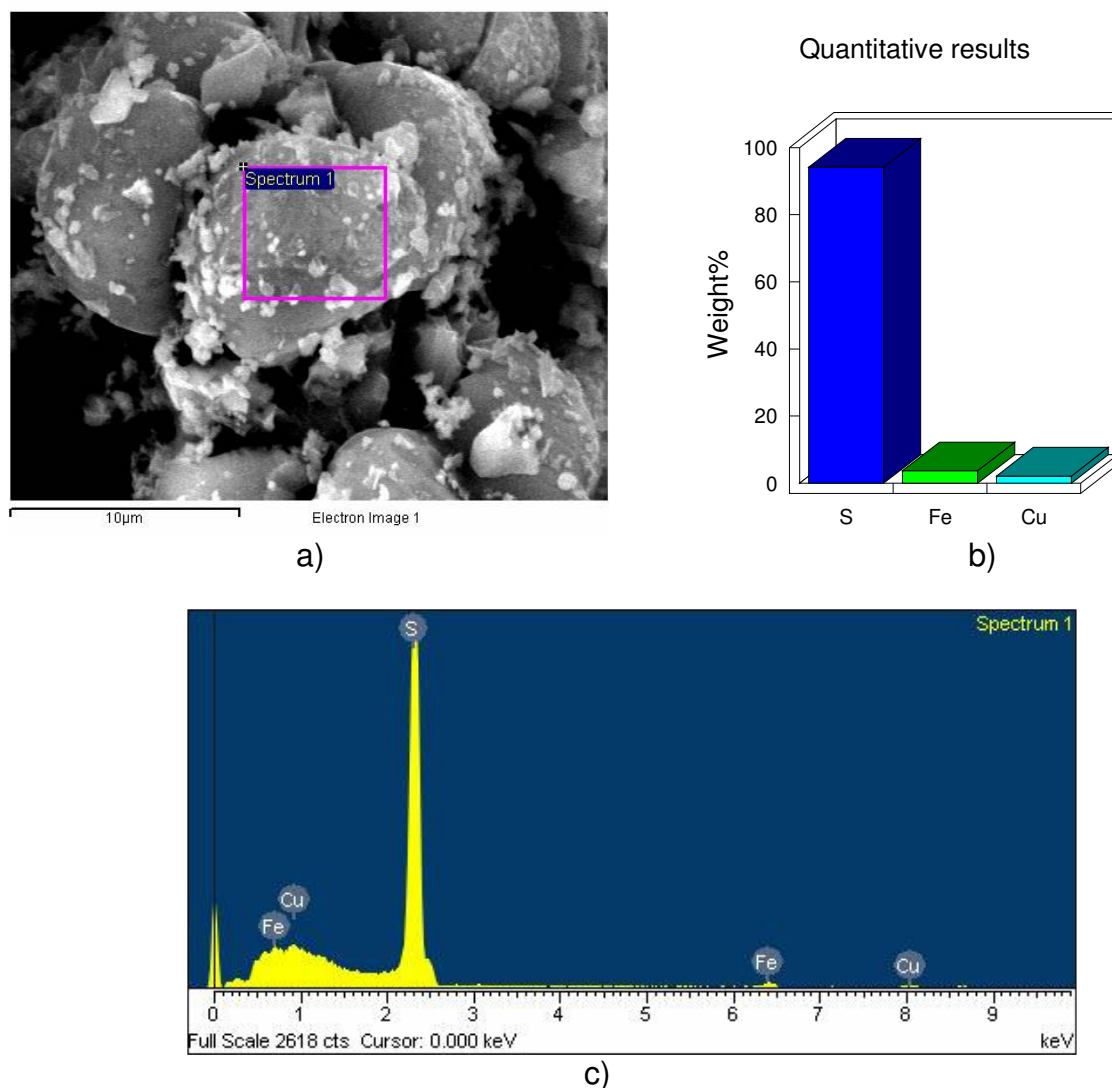
Slika 5.53. Rezultati SEM/EDX analize čvrstog ostatka HPy I/1:
a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize c) EDX spektar

EDX analiza površine uzorka označene na slici 5.53.a potvrđuje prisustvo elementarnog sumpora i halkopirita. U ovoj fazi luženja još uvek nije cela površina mineralnog zrna halkopirita prekrivena kompaktnim slojem elementarnog sumpora. Kvantitativna analiza hemijskog sastava površine obeležene na slici 5.53.a prikazana je na slici 5.53.b i u tabeli 5.24.

Tabela 5.24. Analiza odabrane površine uzorka HPy I/1 sa slike 5.53.a

Element	Maseni %	Atomski %
S	54,86	69,29
Fe	22,03	15,98
Cu	23,11	14,73

Rezultati analize uzorka HPy I/2 prikazani su na slici 5.54.



Slika 5.54. Rezultati SEM/EDX analize čvrstog ostatka HPy I/2:
a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize c) EDX spektar

EDX analiza površine uzorka označene na slici 5.54.a potvrđuje prisustvo kompaktnog sloja elementarnog sumpora koji je nataložen na neizluženom halkopiritu tokom luženja. Kvantitativna analiza hemijskog sastava površine obeležene na slici 5.54.a prikazana je na slici 5.54.b i u tabeli 5.25.

Tabela 5.25. Analiza odabrane površine uzorka HPy I/2 sa slike 5.54.a

Element	Maseni %	Atomski %
S	94,13	96,69
Fe	3,70	2,18
Cu	2,18	1,13

5.6. Kinetika heterogenih reakcija procesa luženja

Hemijsko srodstvo materija odnosno promena Gibss-ove energije je termodinamički pojam koji određuje ravnotežno stanje uzajamnog delovanja reaktanata, ali ništa ne govori o brzini odvijanja procesa i putevima njihovog odvijanja. Tako je moguće da se neke reakcije, iako termodinamički moguće, odvijaju malom brzinom, pa su za rešavanje praktičnih problema nekorisne. Zbog toga, je pored ocene mogućnosti odvijanja reakcije potrebno da se odredi njena brzina i mehanizam, kako bi mogli da se odrede uslovi za efikasno ubrzavanje pojedinih limitirajućih stadijuma procesa. Ova pitanja rešava kinetika hemijskih reakcija, koja proučava brzinu hemijskog akta i njenu zavisnost od različitih parametara [198].

Heterogene reakcije imaju veliku ulogu u metalurškim procesima i mogu se podeliti u pet osnovnih grupa: čvrsto-gas, čvrsto-tečnost, čvrsto-čvrsto, tečnost-gas i tečno-tečno.

Bitna karakteristika heterogenih reakcija je da između faza uvek postoji određena površina deobe. Kako u svim slučajevima čestice treba da pređu iz jedne faze u drugu, na brzinu odvijanja heterogenih reakcija utiče veliki broj faktora kao: osobine površine deobe faza, primese, struktura čvrstog tela, geometrijski oblik čvrstog tela, uslovi kontakta faza, adsorpcija, kataliza itd.

U reakcijama u kojima učestvuje čvrsta faza, na brzinu hemijske reakcije utiče prisustvo defekata u kristalnoj rešetki čvrstog tela. Kod ovih reakcija na brzinu, takođe, utiče i struktura čvrstog tela, tako da materije sa amorfnom strukturom lakše stupaju u reakciju nego one sa kristalnom strukturom.

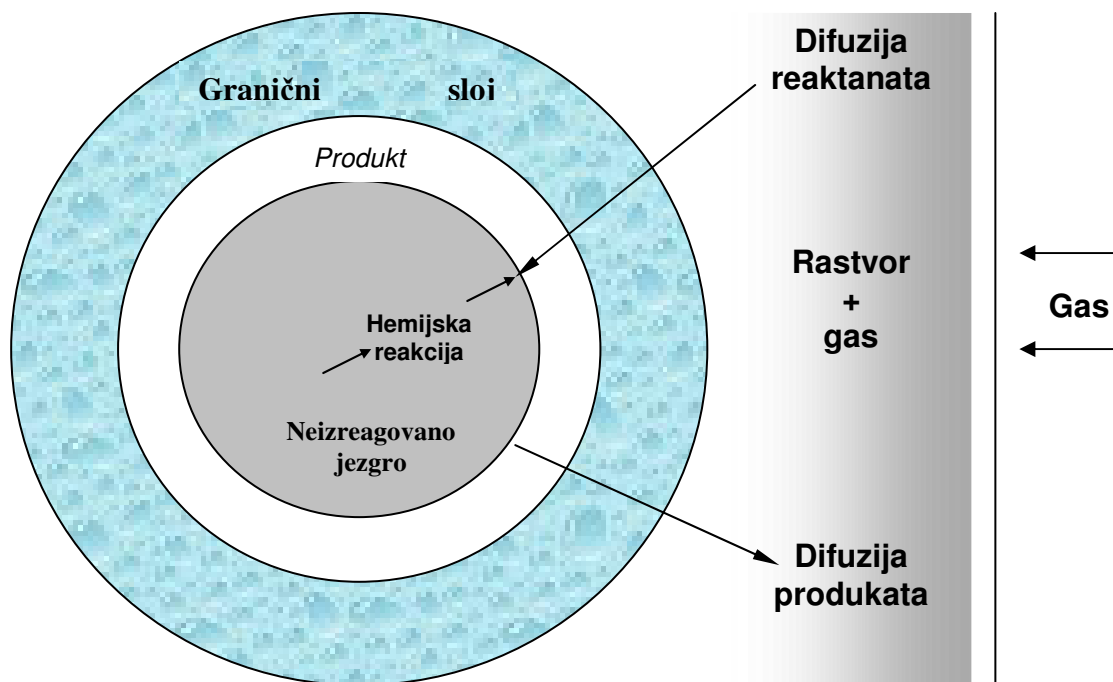
Kod heterogenih reakcija, brzina prelaska molekula iz jedne u drugu fazu zavisi od veličine površine granice deobe faza i od geometrijskog oblika čvrstog tela. Ako je čvrsto telo u obliku ploče ili diska, reakciona površina za vreme odvijanja procesa ostaje nepromenjena, a ako je u obliku kugle ili cilindra reakciona površina se smanjuje, a sa time i brzina reakcije [198-199].

Kod heterogenih reakcija mogu se izdvojiti, i posebno proučavati, sledeći stupnjevi:

1. difuzija jednog ili više reaktanata ka površini,
2. adsorpcija jednog ili više reaktanata na površini,
3. reakcija jednog ili više reaktanata na površini,
4. desorpcija jednog ili više produkata sa površine,
5. difuzija jednog ili više produkata sa površine.

Svaki od navedenih stupnjeva može da bude stupanj koji kontroliše brzinu reakcije. Uticaj stupnja 1 i stupnja 5 na brzinu reakcije može znatno da se smanji intenzivnim mešanjem. Smanjenje uticaja stupnja 2 na brzinu reakcije može se postići povećanjem površine koja se podvrgava hemijskoj promeni ili povećanjem koncentracije reaktanata. Uticaj stupnja 3 se može smanjiti povećanjem temperature na kojoj se reakcija odvija.

Određivanje stupnjeva heterogenih reakcija je srazmerno teško i potrebna su detaljna ispitivanja. Aktivaciona energija ili aktivaciona entalpija pružaju danas najbolje, i upotrebljive podatke za utvrđivanje određenih stupnjeva reakcije koje kontrolišu brzinu. Luženje čestice minerala u sistemu čvrsto-tečno-(gas) za slučaj formiranja čvrstih produkata reakcije prikazano je šematski na slici 5.55 [198, 200].



Slika 5.55. Šematski prikaz odvijanja heterogenih reakcija luženja

5.6.1. Kinetički modeli za proučavanje mehanizma procesa luženja

Kinetičke jednačine koje predstavljaju zbirni uticaj parametara jednog heterogenog procesa na njegovu brzinu izražava se preko vremenskih funkcija tipa:

$$\alpha = f(t) \quad 5.25$$

$$V = f(t) \quad 5.26$$

gde su: α - stepen reagovanja; t - vreme; V - brzina reakcije.

Bez obzira na složenost matematičkog oblika kinetičke jednačine, ona treba da omogući relativno lako određivanje kinetičkih parametara korišćenjem eksperimentalnih rezultata.

Detaljno proučavanje mehanizma heterogenih procesa izvodi se radi utvrđivanja najsporijeg stupnja pri njihovom odvijanju, jer ako se želi ubrzavanje odvijanja reakcija, to se može postići samo ubrzavanjem odvijanja limitirajućeg stadijuma, čime se povećava brzina odvijanja heterogenih procesa u celini.

Za određivanje brzine odvijanja procesa, njegovog mehanizma i limitirajućeg stadijuma postoji veći broj kriterijalnih jednačina (modela), na osnovu kojih se određuju bitne karakteristike ispitivanog procesa. Jednačine za brzinu odigravanja heterogenog procesa mogu se podeliti na nekoliko načina:

1. Na osnovu matematičkog izraza zavisnosti od vremena:
 - jednačine polinomskog tipa,
 - jednačine eksponencijalnog tipa.
2. Na osnovu polaznog modela za reakciju u čvrstoj fazi:
 - difuzioni model,
 - model nukleacije,

➤ model reakcije na granici deobe faza.

3. Na osnovu limitirajućeg stadijuma, pri čemu proces može da se odigrava u:

- kinetičkoj oblasti
- difuzionoj oblasti
- prelaznoj oblasti

Za obradu eksperimentalnih rezultata kada se reakcija odigrava u kinetičkoj oblasti najčešće se koristi *Spenser-Topley-Kewan jednačina* [198, 200]:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_S \cdot t \quad k_S = \frac{k \cdot C}{r_o \cdot \rho} \quad 5.27$$

gde su k_S -Spenser-Topley konstanta; k -konstanta brzine; C -koncentracija čvrstog reagensa; ρ -specifična gustina čvrstog reagensa.

Ova jednačina izvedena je pod pretpostavkom da je sistem monodisperzan, da dolazi samo do kristalohemijskog preobražaja i da je pseudo prvog reda u odnosu na koncentraciju polazne čvrste faze.

Za procese koji se odvijaju u difuzionoj oblasti koriste se [198-199]:

Janderova jednačina – koja je izvedena uz pretpostavku da se polazna čvrsta faza nalazi u obliku sfernih čestica, čija je veličina zrna ravnomerna, da je produkt reakcije kompaktan i da je debljina produkta reakcije proporcionalna njegovoj masi.

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = k_J \cdot t \quad k_J = \frac{2 \cdot F \cdot D \cdot K}{r_o^2} \quad 5.28$$

gde su: k_J -Janderova konstanta brzine; D -koeficijent difuzije; r_o -poluprečnik polazne čvrste faze; K -koeficijent proporcionalnosti; F -površina sloja čvrstog praškastog reagensa.

Ginstling-Braunshtein jednačina – izvedena je na osnovu istih pretpostavki kao i Janderova jednačina, samo što još uzima u obzir zakonitosti unutrašnje difuzije u sfernim telima.

$$(1 - 2/3 \alpha) - (1 - \alpha)^{2/3} = k_G \cdot t \quad k_G = \frac{2 \cdot M \cdot D \cdot C}{a \cdot \rho \cdot r_o^2} \quad 5.29$$

gde su: k_G -Ginstling-Braunshtein-ova konstanta; M -molekulska težina polazne čvrste faze; D -koeficijent difuzije; C -koncentracija reagensa u tečnoj ili gasovitoj fazi; a -stehiometrijski koeficijent; ρ -gustina polazne čvrste faze; r_o -polazni poluprečnik čestice u uzorku; t -vreme; α -stepen reagovanja.

Valensi jednačina – za razliku od Ginstling-Braunshtein-ove, proširena je promenom zapremine sfernih čestica u toku odvijanja reakcije.

$$\left[1 + (\varphi - 1)\alpha\right]^{2/3} + (\varphi - 1)(1 - \alpha)^{2/3} = k_V \cdot t \quad k_V = \varphi + 2(1 - \varphi) \frac{M \cdot D \cdot C}{a \cdot \rho \cdot r_o^2} \quad \varphi = \frac{V_p}{a \cdot V_r} \quad 5.30$$

gde je: k_V -Valensi-eva konstanta; φ -promena zapremine sferne čestice u toku odvijanja reakcije; V_p -molarna zapremina produkata reakcije; V_r -molarna zapremina polazne čvrste faze; a -stehiometrijski faktor; r_o -polazni poluprečnik čestice u uzorku; t -vreme; α -stepen reagovanja.

Kinetički model blokiranja pora koristi se za opisivanje procesa u kojima dolazi do blokiranja pora usled obrazovanja produkta, koji ima veću molarnu zapreminu od polaznog poroznog čvrstog reaktanta.

$$k_p \cdot t = \exp\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right) - 1 \quad 5.31$$

gde su: k_p -konstanta brzine blokiranja pora, koja zavisi od polaznog broja pora u polaznom čvrstom reaktantu i od difuzije gasovitog reaktanta u pore; λ -konstanta blokiranja pora, koja zavisi od temperature.

Ukoliko se u toku reakcije obrazuje neporožan produkt i ako je brzina difuzije kroz sloj produkta ista kao i brzina hemijske reakcije tada se proces odvija u *prelaznoj oblasti* [201]. Za proces koji se odvija u prelaznoj oblasti brzina procesa zavisi i od brzine hemijske reakcije i od brzine difuzije. U ovom slučaju vreme koje je potrebno za određenu konverziju može da se prikaže preko modela "sabiranja vremena" [202]:

$$\left(\text{Vreme potrebno za} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Vreme koje je potrebno} \\ \text{ako je difuzija najsporiji} \\ \text{stupanj} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Vreme koje je potrebno} \\ \text{ako je hemijska reakcija} \\ \text{najsporiji stupanj} \end{array} \right) \quad 5.32$$

$$t = c_1 g_{F_p}(X) + c_2 \rho_{F_p}(X) \quad 5.33$$

$$g_{F_p} = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad 5.34$$

$$\rho_{F_p} = 1 - 3(1 - \alpha)^{1/3} + 2(1 - \alpha) \quad 5.35$$

$$c_1 \propto \frac{r_s \rho_s}{k C_A^n} \quad c_2 \propto \frac{r_s \rho_s^2}{D_e C_A^n} \quad 5.36$$

gde su: C_A – molarna koncentracija komponente A, k -konstanta brzine, D_e – efektivna difuzivnost, n -red reakcije, α -stepen reagovanja, ρ_s -molarna koncentracija čvrstog reaktanta, r_s – poluprečnikčestice čvrstog reaktanta.

Za obradu eksperimentalnih rezultata kada se reakcija odigrava u prelaznoj oblasti koristi se i *Vadsvortov model* (M.E. Wadsworth) [55]. Vadsvort je izveo jednačinu za složenu kinetiku reakcija za slučajeve kada površina, na kojoj se odvija reakcija, nije konstantna. U mnogim reakcijama luženja, Vadsvortov prilaz u izvesnom smislu kombinuje Spenser-Topley-evu jednačinu (reakcije hemijski kontrolisane sa promenom površine) i Valensi-evu relaciju (reakcije difuziono kontrolisane sa promenom površine):

$$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} + \beta [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k \cdot t \quad 5.37$$

Zavisnost $1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} + \beta [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ prema vremenu daje pravu liniju koja polazi iz koordinatnog početka. Nađeno je da $\beta=0,45$ odgovara sasvim dobro najvećem broju reakcija, iako je u početku velika. Pokazalo se da na početku odvijanja reakcije luženja, dominantan uticaj ima reakcija hemijski kontrolisana.

Pored navedenih jednačina postoji i veći broj drugih jednačina za brzinu odvijanja heterogenih reakcija [198, 201, 203]. Za sve jednačine karakteristično je da su polazni uslovi za njihovo izvođenje idealizovani tj.:

- polaze od pretpostavke da su čestice čvrste faze, koje učestvuju u reakciji idealno homogene sfere, međutim u praksi po pravilu radi se sa nehomogenim česticama, nepravilnog oblika i različitih veličina,
- zanemarena je promena granične reakcione površine za vreme odvijanja reakcija,
- sve jednačine su izvedene za izotermske uslove jer temperatura ne figuriše kao promenljiva.

Za određivanje energije aktivacije reakcije može se koristiti i metoda "*jednakog stepena reagovanja*" [204]. Ova metoda ne zahteva poznavanje zavisnosti promene površine čvrstog uzorka od stepena odvijanja reakcije. Kod iznetih kinetičkih jednačina, leva strana je zavisna samo od stepena reakcije. Prema tome, za određeni stepen reagovanja, na različitim temperaturama dobijamo isti proizvod $k \cdot \alpha \cdot t$. Na osnovu temperaturne zavisnosti konstante brzine

$$K/K_0 = \exp(-E/RT) \quad 5.38$$

i jednakosti

$$k \cdot \alpha \cdot t = k_0 \cdot \alpha \cdot t_0 \quad 5.39$$

pri čemu je α isti za sve posmatrane temperature i za isti stepen reagovanja, dobijamo

$$1/t = 1/t_0 \exp(-E/RT) \quad 5.40$$

Prema jednačini 5.40, za određeni stepen reagovanja na različitim temperaturama odgovarajuće vrednosti $\log 1/t$ i $1/T$ moraju dati pravu liniju za ispitivanu reakciju, pri čemu se iz nagiba prave dobija vrednost energije aktivacije ispitivane reakcije. Na taj način se, za iste stepene reagovanja kada imamo iste promene površine čvrstog uzorka, eliminiše uticaj ovog faktora na tačnost određivanja energije aktivacije ispitivanog procesa.

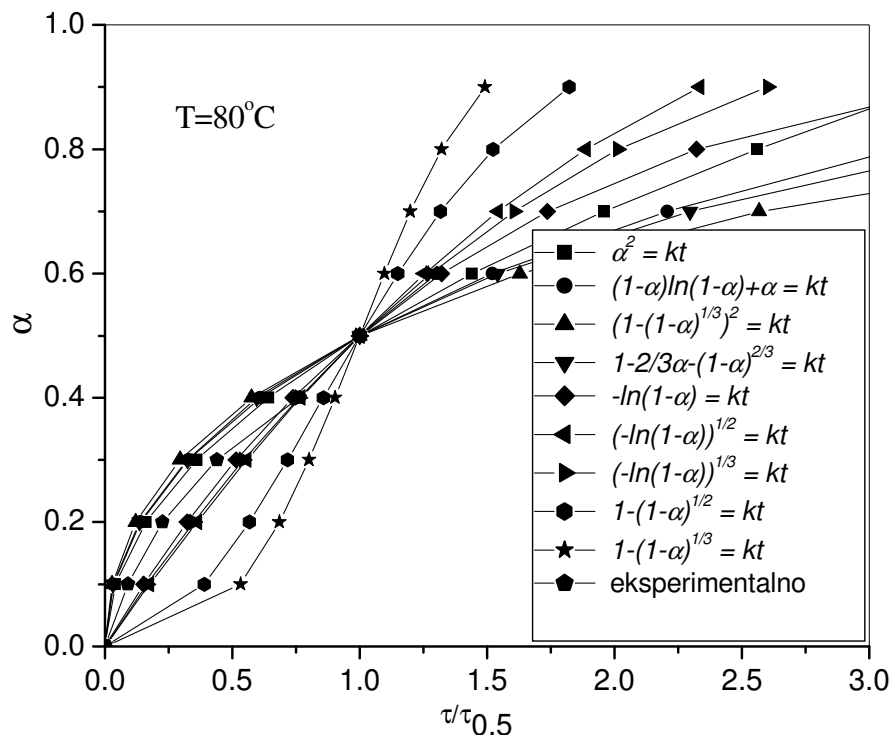
5.7. Kinetička analiza procesa luženja halkopirita u sistemu H_2SO_4 - $NaNO_3$ - H_2O

Proračun kinetičkih parametara procesa oksidacije halkopirita urađen je metodom H.J.Sharpa [205]. Na slici 5.36 prikazane su polazne izoterme koje predstavljaju zavisnost stepena reagovanja od temperature i vremena.

Sa izoterma na slici 5.36 moguće je očitati vrednost poluvremena reakcije $\tau_{0.5}$ i vrednost vremena reakcije τ za različite stepene reagovanja uzorka, na osnovu kojih je moguće izvršiti upoređenje eksperimentalnih vrednosti $\tau/\tau_{0.5}$ sa vrednostima za različite kinetičke jednačine koje je predložio H.J. Sharp, tabela 5.26, što je dato na slici 5.56.

Tabela 5.26. Najčešće korišćeni kinetički modeli

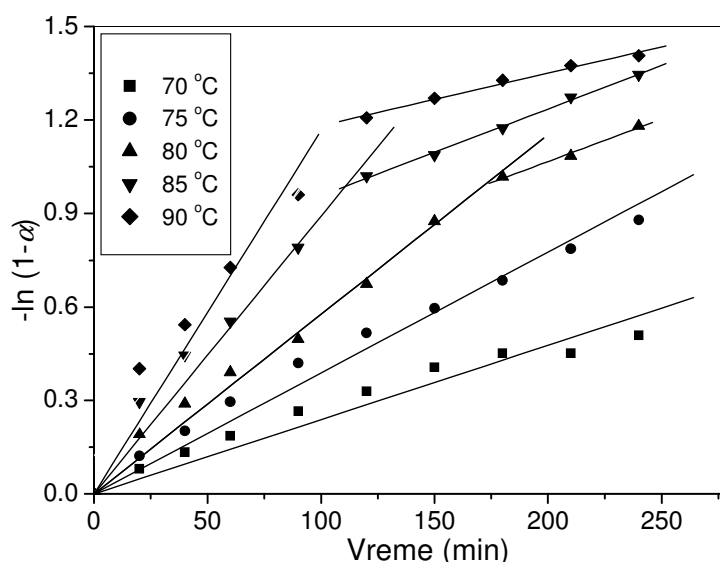
Funkcija	Jednačina	Proces koji određuje brzinu reakcije
D ₁	$\alpha^2 = k \cdot t$	Jednodimenzionalna difuzija, Dvodimenzionalna difuzija
D ₂	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = k \cdot t$	Cilindrična simetrija
D ₃	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k \cdot t$	Trodimenzionalna difuzija, Sferna simetrija, Janderova jednačina
D ₄	$(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3} = k \cdot t$	Trodimenzionalna difuzija, Sferna simetrija, Ginstling-Braunštajnova jednačina
F ₁	$-\ln(1-\alpha) = k \cdot t$	Slučajno obrazovanje centara nove faze, jedan centar za jednu česticu
A ₂	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = k \cdot t$	Slučajno obrazovanje centara nove faze, Jednačina Avrami (I)
A ₃	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = k \cdot t$	Slučajno obrazovanje centara nove faze, Jednačina Avrami (II)
R ₂	$1 - (1-\alpha)^{1/2} = k \cdot t$	Reakcija na granici deobe faza, cilindrična simetrija
R ₃	$1 - (1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t$	Reakcija na granici deobe faza, sferična simetrija



Slika 5.56. Izbor jednačine za linearizaciju eksperimentalnih rezultata metodom Sharpa

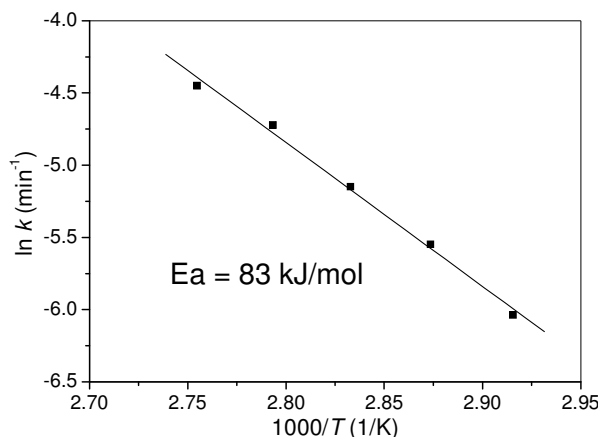
Sa slike 5.56 je očigledno da je položaj eksperimentalne krive najbliži krivoj koja definiše kinetičku jednačinu F_1 , odnosno $-\ln(1-\alpha) = kt$, mada ne leži u potpunosti na njoj.

Korišćenjem navedene jednačine izvršena je linearizacija eksperimentalnih rezultata i prikazana na slici 5.57.



Slika 5.57. Zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena pri različitim temperaturama

Na slici 5.57 može se uočiti promena reakcionog mehanizma pri dostizanju izluženja približno 60%. Na osnovu podataka sa slike 5.57 moguće je formirati Arrhenius-ov diagram posmatranog procesa luženja halkopirita.



Slika 5.58. Arrhenius-ov dijagram procesa luženja halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Na osnovu nagiba Arrhenius-ovog dijagrama određena je vrednost energije aktivacije procesa luženja halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ i iznosi $E_a = 83$ kJ/mol, kao i vrednost konstante brzine procesa $k = 9.74 \cdot 10^9 e^{(-9982/T)}$.

Bredenhann and Van Vuuren [166] su dobili slične rezultate tokom oksidacionog luženja nikel-sulfida natrijum-nitratom ($E_a = 88$ kJ/mol). Tokom luženja nastaje elementarni sumpor koji formira sloj oko čestica koncentrata i smanjuje brzinu reakcije. Na početku procesa brzina reakcije je hemijski kontrolisana, da bi, kasnije, difuzija reaktanata kroz sloj sumpora imala odlučujući uticaj na brzinu procesa. Vračar i dr. [168], su pri luženju bakar(I)-sulfida dobili $E_a = 60$ kJ/mol uz hemijsku kontrolu brzine procesa.

Slične vrednosti energije aktivacije luženja halkopirita železo(III)-sulfatom i železo(III)-hloridom (50-95 kJ/mol) dobio je veliki broj autora koristeći različite kinetičke jednačine [56-73, 77-92]. Ammou-chokroom i dr. [87], su za luženje halkopirita ferihloridom dobili energiju aktivacije 125 kJ/mol i potvrdili da je reakcija kontrolisana difuzijom kroz sloj sumpora. Nasuprot njima, Saxena i Mandre [91], su dobili $E_a = 16$ kJ/mol koristeći jednačinu za prelaznu oblast, što ukazuje na činjenicu da je reakcija kontrolisana reakcijom na površini i difuzijom kroz sloj sumpora.

Ispitujući luženje halkopirita dihromatnim jonom, Aydogan et al. [140] su dobili $E_a = 24$ kJ/mol i utvrdili da je ekstrakcija bakra kontrolisana difuzijom dihromatnog jona kroz sloj sumpora do površine halkopirita ili difuzijom rastvorenih jona u rastvor. Sa druge strane, ispitujući isti sistem, Antonijević i dr. [139] su dobili $E_a = 50$ kJ/mol i kontrolu procesa reakcijom na površini.

Zavisnost stepena odvijanja reakcije od vremena i temperature može se predstaviti na sledeći način:

$$-\ln(1-\alpha) = 9.74 \cdot 10^9 e^{(-9982/T)} \cdot t.$$

U cilju što tačnijeg određivanja vrednosti kinetičkih parametara urađena je dodatna analiza polazne jednačine F_1 na sledeći način. Naime, jednačina F_1 zapravo predstavlja jednačinu Kazeeva-Erofeeva $-\ln(1-\alpha) = k \cdot t^n$, za uslov $n=1$ [205].

Jednačina Kazeeva-Erofeeva u literaturi se naziva različitim imenima: jednačina Erofeeva, Erofeeva-Kolmogorova, jednačina Kazeeva itd.

Popularnost i široku primenu jednačina Kazeeva-Erofeeva je stekla činjenici da se relativno lako primenjuje za obradu eksperimentalnih rezultata u cilju određivanja kinetičkih parametara koje ona sadrži. Na bazi ovih podataka se takođe može suditi o mehanizmu razvoja reakcije i o reakcionoj sposobnosti čvrstog reagensa. Zahvaljujući

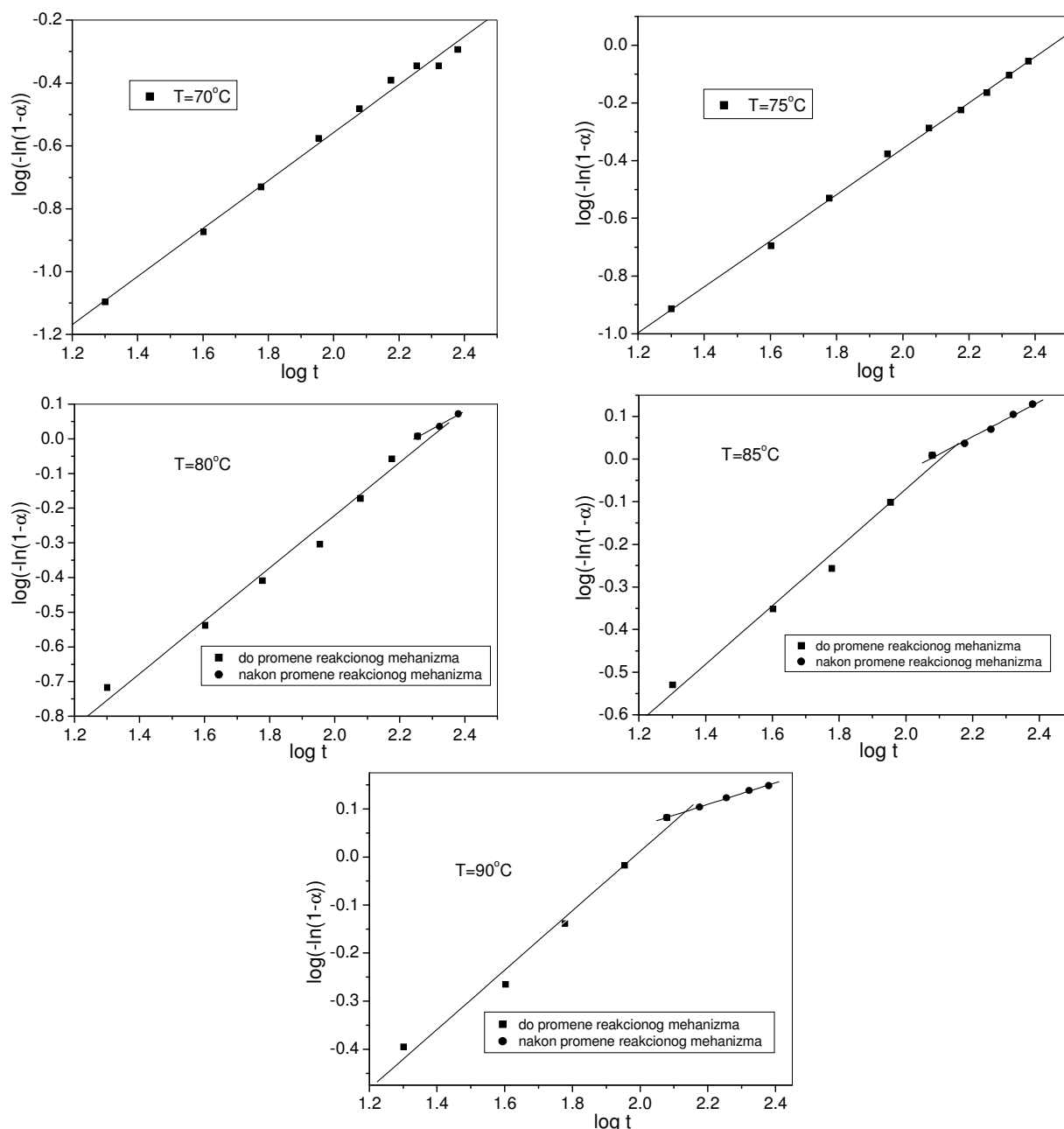
činjenici da se variranjem kinetičkih parametara k i n mogu opisati različite krive $\alpha=f(t)$, data jednačina se veoma široko primenjuje.

U prethodnom periodu jednačina Kazeeva-Erofeeva je primenjena od strane više stotina autora za obradu eksperimentalnih rezultata u cilju kinetičke analize brojnih heterogenih reakcija i drugih procesa.

Osnovni kinetički parametri k i n u jednačini Kazeeva-Erofeeva jednoznačno određuju put kojim ide eksperimentalna kriva $\alpha=f(t)$. Shodno tome, ovi parametri određuju razvoj reakcione površine i limitirajući stupanj brzine hemijske reakcije.

Kinetički parametri k i n se određuju na sledeći način:

Polazna jednačina je $-\ln(1-\alpha) = k \cdot t^n$, na osnovu koje se može odrediti zavisnost $\partial\{\log[-\ln(1-\alpha)]\} / \partial \log t = n$, za eksperimentalne rezultate za svaku temperaturu na kojoj je izvođen eksperiment, slika 5.59.



Slika 5.59. Grafičko izračunavanje kinetičkih parametara procesa u jednačini Kazeev-Erofeev

Iz nagiba pravih prikazanih na slici 5.59 određuju se vrednosti parametra n , a preseki pravih sa ordinatom pružaju mogućnost određivanja k . Njihove vrednosti su prikazane u tabeli 5.27.

Tabela 5.27. Vrednosti kinetičkih parametara n i k u jednačini Kazeev-Erofeev

Temperatura, °C	n		$\log k$	
	$\alpha < 60\%$	$\alpha > 60\%$	$\alpha < 60\%$	$\alpha > 60\%$
70	0.76292	/	-2.08352	/
75	0.79774	/	-1.95445	/
80	0.76239	0.51509	-1.76239	-1.15638
85	0.68459	0.40873	-1.68459	-0.84682
90	0.61749	0.22459	-1.22329	-0.38471

O kinetičkom parametru n je dosta pisano u literaturi. Ova razmatranja su isključivo vezana za oblast izotermske kinetike, u kojoj se i može govoriti o fizičkom smislu datog kinetičkog parametra.

Vrednost kinetičkog parametra n daje samo opštu sliku o mehanizmu reakcije koja se izučava. Kod visokih vrednosti n ($n > 0.5$) brzina stvaranja novih centara čvrstih produkata je velika, a velika je i brzina njihovog rasta. Pod tim uslovima je moguće i nesimetrično razvijanje reakcione zone zbog pojave pukotina na granici međukristala i sličnih procesa. Sve napred rečeno čini da je brzina proporcionalna delu neizreagovale materije.

Kod srednjih i malih vrednosti n ($n \leq 0.5$) brzina reakcije u maloj meri zavisi od dela neizreagovale materije. Brzina stvaranja novih centara za ovaj slučaj je mala, a centri rastu konstantnom linearnom brzinom.

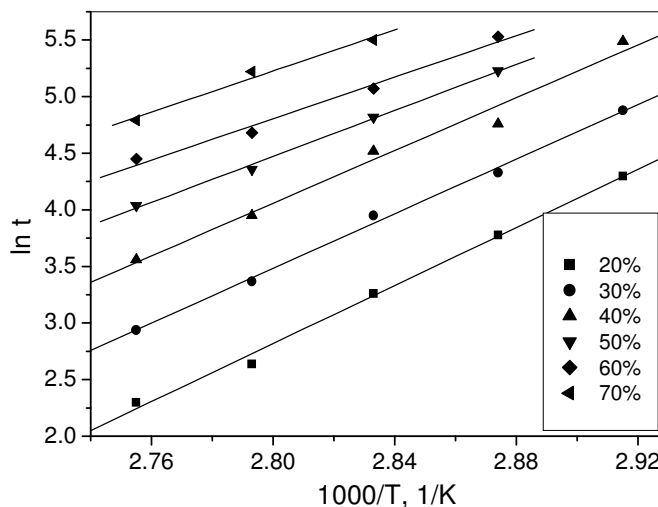
Ako se centri nove faze pojavljuju trenutno po čitavoj površini (zapremini) čvrstog reagensa, kinetički parametar n je jednak jedinici, što je karakteristično za tzv. monomolekularni mehanizam transformacije čvrstog reagensa.

Vrednosti parametra n bliske jedinici ukazuju da je područje razvoja reakcije u kinetičkoj oblasti. Na to često ukazuje i visoka vrednost energije aktivacije, mada ima istraživača koji su dobili visoke vrednosti energije aktivacije pri mešovitom i difuziono kontrolisanom mehanizmu procesa. Vrednosti parametra n prikazane u tabeli 5.26 za za izluženje bakra do 60%, i energija aktivacije od 83kJ/mol svedoče o kinetičkoj oblasti odvijanja reakcije luženja halkopirita pri temperaturama 70-80°C i manjim izluženjima. Sa porastom temperature luženja i stepena izluženja mehanizam odvijanja reakcije se pomera iz kinetičkog u mešoviti, pa tako, na brzinu luženja, pored brzine odvijanja reakcije na graničnoj površini, utiče i difuzija reaktanata kroz sloj elementarnog sumpora istaloženog na površini halkopirita. Kada izluženje halkopirita pređe 60%, brzina reakcija se znatno smanjuje i određena je isključivo difuzijom kroz sloj sumpora, što potvrđuju i vrednosti parametra n u tabeli 5.27.

Za određivanje energije aktivacije reakcije može se koristiti i *metoda jednakog stepena reagovanja*. Ova metoda se može koristiti kada u reakciji nastaje čvrsti produkt koji se taloži po površini neizreagovale materije. Njegova debljina se povećava sa povećanjem izluženja i na taj način utiče na kinetičke parametre procesa i mehanizam reakcije.

Prema jednačini $1/t = 1/t_0 \exp(-E/RT)$ za određeni stepen reagovanja na različitim temperaturama, odgovarajuće vrednosti $\log 1/t$ i $1/T$ moraju dati pravu liniju za ispitivanu reakciju, pri čemu se iz nagiba prave dobija vrednost energije aktivacije ispitivane reakcije. Na slici 5.60 je dat grafički prikaz eksperimentalnih rezultata prema

jednačini 5.40, a u tabeli 5.28 su date vrednosti energije aktivacije za različite stepene reagovanja dobijene iz nagiba pravih na slici 5.60.



Slika 5.60. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata prema jednačini $1/t = 1/t_0 \exp(-E/RT)$

Tabela 5.28. Vrednosti E_a procesa luženja halkopirita u sistemu $H_2SO_4-NaNO_3-H_2O$ dobijene metodom jednakog stepene reagovanja za različite stepene reagovanja

T, °C	Izluženje bakra, %											
	20		30		40		50		60		70	
	T, min	E_a , kJ/mol	T, min	E_a , kJ/mol	T, min	E_a , kJ/mol	T, min	E_a , kJ/mol	T, min	E_a , kJ/mol	T, min	E_a , kJ/mol
70	74	107	132	100	243	97	/	84	/	76	/	75
75	44		76		117		187		252		/	
80	26		52		92		124		160		245	
85	14		29		52		78		108		185	
90	10		19		35		57		86		120	

Iz tabele 5.28 se vidi da sa porastom izluženja dolazi do smanjenja energije aktivacije. Ovo je očekivana zakonitost, jer se sa povećanjem izluženja povećava debljina istaloženog sumpora što otežava difuziju reaktanata do površine halkopirita. Tako reakcija iz kinetički kontrolisane prelazi u difuziono kontrolisanu, što dovodi do smanjenja energije aktivacije reakcije luženja.

Na taj način se, za iste stepene reagovanja kada imamo iste promene površine čvrstog uzorka, eliminiše uticaj ovog faktora na tačnost određivanja energije aktivacije ispitivanog procesa.

5.8. Uticaj radnih parametara luženja halkopiritnog koncentrata na izluženje bakra u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$

Proces luženja bakra iz halkopiritnog koncentrata u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ ispitan je proučavanjem uticaja sledećih radnih parametara:

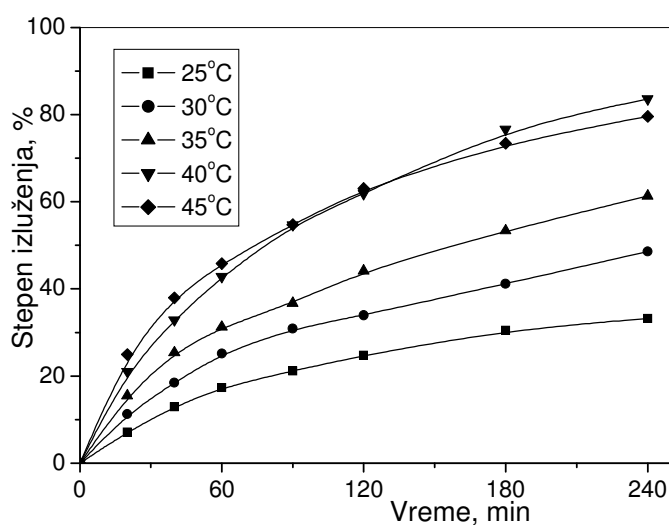
- temperature i vremena luženja
- krupnoće koncentrata
- brzine mešanja
- koncentracije NaNO_3

5.8.1. Uticaj temperature i vremena luženja

Uticaj temperature i vremena luženja na stepen izluženja bakra iz halkopiritnog koncentrata ispitan je pri temperaturama 25, 30, 35, 40 i 45°C i vremenskom intervalu 0-240 min, pri krupnoći čestica koncentrata 100% -37 μm , brzini mešanja 100 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5M, koncentraciji H_2O_2 0,6M i odnosu faza 2 g/dm^3 . Izluženja bakra dobijena u navedenim uslovima prikazana su u tabeli 5.29 i slici 5.61.

Tabela 5.29. Zavisnost stepena izluženja bakra od temperature i vremena u sistemu HPyK- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$

Vreme, min	Izluženje bakra, %				
	Temperatura, °C				
	25	30	35	40	45
20	7,12	11,25	15,46	21,04	21,96
40	12,92	18,45	25,33	32,90	30,96
60	17,36	25,17	31,22	42,80	43,85
90	21,20	30,91	36,70	54,68	56,76
120	24,77	33,97	44,09	61,91	65,05
180	30,46	41,21	53,34	76,66	75,44
240	33,21	48,56	61,35	83,64	80,61



Slika 5.61. Kinetičke krive uticaja temperature i vremena na stepen izluženja bakra u sistemu HPyK- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$

Temperatura ima veliki uticaj na izluženje bakra i izluženje raste sa porastom temperature od 25 do 40°C, pri čemu se izluženje poveća sa 33,21% na 83,64% pri luženju od 240 min. Pri luženju na temperaturama iznad 40°C dolazi do smanjenja brzine luženja. Razlog smanjenja brzine je značajno smanjenje količine H₂O₂ u rastvoru prouzrokovano njegovim razlaganjem na temperaturama višim od 40°C [146, 151].

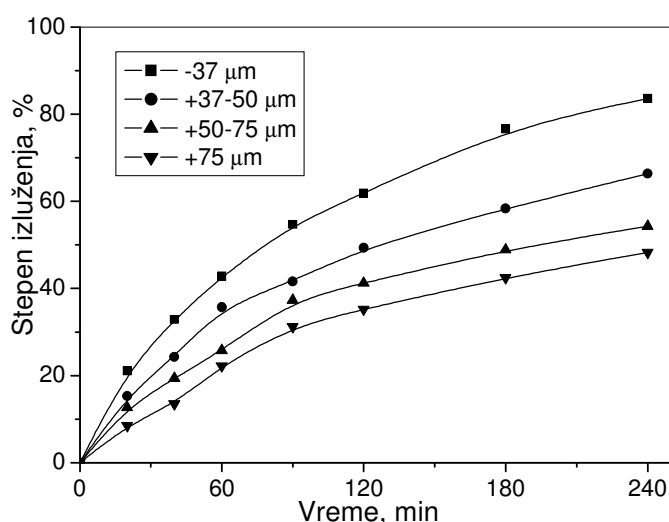
Brzina luženja je veća u početnoj fazi luženja nakon čega počinje da opada usled stvaranja male količine elementarnog sumpora koji se taloži po površini mineralnih zrna i otežava dalje luženje.

5.8.2. Uticaj veličine čestica koncentrata

Uticaj veličine čestica HPyK na stepen izluženja bakra ispitan je pri temperaturi 40°C, brzini mešanja 100 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji H₂O₂ 1M i gustini rastvora 2 g/dm³ i prikazan u tabeli 5.30 i na slici 5.62.

Tabela 5.30. Zavisnost stepena izluženja bakra od veličine čestica koncentrata u sistemu HPyK-H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

Vreme, min	Izluženje bakra, %			
	Klasa krupnoće			
	+75 μm	+50-75 μm	+37-50 μm	-37 μm
20	8,54	12,65	15,32	21,04
40	13,52	19,36	24,30	32,90
60	22,21	25,78	35,70	42,80
90	31,25	37,32	41,56	54,68
120	35,21	39,23	49,36	61,91
180	42,50	48,90	58,36	76,66
240	48,32	54,32	66,36	83,64



Slika 5.62. Uticaj veličine čestica koncentrata na stepen izluženja bakra u sistemu HPyK-H₂SO₄- H₂O₂-H₂O

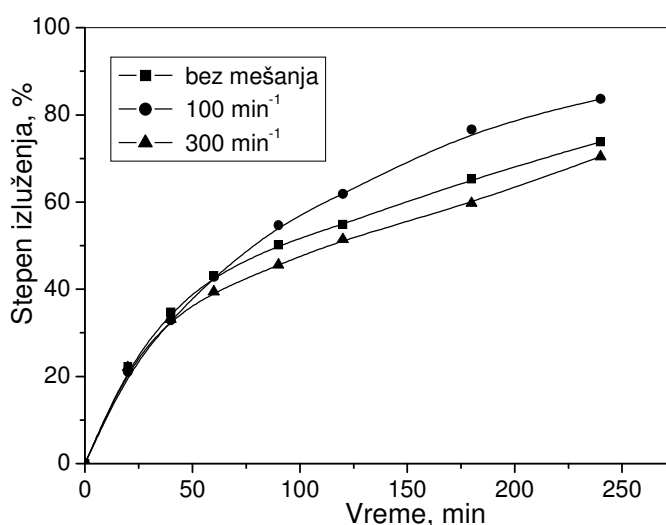
Rezultati uticaja veličine čestica na izluženje bakra pokazuju povećanje brzine luženja sa smanjenjem krupnoće halkopiritnog koncentrata usled boljeg kontakta halkopirita i oksidansa.

5.8.3. Uticaj brzine mešanja

Uticaj brzine mešanja na stepen izluženja bakra iz HPyK krupnoće 100% -37 μ m ispitivan je pri temperaturi 40°C, koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji H₂O₂ 1M i gustini rastvora 2 g/dm³ i prikazan u tabeli 5.31 slici 5.63.

Tabela 5.31. Zavisnost stepena izluženja bakra od brzine mešanja u sistemu HPyK-H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

Vreme, min	Izluženje bakra, %		
	Brzina mešanja, min ⁻¹		
	bez mešanja	100	300
20	22,31	21,04	22,06
40	34,71	32,90	33,10
60	43,12	42,80	39,43
90	50,27	54,68	45,64
120	54,98	61,91	51,41
180	65,34	76,66	59,79
240	73,86	83,64	70,45



Slika 5.63. Uticaj brzine mešanja na stepen izluženja bakra u sistemu HPyK-H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

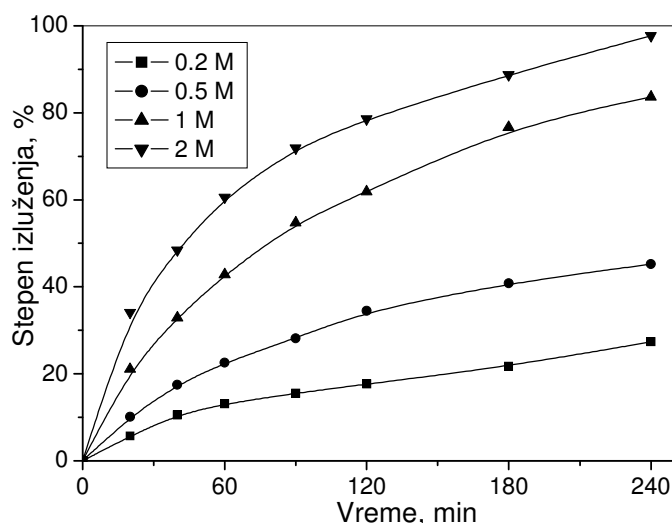
Uticaj brzine mešanja na izluženje bakra ne pokazuje sistematsku zavisnost. Maksimalno izluženje je postignuto pri brzini od 100 min⁻¹, što je u saglasnosti sa rezultatima koje su dobili Mahajan i dr. [148] pri luženju halkopirita vodonik-peroksidom. Antonijević i dr. [146] su pri ispitivanju uticaja brzine mešanja u istom sistemu pokazali da brzina mešanja ne utiče na brzinu luženja. Time su negirali svoju raniju pretpostavku da je razlog smanjenja izluženja piritra pri povećanju brzine mešanja razlaganje vodonik-peroksida [151]. Razlog smanjenja brzine luženja sa povećanjem brzine mešanja leži u lošijem kontaktu halkopirita i peroksida pri većim brzinama mešanja, odnosno otežanoj adsorpciji peroksida na površini mineralnih zrna. Adsorpcija se može poboljšati povećanjem koncentracije peroksida u rastvoru.

5.8.4. Uticaj koncentracije H₂O₂

Uticaj koncentracije vodonik-peroksida na stepen izluženja HPyK krupnoće 100% -37 μ m ispitivan je pri konstantnim sledećim radnim parametrima: temperaturi 40°C, brzini mešanja 100 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1.5M i gustini rastvora 2 g/dm³. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 5.32 i na slici 5.64.

Tabela 5.32. Zavisnost stepena izluženja bakra od koncentracije H₂O₂ u sistemu HPyK-H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

Vreme, min	Izluženje bakra, %			
	Koncentracija H ₂ O ₂ , mol/dm ³			
	0,2	0,5	1,0	2,0
20	5,73	10,11	21,04	34,10
40	10,55	17,50	32,90	48,46
60	13,09	22,61	42,80	60,56
90	15,54	28,20	54,68	71,86
120	17,64	34,49	61,91	78,59
180	21,72	40,81	76,66	88,76
240	27,35	45,24	83,64	97,69



Slika 5.64. Uticaj koncentracije H₂O₂ na stepen izluženja bakra u sistemu HPyK-H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

Povećanje koncentracije vodonik-peroksida u rastvoru ima veliki uticaj na povećanje brzine luženja, jer se više peroksida adsorbuje na površini halkopirita.

5.9. Karakteristike čvrstih ostataka luženja HPy koncentrata u sistemu H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

Karakterizacija čvrstih ostataka luženja HPy koncentrata u sistemu H₂SO₄-H₂O₂-H₂O izvršena je analizom hemijskog i faznog sastava. Analiza faznog sastava je obuhvatila XRD, TG i DTA analiza kao i optička i elektronska mikroskopija sa EDAX u cilju fazne karakterizacije mikrokonstituenata. Precizno definisanje hemijskog i faznog sastava produkata predstavlja neophodnu polaznu osnovu za određivanje hemizma i optimalnih parametara odvijanja posmatranog procesa.

Uzorci čvrstih ostataka, odabrani za ispitivanja, dobijeni su pod sledećim uslovima:

1. uzorak HPy II/1, dobijen pri sledećim radnim uslovima: t = 25°C, brzini mešanja 100 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji H₂O₂ 1,0M, gustini rastvora 1 g/dm³, krupnoći koncentrata 100% -37µm i t = 240 min.

2. uzorak HPy II/2, dobijen pri sledećim radnim uslovima: t = 40°C, brzini mešanja 100 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji H₂O₂ 1,0M, gustini rastvora 1 g/dm³, krupnoći koncentrata 100% -37µm i t = 240 min.

5.9.1. Hemijska analiza

Hemijski sastav čvrstih ostataka luženja HPy koncentrata u sistemu H₂SO₄-H₂O₂-H₂O prikazan je u tabeli 5.33. Pored sadržaja bakra, cinka, olova, železa i sumpora, u istoj tabeli je prikazana masa čvrstog ostatka nakon luženja. Masa koncentrata pre luženja je iznosila 1,2 g.

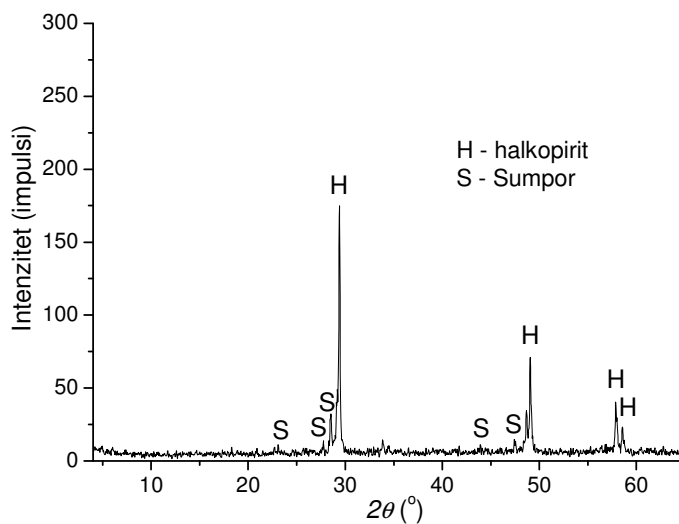
Tabela 5.33. Hemijski sastav čvrstih ostataka HPy II/1 i HPy II/2

Uzorak	Masa (g)	Sadržaj (%)				
		Cu	Zn	Fe	Pb	S ukupan
HPy II/1	0,84	25,25	2,80	26,15	1,85	35,25
HPy II/2	0,36	21,80	0,142	23,10	2,80	41,34

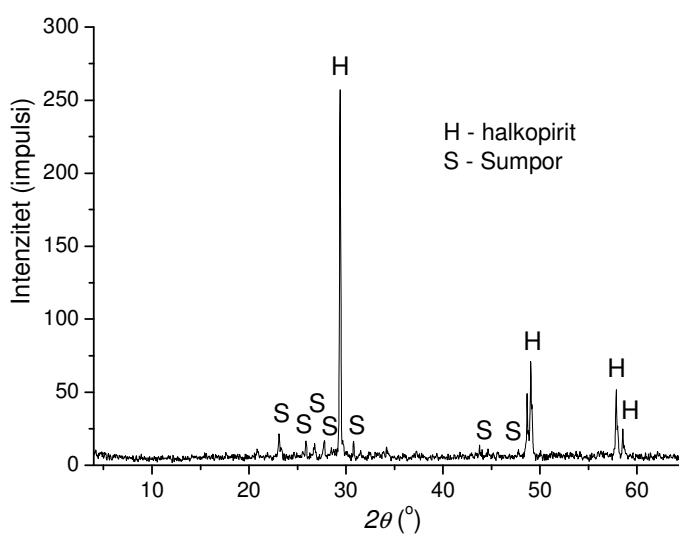
U tabeli 5.33 uočava se blag pad sadržaja bakra i železa u čvrstim ostacima luženja sa porastom stepena izluženja, uz istovremeni porast sadržaja ukupnog sumpora. Sadržaj sulfidnog sumpora u koncentratu se tokom luženja smanjuje. Stoga je povećanje sadržaja ukupnog sumpora posledica oksidacije dela sulfidnog sumpora do elementarnog tokom procesa luženja. Istovremeno, deo sulfidnog sumpora se oksidiše do sulfata, obzirom da je sadržaj ukupnog sumpora u čvrstim ostacima pri visokim stepenima izluženja bakra značajno niži u poređenju sa njegovim sadržajem u čvrstim ostacima luženja u sistemu H₂SO₄-NaNO₃-H₂O.

5.9.2. XRD analiza

Na slikama 5.65 i 5.66 prikazani su difraktogrami uzoraka HPy II/1 i HPy II/2.



Slika 5.65. Difraktogram uzorka HPy II/1

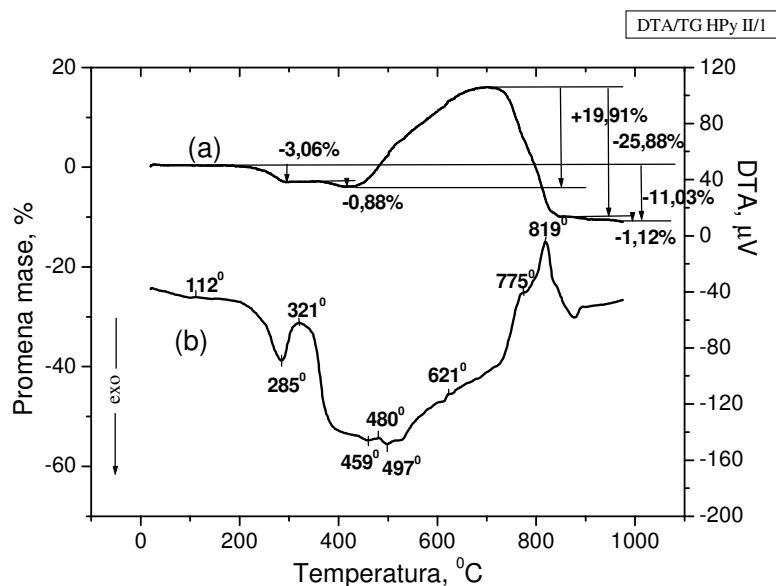


Slika 5.66. Difraktogram uzorka HPy II/2

Mineralni sastav uzoraka HPy II/1 i HPy II/2 je isti: halkopirit i rombični sumpor. Sadržaj halkopirita dominira u oba uzorka, dok je sadržaj sumpora veći u uzorku HPy II/2.

5.9.3. TG i DTA analiza

Termogram čvrstog ostatka luženja HPy II/1 dobijen je pod istim radnim uslovima kao i termogrami koncentrata pre luženja (poglavlje 5.3.4) i prikazan je na slici 5.67.



Slika 5.67. Termogram uzorka HPy II/1

Termogram uzorka HPy II/1 se razlikuje od termograma HPy koncentrata pre luženja (slika 5.12) i uzorka HPy I/1 nakon luženja (slika 5.41). Na termogramu se na DTA krivoj na temperaturi 112°C uočava blag endotermni pik karakterističan za elementarni sumpor i rezultat je njegovog topljenja. Zatim u intervalu 250-350°C dolazi do gubitka mase, što je posledica oksidacije sumpora do SO₂ gasa. Gubitak mase vezan za sagorevanje sumpora je dosta manji u uzorku HPy II/1 u poređenju sa uzorkom HPy I/1 što je potvrda da se sulfidni sumpor oksidiše istovremeno do elementarnog oblika i do sulfata.

Porast mase praćen egzotermnim efektima u intervalu 450-700°C rezultat je oksidacije neizluženog halkopirita. Pojava endotermnih pikova i gubitak mase iznad 750°C rezultat je disocijacije sulfata i oksisulfata bakra i olovo-sulfata.

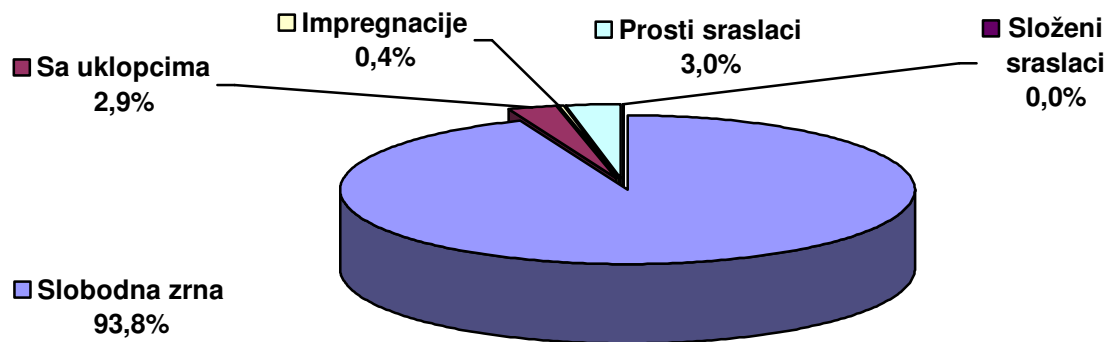
5.9.4. Optička mikroskopija

Mineraloška ispitivanja uzoraka HPy II/1 i HPy II/2 su obuhvatila kvantitativnu i kvalitativnu analizu na celim uzorcima.

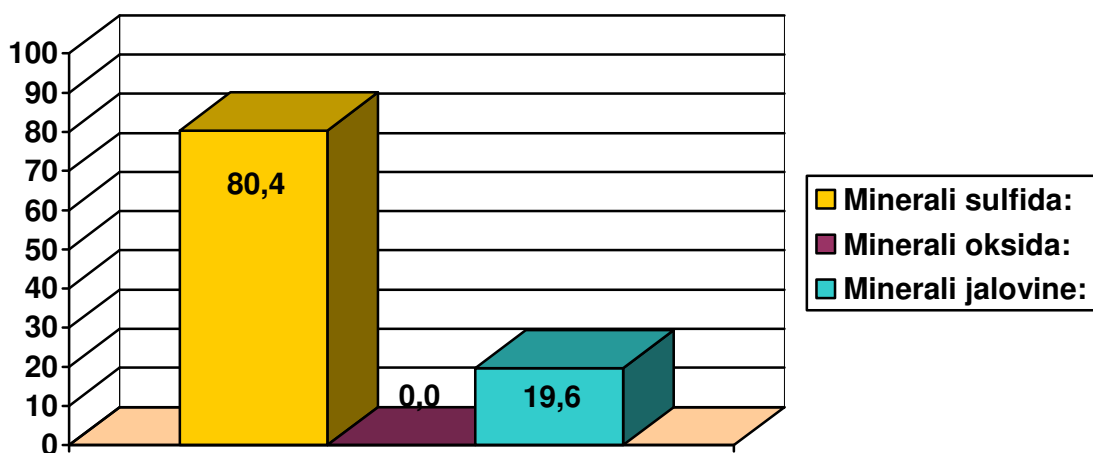
Uzorak HPy II/1

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza u uzorku HPy I/2 je utvrđen sledeći mineralni sastav: halkopirit, pirotin, sfalerit, galenit, anglezit, elementarni sumpor i kvarc.

Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 80,4%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 94%. Na slici 5.68, prikazano je procentualno učešće sklopa svih sulfidnih minerala u celom uzorku, koji su preračunati na 100% sulfidnih minerala, a na slici 5.69, prikazan je ukupan sadržaj: sulfida, oksida i minerala jalovine.

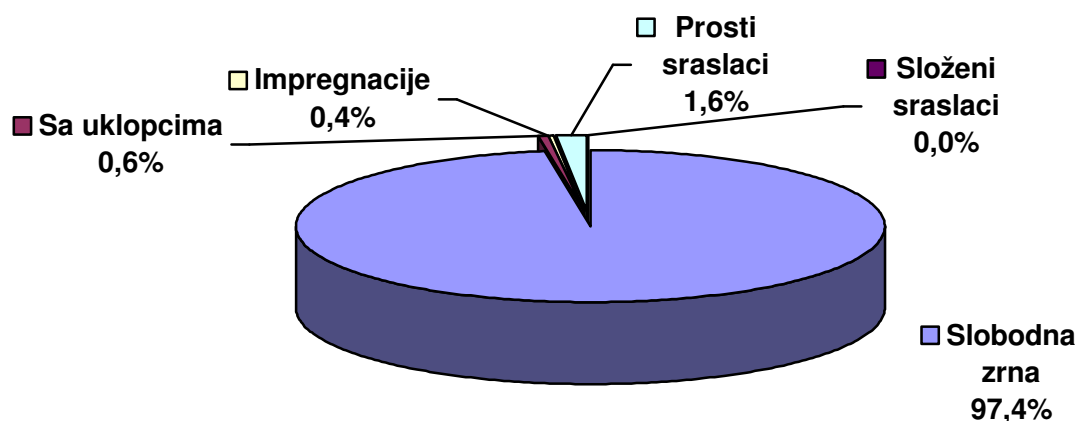


Slika 5.68. Rekapitulacija strukturnog sklopa sulfidnih agregata u uzorku HPy II/1



Slika 5.69. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku HPy II/1

Glavni mineral bakra u uzorku je halkopirit. Strukturne karakteristike agregata halkopirita date su na slici 5.70. Agregati halkopirita izuzetno su korodovani. Ostali sulfidni minerali bakra se javljaju u tragu. Pored halkopirita u manjem sadržaju javljaju se sfalerit, galenit i pirotin. Detaljan kvantitativni mineralni sastav prikazan je u tabeli 5.34.



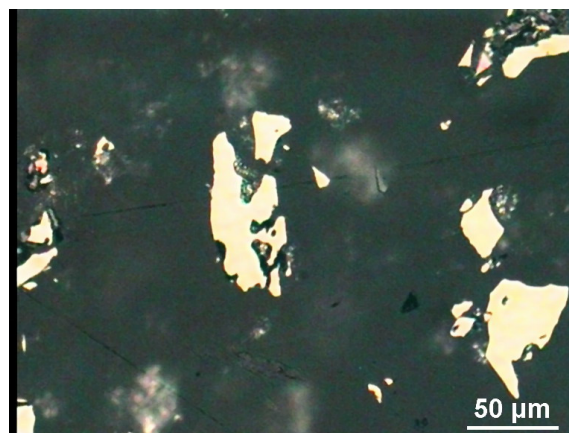
Slika 5.70. Rekapitulacija strukturnog sklopa halkopiritskih agregata u uzorku HPy II/1

Tabela 5.34. Kvantitativna mineraloška analiza uzoraka HPy II/1 i HPy II/2

Mineral	HPy II/1	HPy II/2
Halkopirit	72,973	63,002
Sfalerit	4,441	0,222
Pirotin	2,899	6,215
Galenit	0,127	0,217
Anglezit	3,542	4,454
Sumpor	11,233	18,887
Kvarc	4,785	6,700
Ukupno	100,000	100,000

Nerudni minerali (jalovina) predstavljeni su kvarcem, anglezitom i elementarnim sumporom.

Mikrofotografija uzorka HPy II/1 prikazana je na slici 5.71. Na slici se vide korodovana zrna halkopirita i elementarni sumpor koji prosijava svetlo sivo.

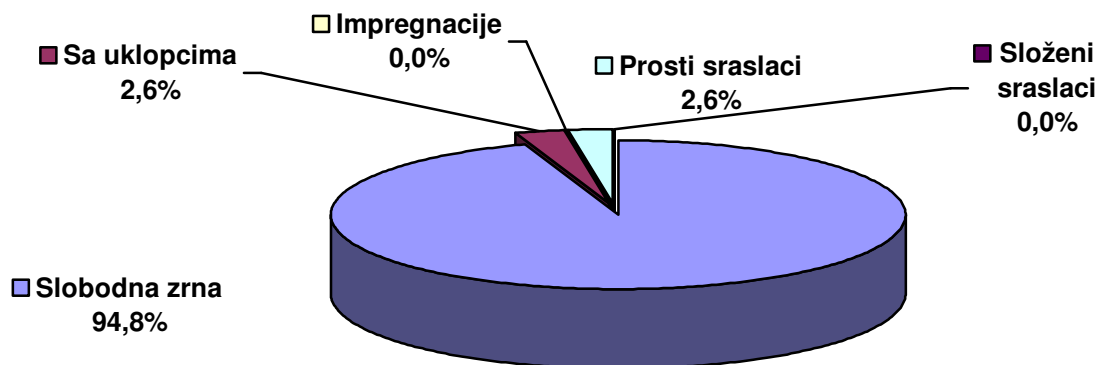


Slika 5.71. Korodovana zrna halkopirita (žuto) i sumpor (svetlosivo). Odbijena svetlost, vazduh, IIN

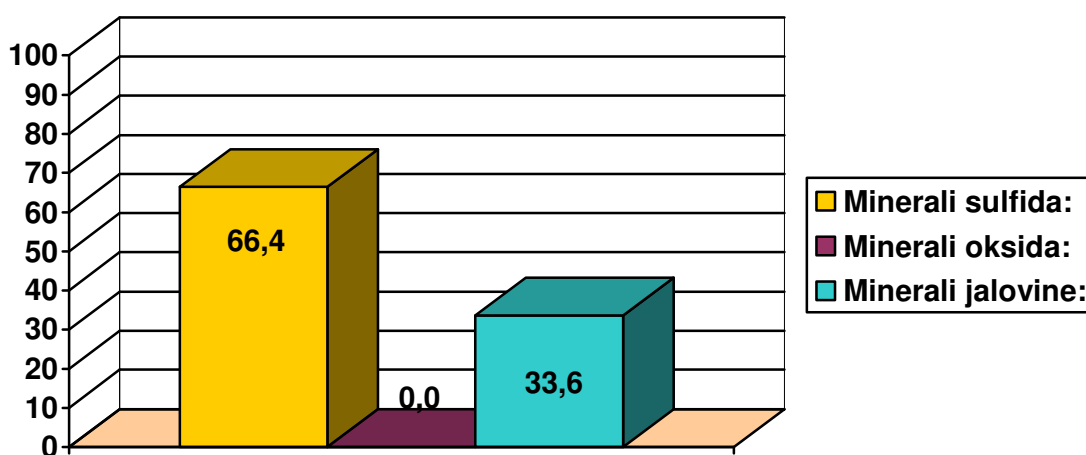
Uzorak HPy II/2

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza u uzorku HPy II/2 je utvrđen sledeći mineralni sastav: halkopirit, pirotin, sfalerit, galenit, anglezit, elementarni sumpor i kvarc.

Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosi 66,4%, gde su sulfidna mineralna zrna slobodna sa oko 95%. Na slici 5.72, prikazano je procentualno učešće sklopa svih sulfidnih minerala u celom uzorku, koji su preračunati na 100% sulfidnih minerala, a na slici 5.73, prikazan je ukupan sadržaj: sulfida, oksida i minerala jalovine.

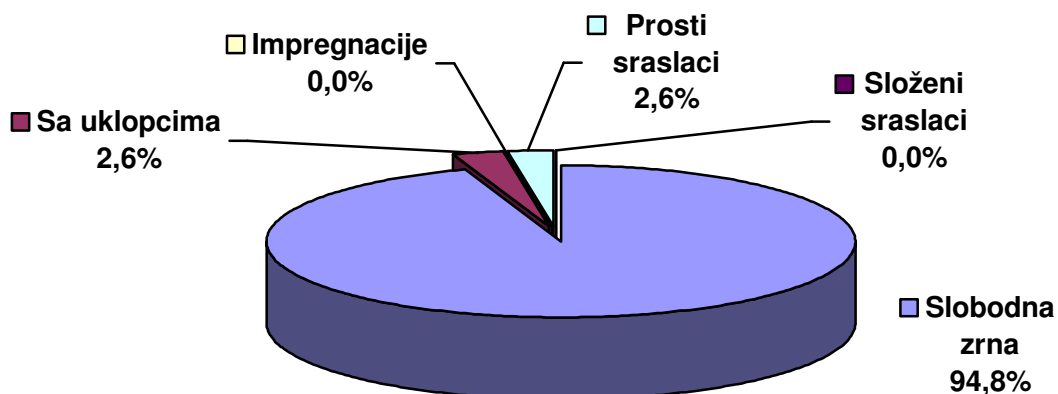


Slika 5.72. Rekapitulacija strukturnog sklopa sulfidnih agregata u uzorku HPy II/2



Slika 5.73. Rekapitulacija ukupnog sadržaja sulfida, oksida i minerala jalovine u uzorku HPy II/2

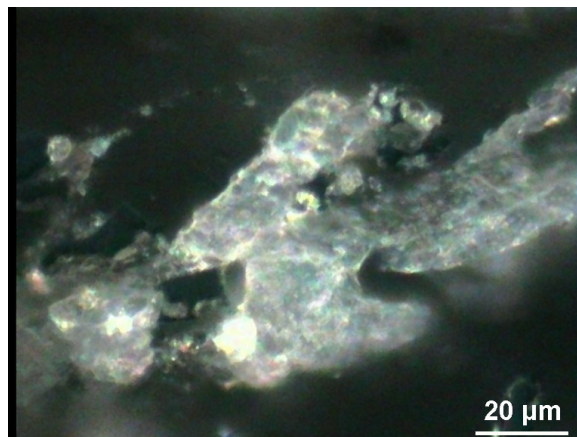
Glavni mineral bakra u uzorku je halkopirit. Strukturne karakteristike agregata halkopirita date su na slici 5.74. Agregati halkopirita izuzetno su korodovani. Ostali sulfidni minerali bakra se javljaju u tragu. Pored halkopirita u manjem sadržaju javljaju se sfalerit, galenit i pirotin. Detaljan kvantitativni mineralni sastav dat je na tabeli 5.34.



Slika 5.74. Rekapitulacija strukturnog sklopa halkopiritskih agregata u uzorku HPy II/2

Nerudni minerali (jalovina) predstavljeni su kvarcem, anglezitom i elementarnim sumporom.

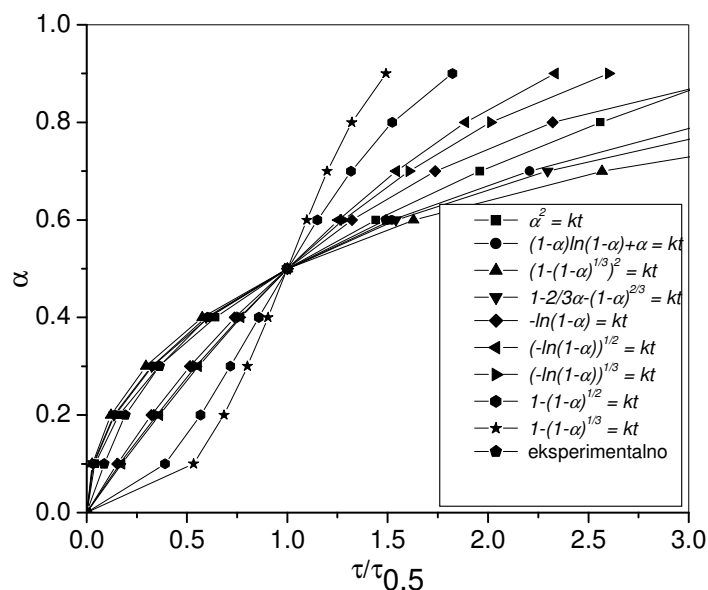
Mikrofotografija uzorka HPy II/2 prikazana je na slici 5.75. Na slici se vide kristali elementarnog sumpora koji prosijavaju svetlo sivo.



Slika 5.75. Kristali elementarnog sumpora. Odbijena svetlost, ulje, X N.

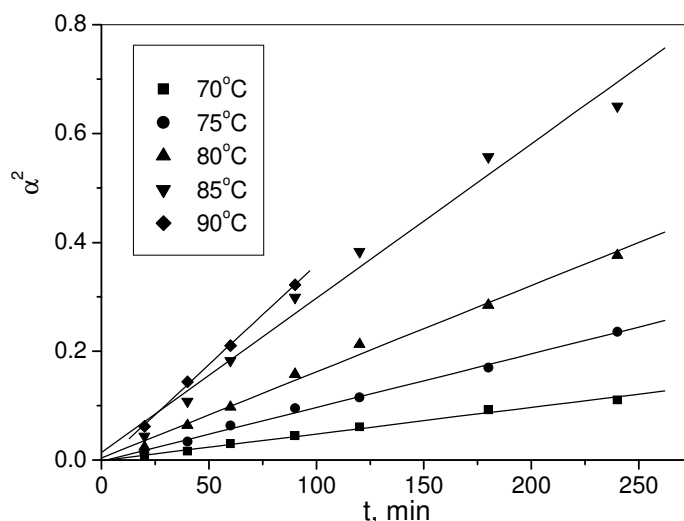
5.10. Kinetička analiza procesa luženja halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$

Eksperimentalni rezultati koji pokazuju izluženje bakra iz halkopiritnog koncentrata u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ u funkciji vremena i temperature su prikazani u tabeli 5.29 i na slici 5.61. Izbor kinetičkog modela za linearizaciju eksperimentalnih izoterma urađen je upotrebom Sharp-ovog modela redukovanog vremena, gde su eksperimentalni rezultati predstavljeni u formi stepena izluženja u funkciji redukovanog poluvremena reakcije i nakon toga upoređeni sa teorijski razvijenim krivama definisanim kinetičkim jednačinama datim u tabeli 5.26 i prikazani na slici 5.76.



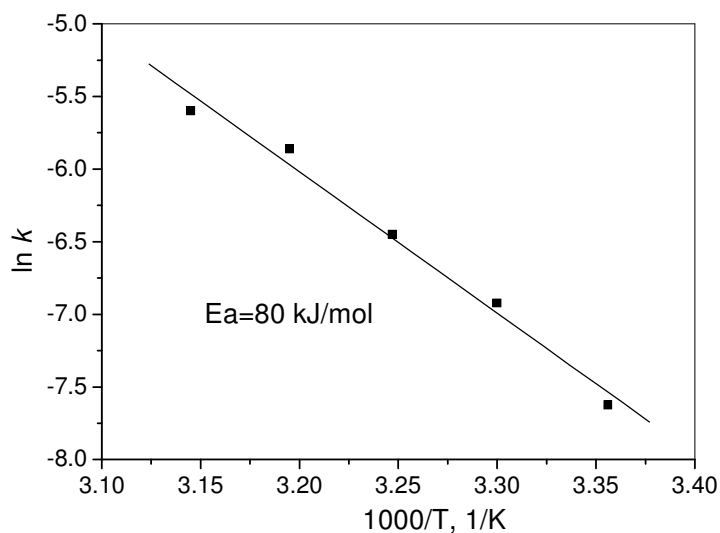
Slika 5.76. Izbor jednačine za linearizaciju eksperimentalnih rezultata metodom Sharpa

Sa slike 5.76 je očigledno da je položaj eksperimentalne krive veoma blizak krivoj koja definiše kinetičku jednačinu $\alpha^2=kt$, pa je ona dalje korišćena za kinetičku obradu eksperimentalnih rezultata. Linearizacija rezultata primenom pomenute jednačine prikazana je na slici 5.77.



Slika 5.77. Zavisnost α^2 od vremena t pri različitim temperaturama

Na osnovu podataka sa slike 5.77 konstruisan je Arrhenius-ov dijagram posmatranog procesa oksidacije halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ i prikazan na slici 5.78.



Slika 5.78. Arrhenius-ov dijagram procesa luženja halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$

Na osnovu nagiba Arrhenius-ovog dijagrama određena je vrednost energije aktivacije procesa luženja halkopirita u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ i iznosi $E_a = 80$ kJ/mol, kao i vrednost konstante brzine procesa $k=7.2 \cdot 10^{10} e^{(-9621/T)}$.

Zavisnost stepena odvijanja reakcije od vremena i temperature može se predstaviti na sledeći način:

$$\alpha^2 = 7.2 \cdot 10^{10} e^{(-9621/T)} \cdot t$$

Prema klasičnoj teoriji kinetike hemijskih reakcija, energija aktivacije difuzno kontrolisanih procesa je u opsegu do 25 kJ/mol. Ukoliko je aktivaciona energija viša od 40 kJ/mol, pretpostavlja se da je reakcija kontrolisana hemijskim stadijumom

Reakcije transportno kontrolisane, ipak, mogu imati veoma visoku pseudo-aktivacionu energiju [206]. Eksperimentalno određena relativno visoka energija aktivacije od 80 kJ/mol ne mora se smatrati pokazateljem da je reakcija kontrolisana hemijskim stadijumom. Činjenica da u temperaturnom opsegu 25-45°C eksperimentalne krive imaju eksponencijalni oblik i da ih najbolje linearizuje jednačina $a^2 = k \cdot t$, ukazuje da difuzija reaktanata kroz sloj kompaktnog elementarnog sumpora limitira brzinu procesa. Proces bi mogao biti hemijski kontrolisan samo u početnom stadijumu luženja pri kratkim vremenima i niskim izluženjima.

Ispitujući luženje halkopirita u istom sistemu Antonijević i dr. [146] su XRD analizom čvrstog ostatka dobijenog luženjem 5M H₂O₂ i 2M H₂SO₄, tokom koga je rastvoreno 55% halkopirita, utvrdili prisustvo manje količine elementarnog sumpora. Brzina luženja je kontrolisana brzinom reakcije na površini, a energija aktivacije iznosi 60 kJ/mol.

Misra i Fuerstenau [147] pak tvrde da se najveći deo sulfidnog sumpora transformiše do elementarnog oblika. Na tu činjenicu ukazuju i Mahajan i dr. [148] koji su ispitivali luženje vodonik-peroksidom uz dodatak etilen-glikola koji povećava stabilnost vodonik-peroksida u rastvoru. Kao rezultat toga došlo je do porasta izluženja bakra. Energija aktivacije je iznosila 30 kJ/mol a mehanizma je praćen reakcijom na površini po modelu sažimajućeg jezgra. Elementarni sumpor je bio prisutan na površini halkopirita u vidu odvojenih kristalnih čestica, umesto kontinualnog sloja sumpora koji izaziva pasivizaciju površine halkopirita.

5.11. Uticaj temperature i vremena luženja polimetaličnog koncentrata na izluženje bakra, cinka i železa u sistemu H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

Ispitivanje procesa luženja polimetaličnog koncentrata (PMeK) u sistemu H₂SO₄-NaNO₃-H₂O je obuhvatilo ispitivanje uticaja temperature i vremena luženja na izluženje bakra, cinka i železa. Uticaj ostalih radnih parametara procesa nije posebno ispitivan jer je uticaj temperature i vremena dovoljan za analizu luženja bakra iz halkopiritnog i polimetaličnog koncentrata i luženja različitih minerala prisutnih u polimetaličnom koncentratu.

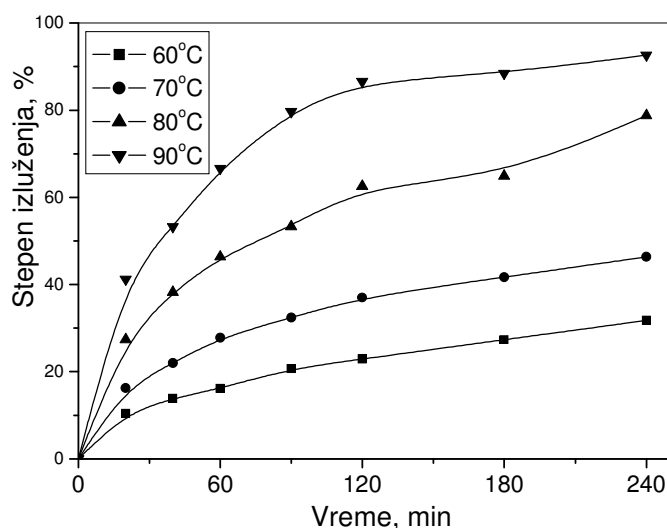
5.11.1. Uticaj temperature i vremena luženja na izluženje bakra

Uticaj temperature i vremena luženja na stepen izluženja bakra, cinka i železa iz polimetaličnog koncentrata ispitan je pri temperaturama 60, 70, 80 i 90°C i vremenskom intervalu 0-240 min, pri krupnoći čestica koncentrata 100% -37 μm, brzini mešanja 300 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji NaNO₃ 0,6M i odnosu faza 20 g/1,2dm³. Izluženja bakra dobijena u navedenim uslovima prikazana su u tabeli 5.35 i na slici 5.79.

Tabela 5.35. Zavisnost stepena izluženja bakra od temperature i vremena u sistemu PMeK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

Vreme, min	Izluženje bakra, %			
	Temperatura, °C			
	60	70	80	90
20	10,42	16,21	27,33	41,23
40	13,90	22,00	38,22	53,28
60	16,15	27,81	46,33	66,62
90	20,68	32,43	53,28	79,73
120	22,88	37,06	62,55	86,56
180	27,33	41,70	64,86	88,46
240	31,76	46,33	78,76	92,62

Temperatura ima veliki uticaj na izluženje bakra iz PMeK pri čemu brzina luženja raste sa porastom temperature (tab. 5.35 i sl. 5.79). Povećanjem temperature od 60 do 90°C izluženje se povećava sa 31,76% na 92,62% pri luženju od 4 časa. Izluženje bakra iz polimetaličnog koncentrata je veće u poređenju sa izluženjem iz halkopiritnog koncentrata pri istim uslovima luženja.



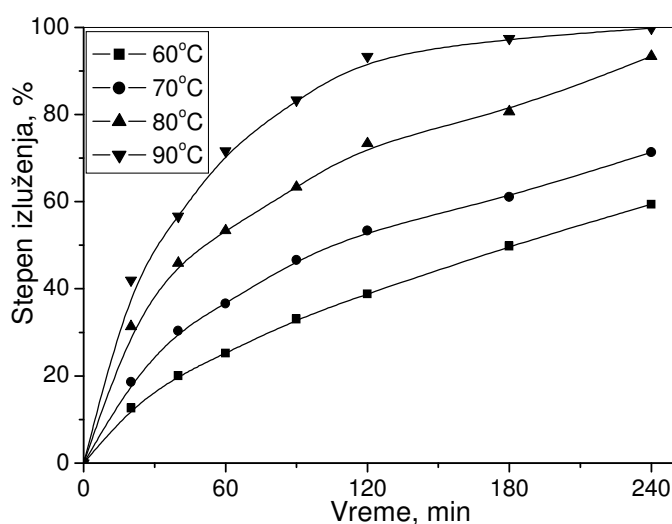
Slika 5.79. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja bakra u sistemu PMeK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

5.11.2. Uticaj temperature i vremena luženja na izluženje cinka

Izluženja cinka su ispitana pri istim uslovima kao i izluženja bakra i prikazana su u tabeli 5.36 i na slici 5.80.

Tabela 5.36. Zavisnost stepena izluženja cinka od temperature i vremena u sistemu PMeK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

Vreme, min	Izluženje cinka, %			
	Temperatura, °C			
	60	70	80	90
20	12,66	18,66	31,33	42,00
40	20,05	30,34	45,91	56,66
60	25,23	36,67	53,33	71,66
90	33,06	46,67	63,33	83,33
120	38,84	53,33	73,33	93,33
180	49,85	61,12	80,66	97,51
240	59,40	71,36	93,33	99,83



Slika 5.80. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja cinka u sistemu PMeK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

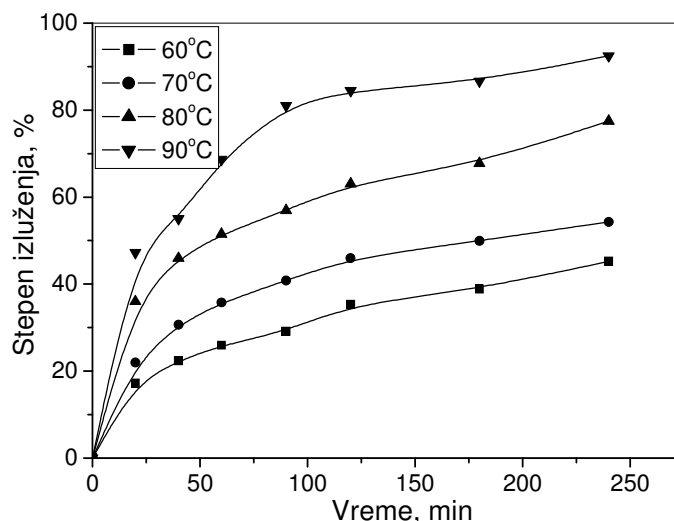
Porast temperature značajno utiče na porast izluženja cinka iz PMeK (tab. 5.36 i sl. 5.80). Povećanjem temperature od 60 do 90°C izluženje se povećava sa 59,40% na 99,83% pri luženju od 4 časa. Izluženje cinka je znatno veće u poređenju sa izluženjem bakra pri istim uslovima luženja. Dobijeni rezultati potvrđuju da je halkopirit znatno stabilniji mineral od sfalerita i da se teže luži.

5.11.3. Uticaj temperature i vremena luženja na izluženje železa

Izluženja železa određena su pri istim uslovima kao i izluženja bakra i cinka i prikazana su u tabeli 5.37 i na slici 5.81.

Tabela 5.37. Zavisnost stepena izluženja železa od temperature i vremena u sistemu PMeK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

Vreme, min	Izluženje železa, %			
	Temperatura, °C			
	60	70	80	90
20	17,23	21,95	36,00	47,23
40	22,34	30,64	45,96	55,06
60	25,96	35,74	51,49	68,65
90	29,11	40,85	56,97	81,02
120	35,30	45,96	63,03	84,46
180	38,91	49,96	67,79	86,62
240	45,25	54,32	77,50	92,50



Slika 5.81. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja železa u sistemu PMeK-H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

Porast temperature značajno utiče na porast izluženja železa iz PMeK (tab. 5.37 i sl. 5.81). Povećanjem temperature od 60 do 90°C izluženje se povećava sa 45,25% na 92,50% pri luženju od 4 časa. Izluženje železa uglavnom prati izluženja bakra jer je u koncentratu železo najvećim delom vezano sa bakrom u halkopiritu. Nešto veće izluženje železa u poređenju sa bakrom rezultat je manje stabilnosti pirotina u poređenju sa halkopiritom.

5.12. Karakteristike čvrstih ostataka luženja PMe koncentrata u sistemu H₂SO₄-NaNO₃-H₂O

Karakterizacija čvrstih ostataka luženja PMe koncentrata u sistemu H₂SO₄-NaNO₃-H₂O izvršena je analizom hemijskog i faznog sastava. Analiza faznog sastava je obuhvatila XRD, TG i DTA analizu kao i optičku i elektronsku mikroskopiju sa EDAX u cilju fazne karakterizacije mikrokonstituenata. Precizno definisanje hemijskog i faznog sastava produkata predstavlja neophodnu polaznu osnovu za određivanje mehanizma odvijanja posmatranog procesa.

Uzorci čvrstih ostataka, odabrani za ispitivanja, dobijeni su pod sledećim uslovima:

1. uzorak PMe I/1, dobijen pri sledećim radnim uslovima: $t = 60^{\circ}\text{C}$, brzini mešanja 300 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5M, koncentraciji NaNO_3 0,6M, gustini rastvora $20 \text{ g}/1,2\text{dm}^3$, krupnoći koncentrata 100% - $37\mu\text{m}$ i $t = 20 \text{ min}$.

2. uzorak PMe I/2, dobijen pri sledećim radnim uslovima: $t = 80^{\circ}\text{C}$, brzini mešanja 300 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5M, koncentraciji NaNO_3 0,6M, gustini rastvora $20 \text{ g}/1,2\text{dm}^3$, krupnoći koncentrata 100% - $37\mu\text{m}$ i $t = 120 \text{ min}$.

2. uzorak PMe I/3, dobijen pri sledećim radnim uslovima: $t = 80^{\circ}\text{C}$, brzini mešanja 300 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5M, koncentraciji NaNO_3 0,6M, gustini rastvora $20 \text{ g}/1,2\text{dm}^3$, krupnoći koncentrata 100% - $37\mu\text{m}$ i $t = 240 \text{ min}$.

5.12.1. Hemijska analiza

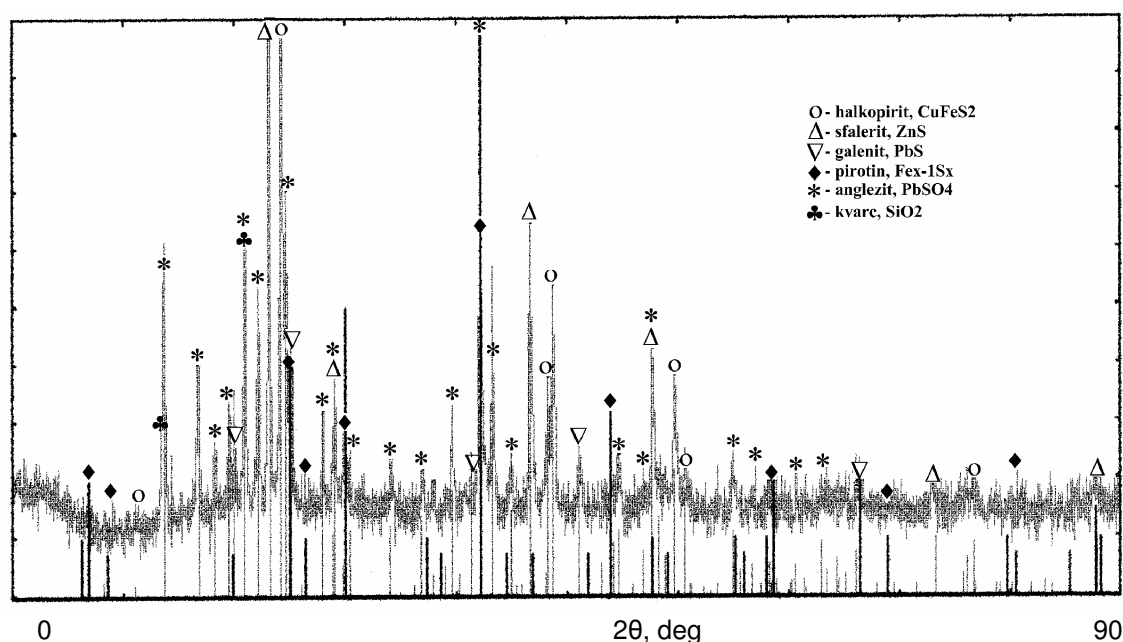
Hemijski sastav čvrstih ostataka luženja PMe koncentrata prikazan je u tabeli 5.38. Pored sadržaja bakra, cinka, olova, železa i sumpora, u istoj tabeli je prikazana masa čvrstog ostatka nakon luženja. Pri svakom luženju početna masa uzorka koncentrata je iznosila 20g.

Tabela 5.38. Hemijski sastav uzoraka PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3

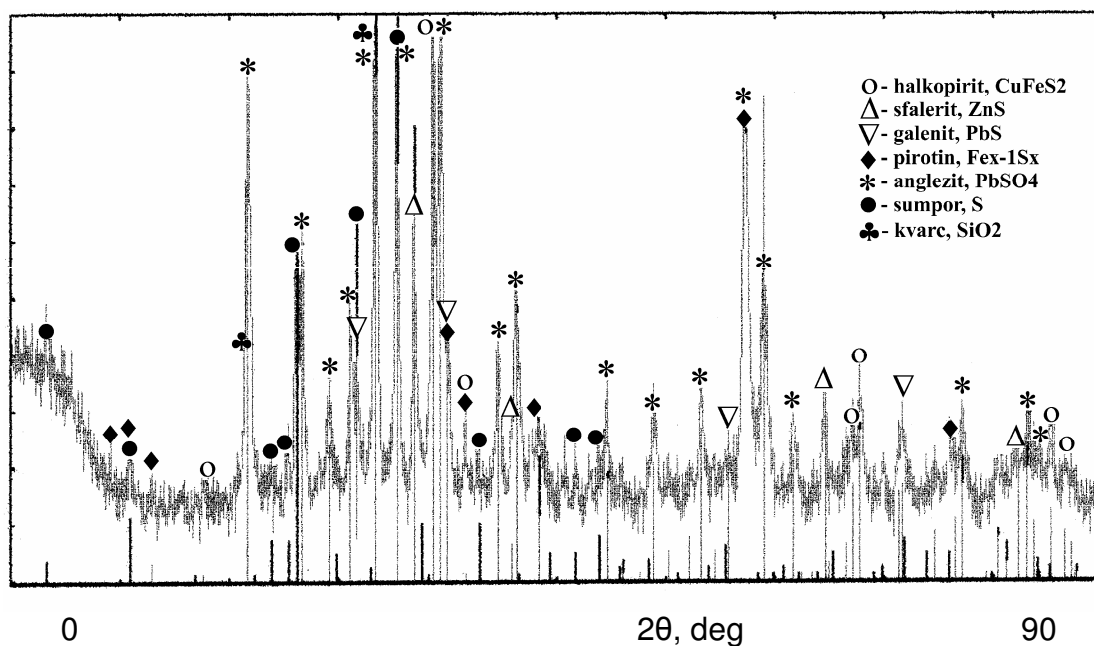
Uzorak	Masa (g)	Sadržaj (%)			
		Zn	Cu	Fe	Pb
PMe I/1	17,66	8,78	8,98	21,25	13,47
PMe I/2	12,25	3,19	4,13	12,50	18,13
PMe I/3	11,78	1,96	3,57	10,75	19,75

5.12.2. XRD analiza

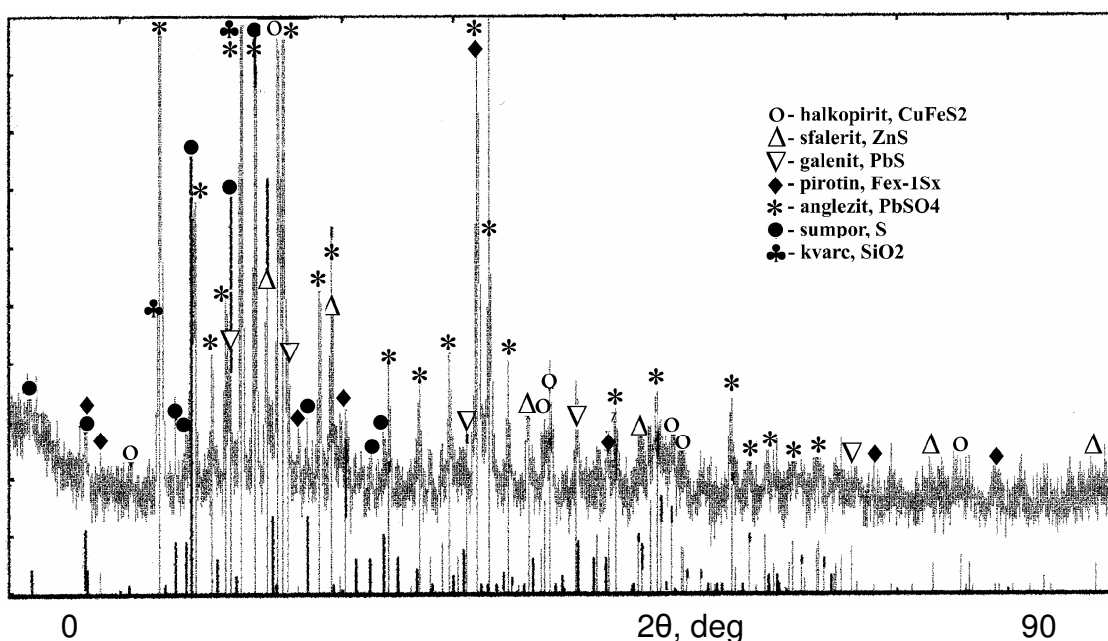
Na slikama 5.82 – 5.84 prikazani su difraktogrami uzoraka PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3.



Slika 5.82. Difraktogram uzorka PMe I/1



Slika 5.83. Difraktogram uzorka PMe I/2

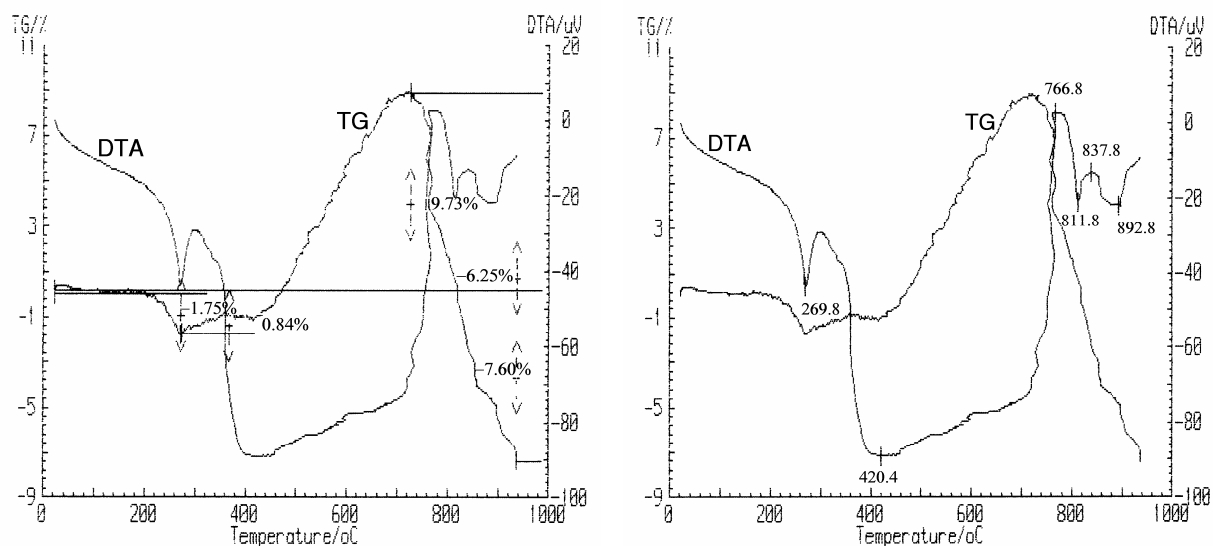


Slika 5.84. Difraktogram uzorka PMe I/3

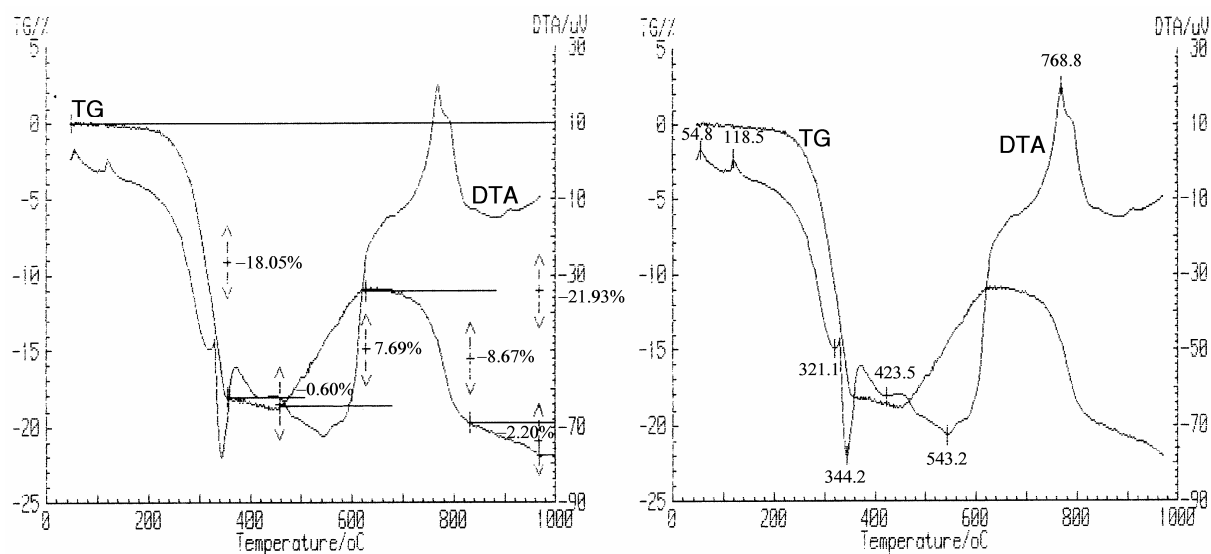
Na difraktogramu uzorka PMe I/1, za razliku od uzoraka PMe I/2 i PMe I/3, nije identifikovan elementarni sumpor, što je razumljivo obzirom da uzorku PMe I/1 odgovaraju mala izluženja bakra, cinka i železa i količina stvorenog elementarnog sumpora još nije dovoljna za identifikaciju XRD analizom. Inače u sva tri uzorka je utvrđen anglezit kao nova faza nastala tokom procesa luženjem galenita, zatim neizluženi halkopirit, sfalerit, galenit i pirotin, kao i kvarc koji se na luži tokom procesa.

5.12.3. TG i DTA analiza

Termogrami uzoraka PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3 dobijeni su pod istim radnim uslovima kao i termogrami koncentrata pre luženja (poglavlje 5.3.4) i prikazani su na slikama 5.85 - 5.87.

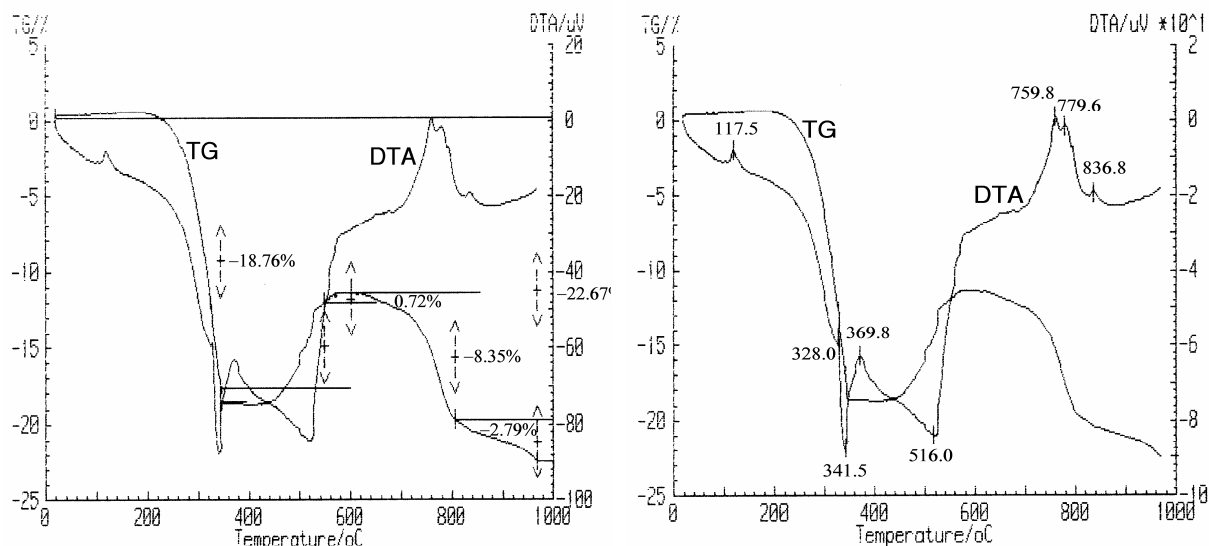


Slika 5.85. TG i DTA krive uzorka PMe I/1



Slika 5.86. TG i DTA krive uzorka PMe I/2

Pri poređenju termograma uzorka PMe I/1 sa termogramom polimetaličnog koncentrata pre luženja primetna je razlika između njih u porastu mase u intervalu 360-720°C. Razlog je u tome što je tokom luženja deo galenita prešao u anglezit, pa je porast mase vezan za oksidaciju sfalerita, halkopirita, pirotina i dela galenita koji tokom luženja nije prešao u anglezit. Na temperaturama iznad 720°C dolazi do naglog gubitka mase u više stupnjeva usled prisustva različitih sulfata. Ove gubitke mase prate endotermni efekti, od kojih su jako izraženi na 776°C (disocijacija CuSO_4) i na 855°C (disocijacija $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$).



Slika 5.87. TG i DTA krive uzorka PMe I/3

Termogramima uzoraka PMe I/2 i PMe I/3 se značajno razlikuju od termograma koncentrata pre luženja. Najpre se na temperaturi 118°C uočava endotermni pik koji je karakterističan za elementarni sumpor, a potom dolazi do velikog gubitka mase u intervalu 250-350°C, što je posledica oksidacije sumpora do SO₂. Relativno veliki gubitak mase ukazuje na prisustvo veće količine elementarnog sumpora što je potvrda da se reakcije luženja sulfida odigravaju uz obrazovanje elementarnog sumpora.

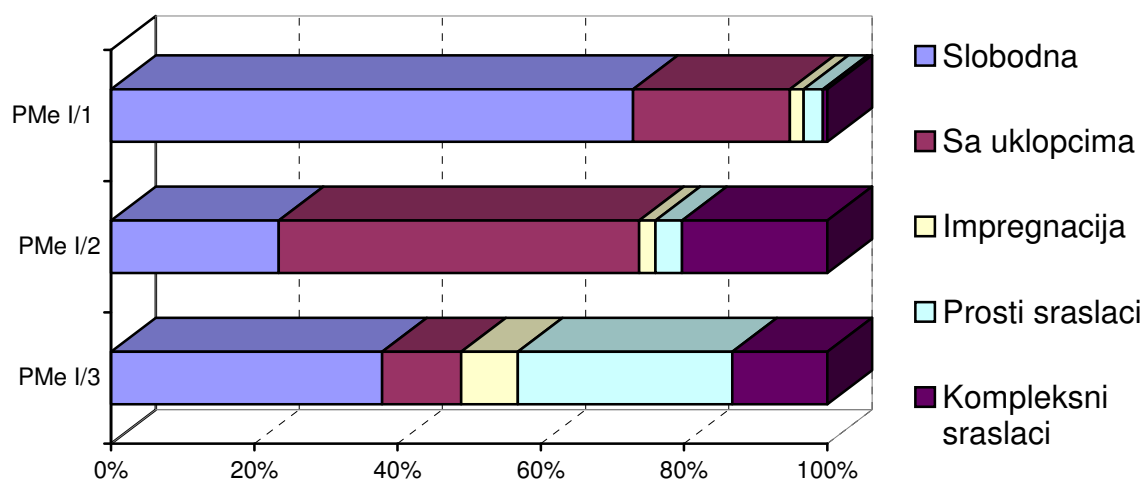
Porast mase praćen egzotermnim efektima odigrava se u intervalu 350-600°C i dosta je manji od porasta mase kod uzorka PMe I/1 gde je izluženje halkopirita, sfalerita i pirotina malo. Prekid porasta mase na 600°C kod uzoraka PMe I/2 i PMe I/3 u odnosu na uzorak PMe I/1 gde masa raste do 720°C, ukazuje da u njima nije prisutan sfalerit u većoj količini, obzirom da mu je temperatura oksidacije viša od temperature oksidacije halkopirita i pirotina.

Gubitak mase iznad 700°C kod uzoraka PMe I/2 i PMe I/3 rezultat je disocijacije prisutnih sulfata (uglavnom anglezita) i dosta je manji u odnosu na analogni gubitak mase kod uzorka PMe I/1 i koncentrata pre luženja.

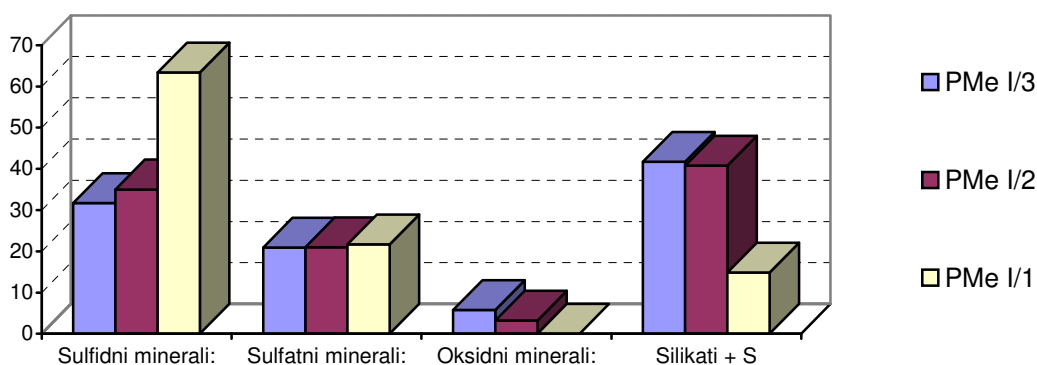
5.12.4. Optička mikroskopija

Mineraloška ispitivanja uzoraka PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3 su obuhvatila kvantitativnu i kvalitativnu analizu na celim uzorcima. Korekcija kvantitativne analize rađena je pomoću hemijske analize na Cu, Zn, Pb i Fe.

Na osnovu izvršenih kvalitativnih mineraloških analiza utvrđen je sledeći mineralni sastav: pirotin, halkopirit, sfalerit, galenit, anglezit, limonit, elementarni sumpor, minerali jalovine. Sadržaj sulfidne mase u uzorku PMe I/1 iznosi 63,4%, u kojoj se oko 72,9% sulfidnih zrna javlja kao slobodno (slika 5.88). Sadržaj sulfidne mase u uzorku PMe I/2 iznosi 35,0%, u kojoj se oko 23,4% sulfidnih zrna javlja kao slobodno (slika 5.88). Sadržaj sulfidne mase u uzorku PMe I/3 iznosi 31,7%, u kojoj se oko 37,9% sulfidnih zrna javlja kao slobodno (slika 5.88). Na slici 5,89 prikazano je procentualno učešće sulfidnih, sulfatnih, oksidnih i jalovih minerala u sva tri ispitivana uzorka.



Slika 5.88. Rekapitulacija strukturnog sklopa sulfidnih mineralnih zrna u uzorcima PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3 preračunat na 31,7, 35,0, 63,4% sulfidnih minerala



Slika 5.89. Rekapitulacija sadržaja sulfidnih, sulfatnih, oksidnih i jalovih minerala u uzorcima PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3

Od sulfidnih minerala bakra utvrđen je halkopirit kao jedini mineral u sva tri uzorka (PMe I/1 – 23,47%; PMe I/2 – 11,94%; PMe I/3 – 10,32%;). Glavna karakteristika mineralnih zrna halkopirita je intezivna korozija njihovih ivica, sa pojavom elementarnog sumpora duž njihovih oboda. U slobodnim zrnima javljaju se: PMe I/1 – 98,7%, PMe I/2 – 44,7 i PMe I/3 – 43,8%,. Ostala mineralna zrna sa halkopiritom najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima ili u vidu složenih sraslaca. Detaljni prikaz halkopirita dat je u tabeli 5.39 i na slici 5.90.

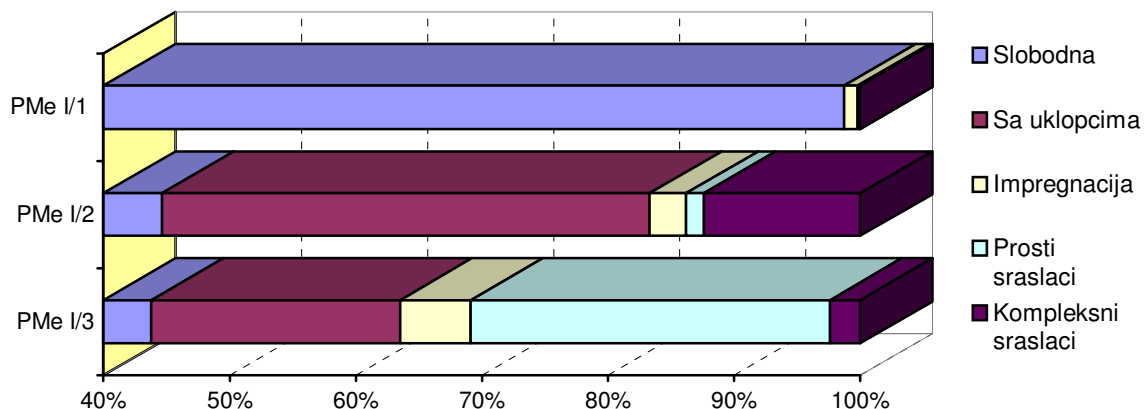
Od sulfidnih minerala olova utvrđen je galenit (PMe I/1 – 4,58%, PMe I/2 – 4,40% i PMe I/3 – 4,40%). Od sulfatnih minerala olova utvrđen je anglezit (PbSO_4) sa relativno ujednačenim sadržajem (PMe I/1 – 21,68%, PMe I/2 – 21,01% i PMe I/3 – 20,86%). Ova dva minerala se redovno javljaju u zajedničkim agregatima, gde su centralni delovi ispunjeni sa galenitom, dok se anglezit javlja po obodu. Galenit se u slobodnim zrnima javlja vrlo malo, dok anglezit nije utvrđen u slobodnim zrnima. Ostala mineralna zrna sa galenitom i anglezitom najvećim delom su u vidu uklopaka, prostih i složenih sraslaca. Detaljni prikaz sadržaja i sklopa galenita i anglezita dat je u tabeli 5.39 i na slici 5.91.

Tabela 5.39. Kvantitativna mineraloška analiza uzoraka PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3 (u%)

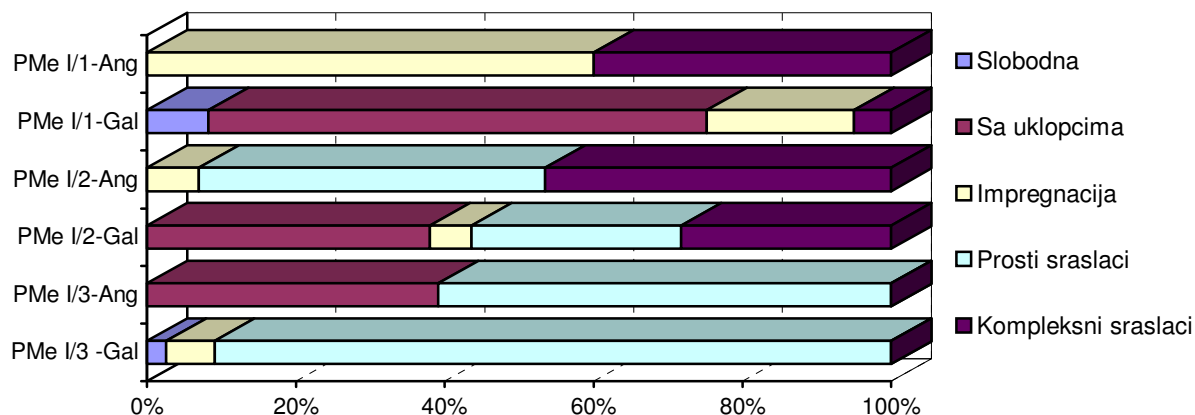
Mineral	PMe	PMe I/1	PMe I/2	PMe I/3
Broj ispitivanih zrna		720	678	567
Pirotin	15,70	20,50	13,58	11,86
Halkopirit	25,62	23,47	11,94	10,32
Sfalerit	13,01	14,86	5,06	3,11
Galenit	14,62	4,58	4,40	4,40
Markasit	0,25	n.u.	n.u.	n.u.
Arsenopirit	0,15	n.u.	n.u.	n.u.
Sulfoso	0,07	n.u.	n.u.	n.u.
Kovelin	0,02	n.u.	n.u.	n.u.
Bizmut	0,04	n.u.	n.u.	n.u.
Tetraedrit	0,03	n.u.	n.u.	n.u.
Limonit	0,03	n.u.	n.u.	n.u.
Anglezit	n.u.	21,68	21,01	20,86
Sumpor	n.u.	1,41	16,38	17,02
Jalovina	30,47	13,50	27,63	32,43
Ukupno		100,00	100,00	99,99

Napomena: n.u. – Mineral nije utvrđen

Od sulfidnih minerala cinka utvrđen je sfalerit (PMe I/1 – 14,86%, PMe I/2 – 5,06% i PMe I/3 – 3,11%). Sfalerit se slobodnim zrnima javlja sa: PMe I/1 - 47,9%, PMe I/2 – 35,0% i PMe I/3 – 21,8%. Ostala mineralna zrna sa sfaleritom najvećim delom je sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih i složenih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima. Detaljni prikaz sfalerita dat je u tabeli 5.39 i na slici 5.92.

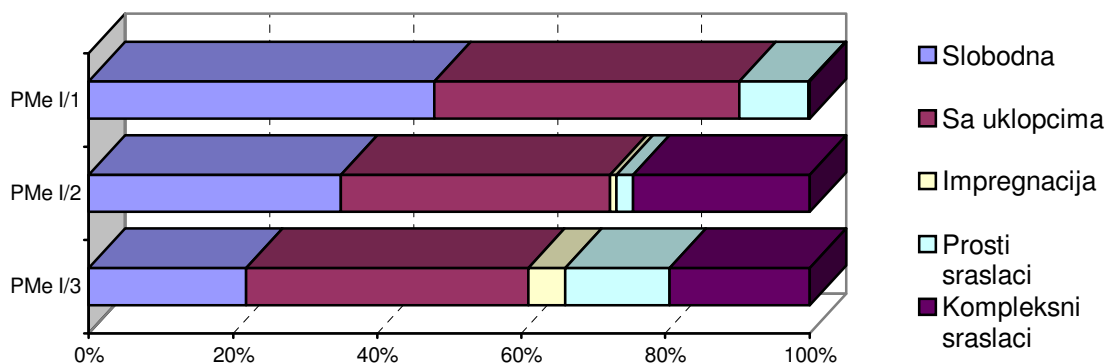


Slika 5.90. Rekapitulacija strukturnog sklopa mineralnih zrna sa halkopiritom u uzorcima PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3

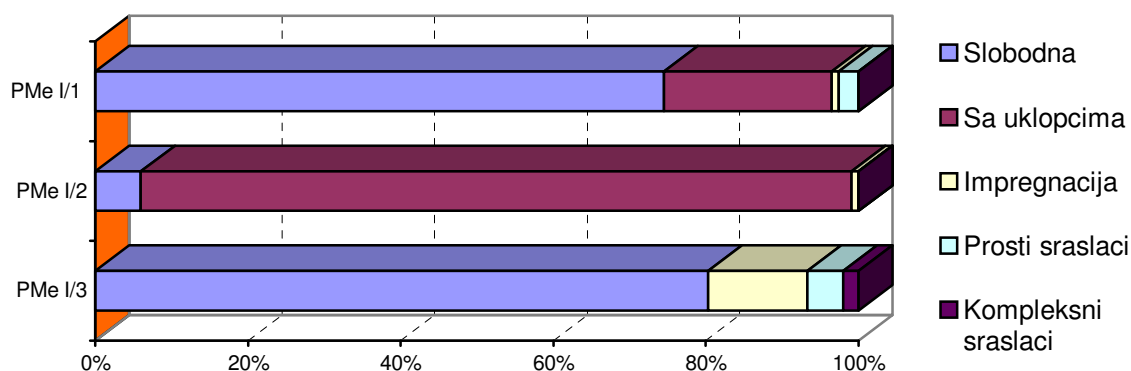


Slika 5.91. Rekapitulacija strukturog sklopa mineralnih zrna sa galenitom (Gal) i anglezitom (Ang) u uzorcima PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3

Od sulfidnih minerala železa utvrđen je pirotin (PMe I/1 – 20,50%, PMe I/2 – 13,58%, PMe I/3 – 11,86%,). Pirotin se u slobodnim zrnima javlja sa: PMe I/1 – 74,5%, PMe I/2 – 6,0% i PMe I/3 – 80,3%. Ostala mineralna zrna sa pirotinom najvećim delom je sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih i složenih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima. Detaljni prikaz pirotina dat je u tabeli 5.39 i na slici 5.93.



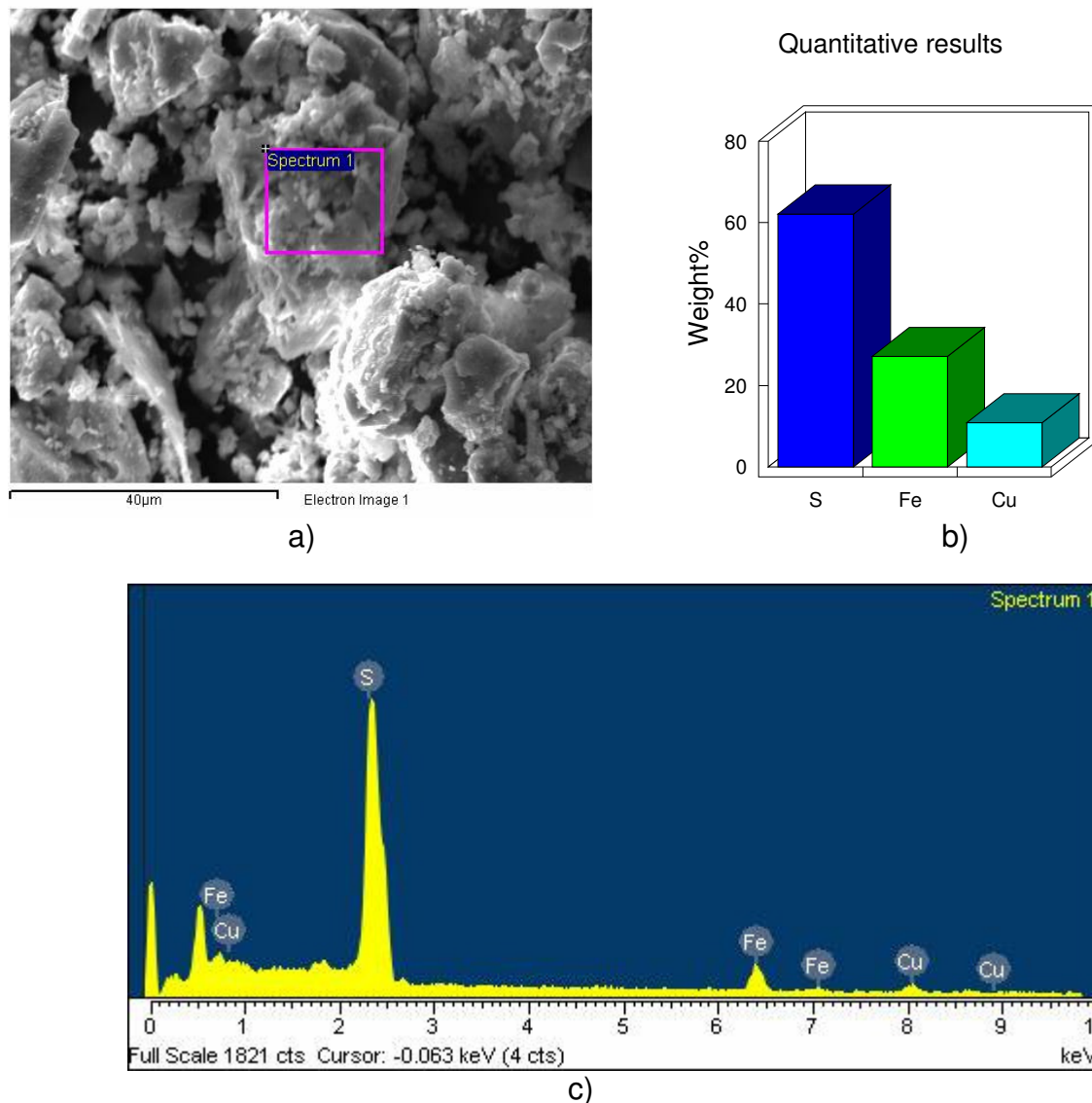
Slika 5.92. Rekapitulacija strukturog sklopa mineralnih zrna sa sfaleritom u uzorcima PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3



Slika 5.93. Rekapitulacija strukturog sklopa mineralnih zrna sa pirotinom u uzorcima PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3

5.12.5. SEM/EDX analiza

SEM/EDX analiza urađena je na uzorcima PMe I/1, PMe I/2 i PMe I/3. Rezultati analize uzorka PMe I/1 prikazani su na slici 5.94.



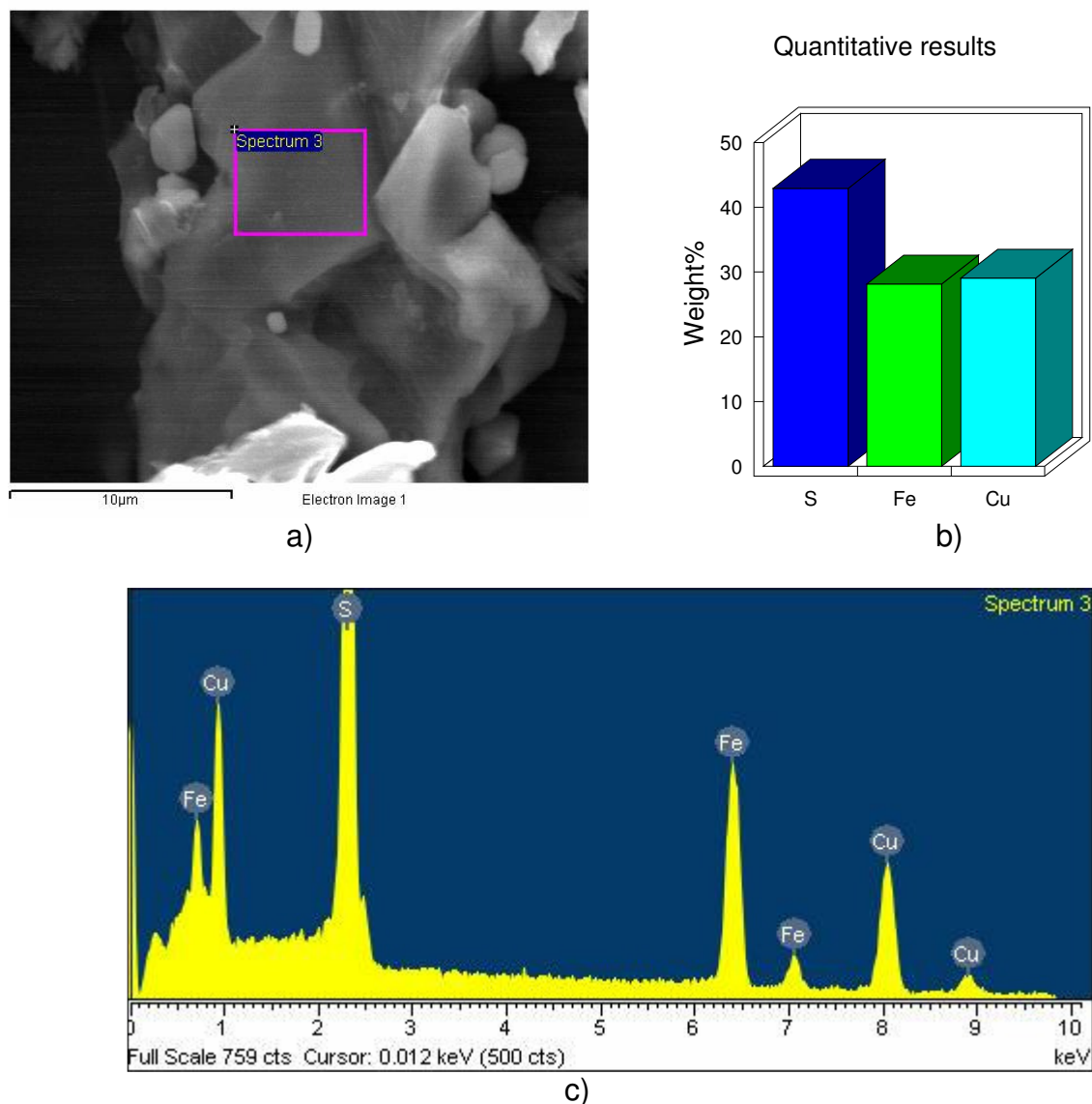
Slika 5.94. Rezultati SEM/EDX analize čvrstog ostatka PMe I/1:
a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize c) EDX spektar

EDX analiza površine uzorka označene na slici 5.94.a potvrđuje prisustvo halkopirita, pirotina i elementarnog sumpora. Sadržaj elementarnog sumpora je nizak u ispitivanom uzorku, obzirom da se radi o niskim stepenima izluženja bakra, cinka i železa, tako da površina halkopirita i pirotina nije prekrivena kompaktnim slojem elementarnog sumpora. Kvantitativna analiza hemijskog sastava površine obeležene na slici 5.94.a prikazana je na slici 5.94.b i u tabeli 5.40.

Tabela 5.40. Analiza odabrane površine uzorka PMe I/1 sa slike 5.94.a

Element	Maseni %	Atomski %
S	62,11	74,73
Fe	27,07	18,70
Cu	10,82	6,57

Rezultati analize uzorka PMe I/2 prikazani su na slikama 5.95 i 5.96.

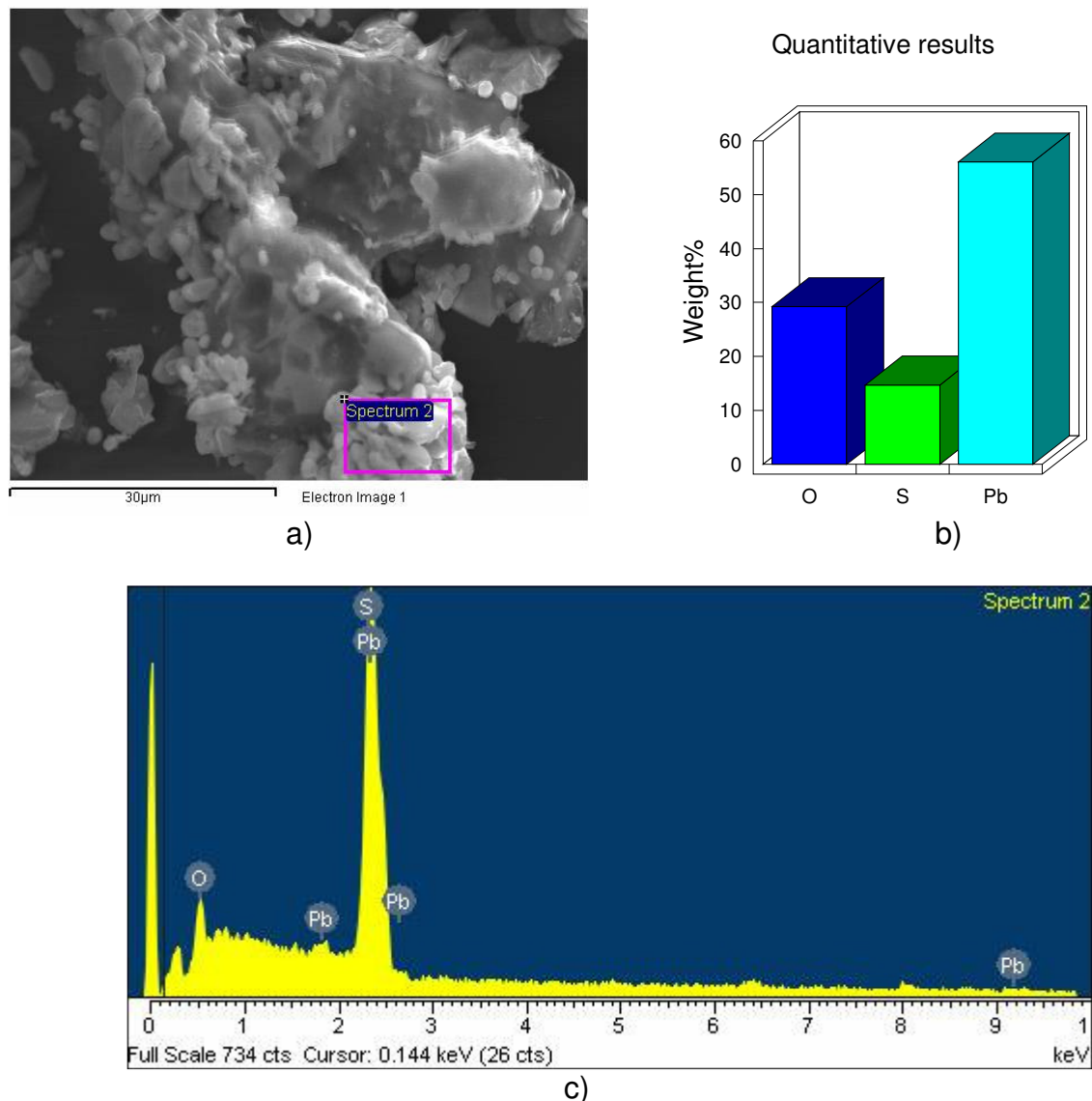


Slika 5.95. Rezultati SEM/EDX analize čvrstog ostatka PMe I/2:
a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize c) EDX spektar

EDX analiza površine uzorka označene na slici 5.95.a pokazuje da u uzorku PMe I/2 kome odgovaraju relativno visoka izluženja bakra, cinka i železa postoji halkopirit koji nije u potpunosti prekriven elementarnim sumporom. Kvantitativna analiza hemijskog sastava površine obeležene na slici 5.95.a prikazana je na slici 5.95.b i u tabeli 5.41.

Tabela 5.41. Analiza odabrane površine uzorka PMe I/2 sa slike 5.95.a

Element	Maseni %	Atomski %
S	42,89	58,23
Fe	28,11	21,91
Cu	29,00	19,87



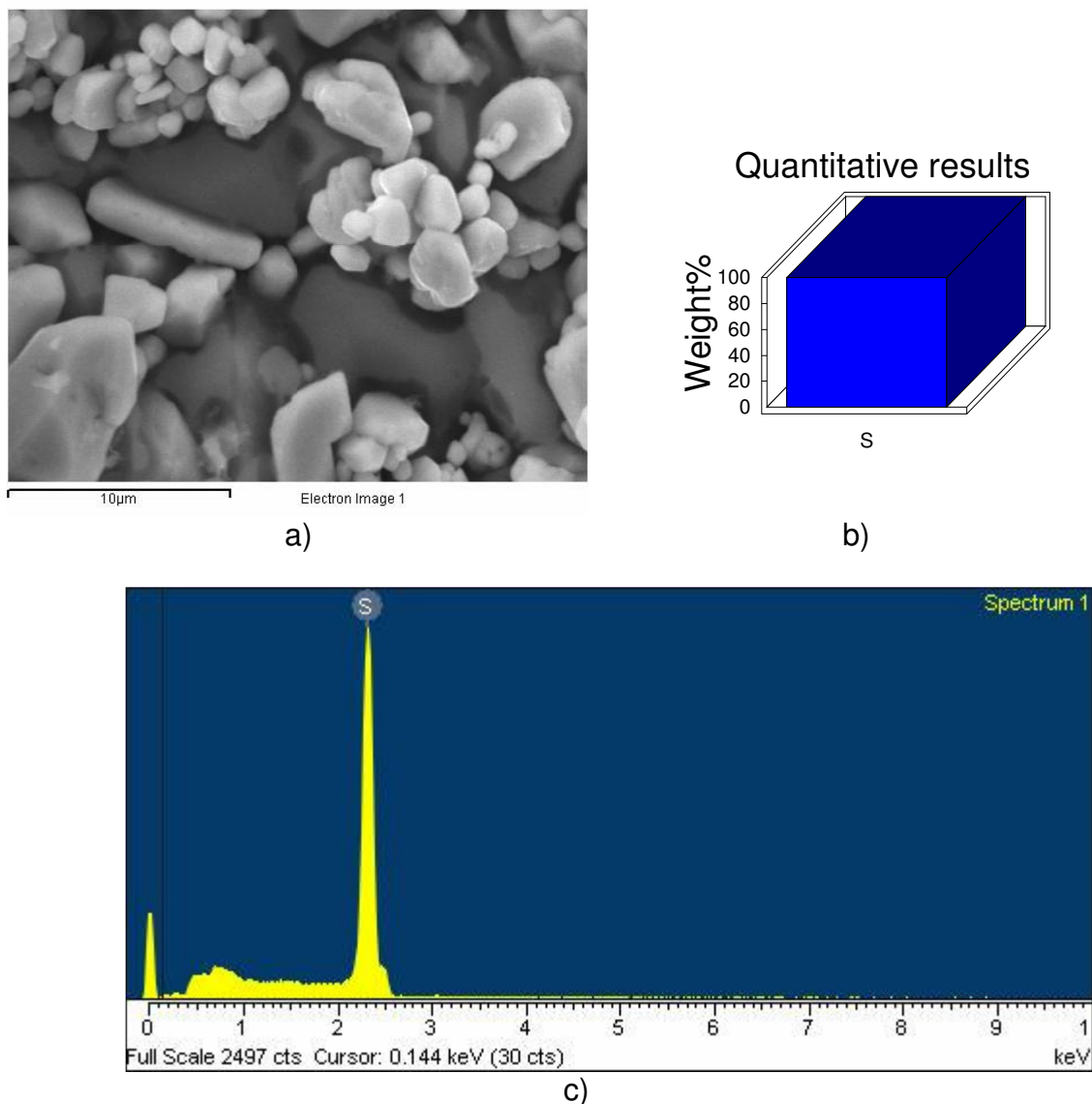
c)
Slika 5.96. Rezultati SEM/EDX analize čvrstog ostatka PMe I/2:
a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize c) EDX spektar

EDX analiza površine uzorka označene na slici 5.96.a potvrđuje prisustvo anglezita koji prekriva neizlužene sulphidne minerale, najčešće galenit. Kvantitativna analiza hemijskog sastava površine obeležene na slici 5.96.a prikazana je na slici 5.96.b i u tabeli 5.42.

Tabela 5.42. Analiza odabrane površine uzorka PMe I/2 sa slike 5.96.a

Element	Maseni %	Atomski %
O	29,22	71,46
S	14,72	17,96
Pb	56,06	10,58

Rezultati analize uzorka PMe I/3 prikazani su na slikama 5.97 i 5.98.

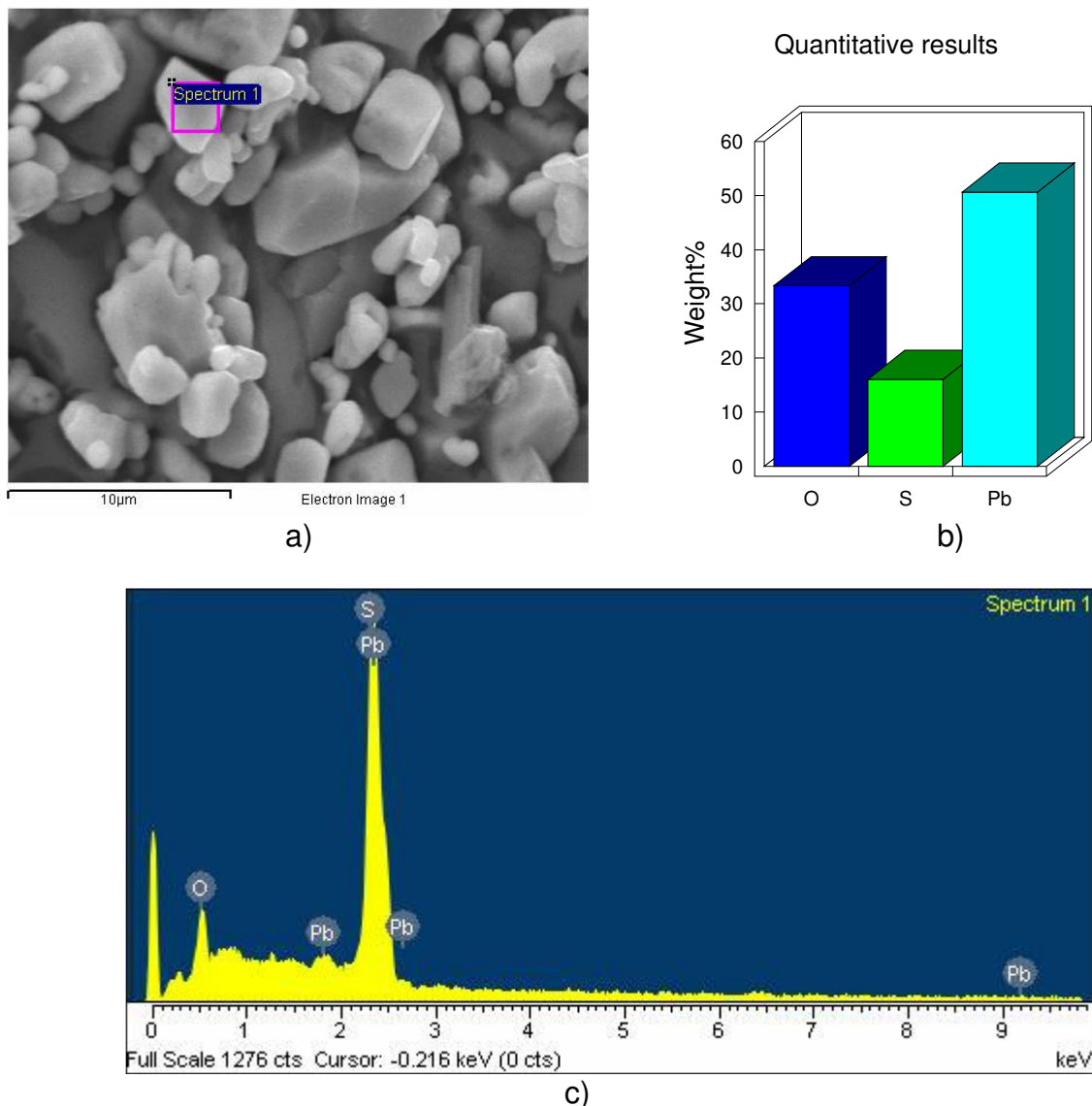


Slika 5.97. Rezultati SEM/EDX analize čvrstog ostatka PMe I/3:
a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize c) EDX spektar

EDX analiza površine uzorka označene na slici 5.97.a potvrđuje prisustvo kompaktnog sloja elementarnog sumpora koji je nataložen na neizluženim sulfidnim mineralima tokom luženja. Kvantitativna analiza hemijskog sastava površine obeležene na slici 5.97.a prikazana je na slici 5.97.b i u tabeli 5.43.

Tabela 5.43. Analiza odabrane površine uzorka HPy I/3 sa slike 5.97.a

Element	Maseni %	Atomski %
S	100	100



Slika 5.98. Rezultati SEM/EDX analize čvrstog ostatka PMe 1/3:
a) SEM mikrofotografija; b) rezultati kvantitativne analize c) EDX spektar

EDX analiza površine uzorka označene na slici 5.98.a potvrđuje prisustvo anglezita koji prekriva neizlužene sulphidne minerale, najčešće galenit. Kvantitativna analiza hemijskog sastava površine obeležene na slici 5.98.a prikazana je na slici 5.98.b i u tabeli 5.44.

Tabela 5.44. Analiza odabrane površine uzorka PMe 1/2 sa slike 5.98.a

Element	Maseni %	Atomski %
O	33,34	73,68
S	16,03	17,68
Pb	50,62	8,64

Na prikazanim SEM mikrofotografija (slike 5.94.a-5.98.a) uočavaju se idiomorfni kristali anglezita koji nastaju na prethodno formiranom elementarnom sumporu.

5.13. Uticaj temperature i vremena luženja polimetaličnog koncentrata na izluženje bakra, cinka i železa u sistemu $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$

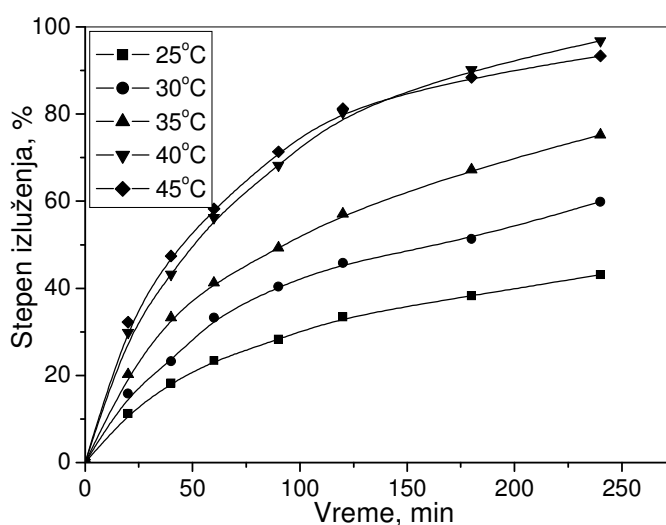
Ispitivanje procesa luženja polimetaličnog koncentrata (PMeK) u sistemu $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ je obuhvatilo ispitivanje uticaja temperature i vremena luženja na izluženje bakra, cinka i železa. Uticaj ostalih radnih parametara procesa nije detaljnije ispitivan jer je uticaj temperature i vremena dovoljan za uporednu analizu luženja različitih sulfidnih koncentrata natrijum-nitratom ili vodonik-peroksidom u rastvorima sumporne kiseline.

5.13.1. Uticaj temperature i vremena luženja na izluženje bakra

Uticaj temperature i vremena luženja na stepen izluženja bakra, cinka i železa iz polimetaličnog koncentrata ispitivan je pri temperaturama 25, 30, 35, 40 i 45°C i vremenskom intervalu 0-240 min, pri krupnoći čestica koncentrata 100% -37 μm , brzini mešanja 100 min^{-1} , koncentraciji H_2SO_4 1,5M, koncentraciji H_2O_2 0,6M i odnosu faza 2 g/dm^3 . Izluženja bakra dobijena u navedenim uslovima prikazana su u tabeli 5.45 i slici 5.99.

Tabela 5.45. Zavisnost stepena izluženja bakra od temperature i vremena u sistemu PMeK- $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$

Vreme, min	Izluženje bakra, %				
	Temperatura, °C				
	25	30	35	40	45
20	11,21	15,81	20,26	29,91	32,26
40	18,25	23,23	33,28	43,26	47,41
60	23,40	33,31	41,22	56,21	58,26
90	28,28	40,42	49,32	68,24	71,33
120	33,48	45,81	57,08	80,35	81,25
180	38,29	51,35	67,21	90,15	88,43
240	43,10	59,91	75,26	96,84	93,35



Slika 5.99. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja bakra u sistemu PMeK- $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$

Temperatura ima veliki uticaj na izluženje bakra i izluženje raste sa porastom temperature od 25 do 40°C, pri čemu se izluženje poveća sa 43,10% na 96,84% pri luženju od 240 min. Pri povećanju temperature iznad 40°C brzina luženja postepeno počinje da opada kao i tokom luženja halkopiritnog koncentrata, usled razlaganja vodonik-peroksida na temperaturama višim od 40°C.

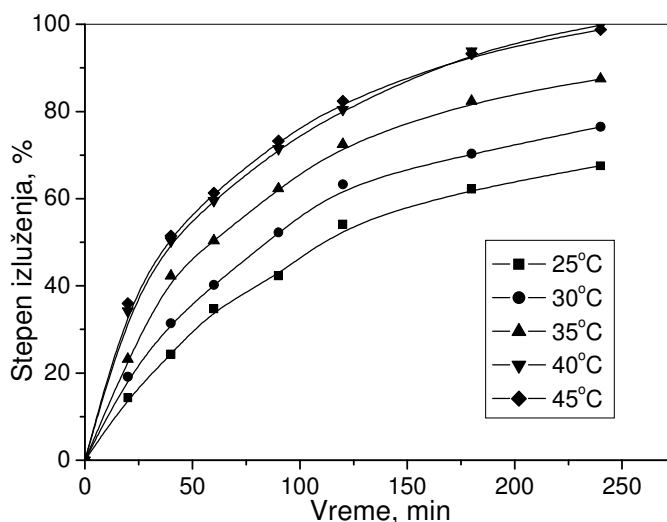
Izluženje bakra iz polimetaličnog koncentrata je veće u poređenju sa izluženjem iz halkopiritnog koncentrata pri istim uslovima luženja usled stvaranja anglezita koji narušava kompaktnost elementarnog sumpora i oksidacije dela sulfidnog sumpora do sulfata.

5.13.2. Uticaj temperature i vremena luženja na izluženje cinka

Izluženja cinka su ispitana pri istim uslovima kao i izluženja bakra i prikazana su u tabeli 5.46 i na slici 5.100.

Tabela 5.46. Zavisnost stepena izluženja cinka od temperature i vremena u sistemu PMeK-H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

Vreme, min	Izluženje cinka, %				
	Temperatura, °C				
	25	30	35	40	45
20	14,28	19,09	23,19	34,25	35,95
40	24,29	31,41	42,29	50,29	51,46
60	34,75	40,25	50,36	59,60	61,30
90	42,28	52,26	62,28	71,48	73,26
120	54,12	63,30	72,48	80,46	82,34
180	62,20	70,28	82,36	93,91	93,26
240	67,54	76,49	87,49	99,85	98,76



Slika 5.100. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja cinka u sistemu PMeK-H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

Porast temperature značajno utiče na porast izluženja cinka iz PMeK, mada su izluženja relativno visoka i na sobnoj temperaturi. Sa porastom temperature od 25 do 40°C, pri čemu se izluženje poveća sa 67,54% na 99,85% pri luženju od 240 min,

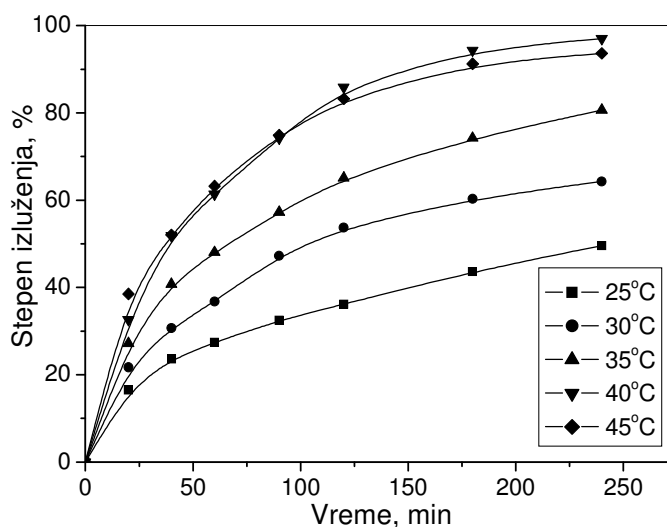
nakon čega počinje da opada. Izluženje cinka je znatno veće u poređenju sa izluženjem bakra pri istim uslovima luženja. Istovremeno, vodonik-peroksid je efikasnije sredstvo za luženje cinka iz PMeK od natrijum-nitrata, kao i kod bakra.

5.13.3. Uticaj temperature i vremena luženja na izluženje železa

Izluženja železa dobijena su pri istim uslovima kao i izluženja bakra i cinka i prikazana su u tabeli 5.47 i na slici 5.101.

Tabela 5.47. Zavisnost stepena izluženja železa od temperature i vremena u sistemu PMeK-H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

Vreme, min	Izluženje železa, %				
	Temperatura, °C				
	25	30	35	40	45
20	16,46	21,68	27,18	32,65	38,53
40	23,61	30,72	40,78	51,91	52,08
60	27,41	36,78	48,05	61,39	63,26
90	32,46	47,25	57,26	74,24	74,89
120	36,19	53,69	65,09	85,91	83,26
180	43,65	60,28	74,26	94,36	91,26
240	49,61	64,31	80,65	97,08	93,62



Slika 5.101. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja železa u sistemu PMeK-H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

Porast temperature ima značajan uticaj na porast izluženja železa iz PMeK. Povećanjem temperature od 25 do 40°C izluženje se povećava sa 49.61% na 97.08% pri luženju od 240 min, da bi nakon toga počelo da opada. Izluženje železa je konstantno veće od izluženja bakra, što ukazuje na manju stabilnost pirotina u poređenju sa halkopiritom, kao i u slučaju luženja sa natrijum-nitratom.

5.14. Karakteristike čvrstih ostataka luženja PMe koncentrata u sistemu H₂SO₄-H₂O₂-H₂O

Karakterizacija čvrstih ostataka luženja PMe koncentrata u sistemu H₂SO₄-H₂O₂-H₂O izvršena je analizom hemijskog i faznog sastava. Analiza faznog sastava je obuhvatila XRD, TG i DTA analizu kao i optičku mikroskopiju u cilju fazne karakterizacije mikrokonstituenata. Uzorci čvrstih ostataka, odabrani za ispitivanja, dobijeni su pod sledećim uslovima:

Uzorci čvrstih ostataka, odabrani za ispitivanja, dobijeni su pod sledećim uslovima:

1. uzorak PMe II/1, dobijen pri sledećim radnim uslovima: t = 25°C, brzini mešanja 100 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji H₂O₂ 1,0M, gustini rastvora 1 g/dm³, krupnoći koncentrata 100% -37µm i t = 60 min.

2. uzorak PMe II/2, dobijen pri sledećim radnim uslovima: t = 35°C, brzini mešanja 100 min⁻¹, koncentraciji H₂SO₄ 1,5M, koncentraciji H₂O₂ 1,0M, gustini rastvora 1 g/dm³, krupnoći koncentrata 100% -37µm i t = 240 min.

5.14.1. Hemijska analiza

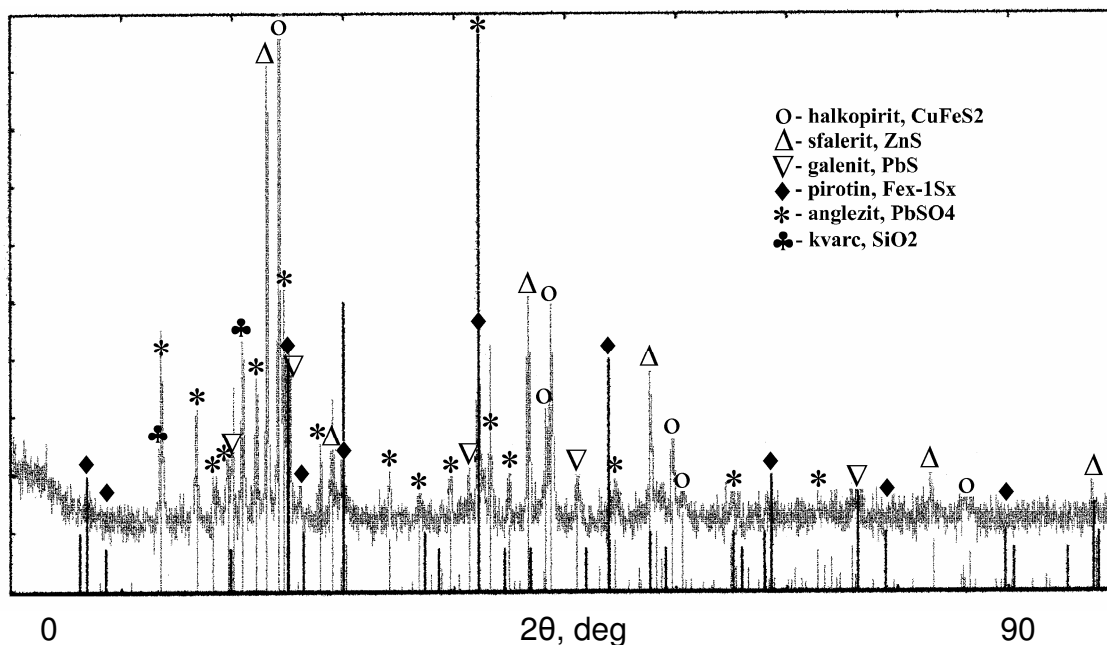
Hemijski sastav čvrstih ostataka luženja PMe koncentrata u sistemu H₂SO₄-H₂O₂-H₂O prikazan je u tabeli 5.48. Pored sadržaja bakra, cinka, olova, železa i sumpora, u istoj tabeli je prikazana masa čvrstog ostatka nakon luženja. Masa koncentrata pre luženja je iznosila 1,2 g.

Tabela 5.48. Hemijski sastav čvrstih ostataka PMe II/1 i PMe II/2

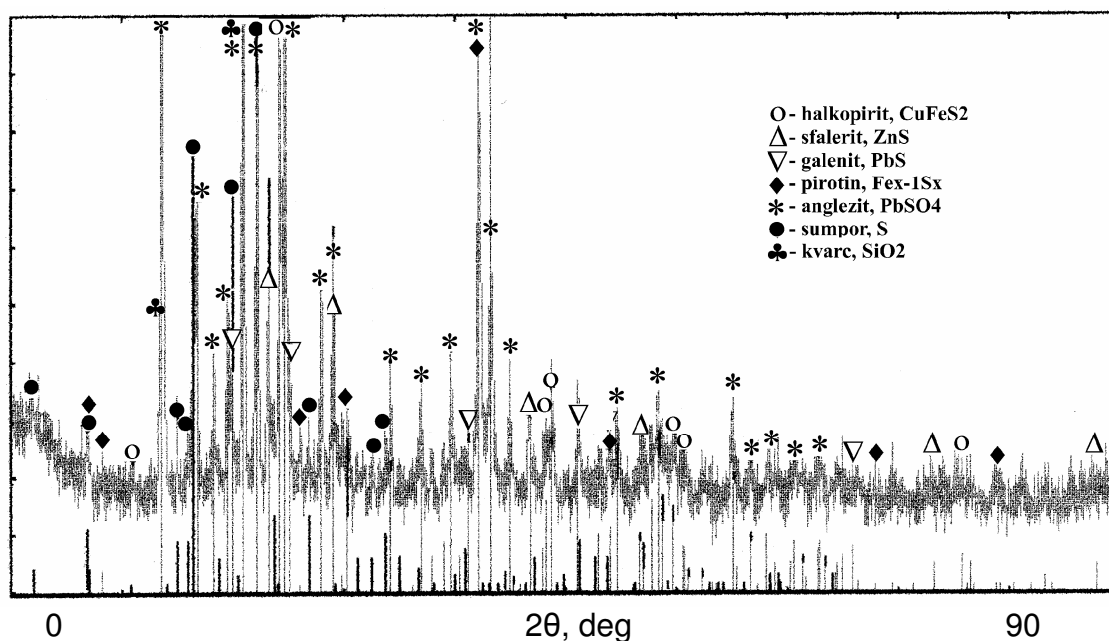
Uzorak	Masa (g)	Sadržaj (%)				
		Cu	Zn	Fe	Pb	S ukupan
PMe II/1	0,95	8,57	7,28	17,89	15,96	24,50
PMe II/2	0,57	4,64	2,24	9,82	25,35	27,84

5.14.2. XRD analiza

Na slikama 5.102 i 5.103 prikazani su difraktogrami uzorka PMe II/1 i PMe II/2.



Slika 5.102. Difraktogram uzorka PMe II/1

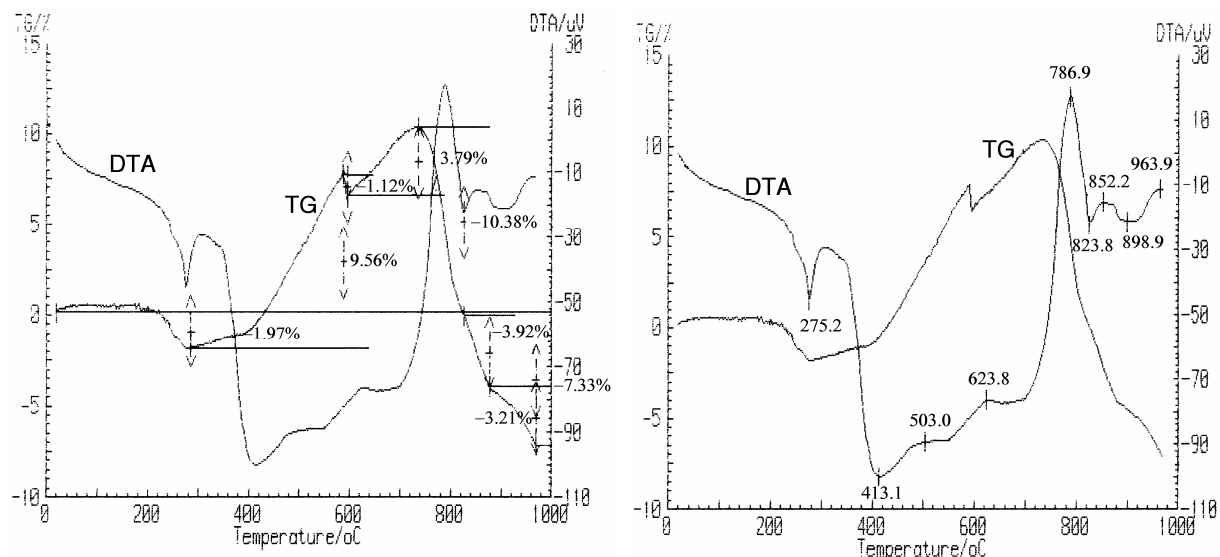


Slika 5.103. Difraktogram uzorka PMe II/2

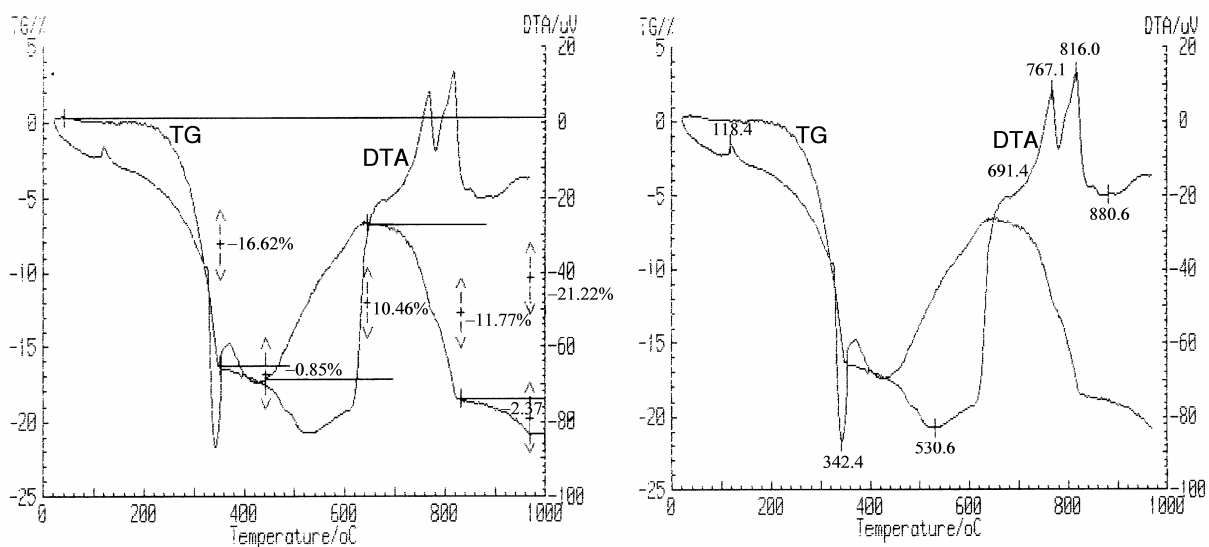
Na difraktogramu uzorka PMe II/1, za razliku od uzorka PMe II/2, nije identifikovan elementarni sumpor, obzirom da uzorku PMe I/1 odgovaraju mala izluženja bakra, cinka i železa i količina stvorenog elementarnog sumpora još nije dovoljna za identifikaciju XRD analizom, mada će DTA analiza i optička mikroskopija potvrditi da je u ostatku prisutan u manjoj količini. Inače u oba uzorka je utvrđen anglezit kao nova faza nastala tokom procesa luženjem galenita, zatim neizluženi halkopirit, sfalerit, galenit i pirotin, kao i kvarc koji je glavni mineral jalovine i stabilan je u procesu luženja.

5.14.3. TG i DTA analiza

Termogrami uzorka PMe II/1 i PMe II/2 dobijeni su pod istim radnim uslovima kao i termogrami koncentrata pre luženja (poglavlje 5.3.4) i prikazani su na slikama 5.104 i 5.105.



Slika 5.104. TG i DTA krive uzorka PMe II/1



Slika 5.105. TG i DTA krive uzorka PMe II/2

Termogrami uzorka PMe II/1 i PMe II/2 su veoma slični termogramima uzorka PMe I/1 i PMe I/2 dobijenim pri luženju polimetaličnog koncentrata natrijum-nitratom. Porast mase u temperaturnom intervalu 360-720°C je rezultat oksidacije neizluženih sulfida i veći je što je izluženje manje. Na temperaturama iznad 720°C dolazi do naglog gubitka mase, što je rezultat disocijacije sulfata olova, cinka, bakra i železa sa blago izraženim endotermnim pikovima.

Uočen endotermni pik na 118°C kao i veliki gubitak mase u intervalu 250-350°C na termogramu uzorka PMe II/2 ukazuje na prisustvo veće količine elementarnog

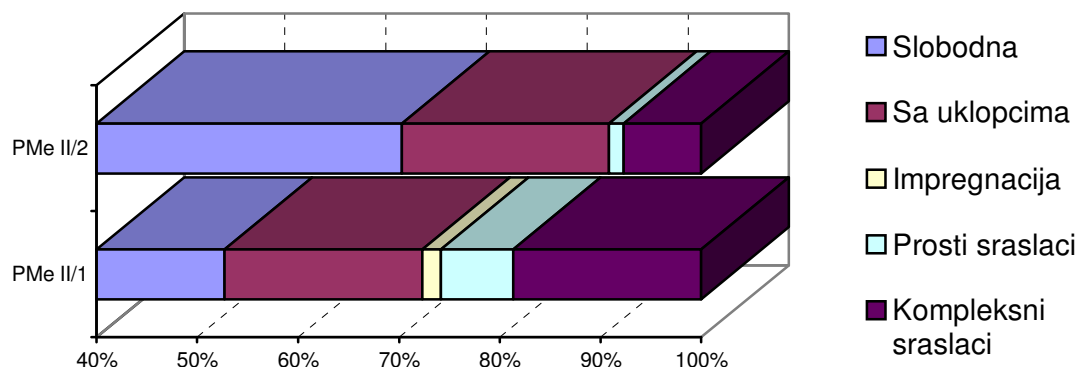
sumpora. Pri poređenju termograma uzoraka P_{Me} I/2 i P_{Me} I/3 sa termogramom uzorka P_{Me} II/2, uzimajući u obzir mase ostataka nakon luženja, primetna je veća količina elementarnog sumpora u talozima P_{Me} I/2 i P_{Me} I/3. Dakle, količina elementarnog sumpora u talogu P_{Me} II/2 je manja od sulfidnog sumpora koji je oksidisan tokom procesa luženja, te je stoga deo sulfidnog sumpora oksidisan do sulfata.

Ovakvi rezultati TG analize ostataka luženja polimetaličnog koncentrata natrijum-nitratom, odnosno vodonik-peroksidom potvrđuju jaču oksidacionu sposobnost vodonik peroksida.

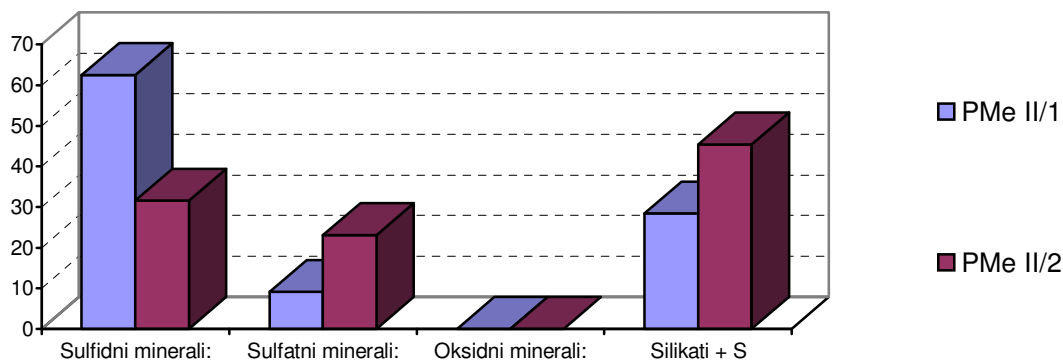
5.14.4. Optička mikroskopija

Mineraloška ispitivanja uzoraka P_{Me} II/1 i P_{Me} II/2 su obuhvatila kvantitativnu i kvalitativnu analizu na celim uzorcima. Korekcija kvantitativne analize rađena je pomoću hemijske analize na Cu, Zn, Pb i Fe.

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza utvrđen je sledeći mineralni sastav: pirotin, halkopirit, sfalerit, galenit, anglezit, elementarni sumpor i kvarc (jalovina). Sadržaj sulfidne mase u uzorku P_{Me} II/1 iznosi 62,5%, u kojoj se oko 52,8% sulfidnih zrna javlja kao slobodno (slika 5.106). Sadržaj sulfidne mase u uzorku P_{Me} II/2 iznosi 31,5%, u kojoj se oko 70,4% sulfidnih zrna javlja kao slobodno (slika 5.106). Na slici 5.107, prikazano je procentualno učešće sulfidnih, sulfatnih, oksidnih i jalovih minerala u sva tri ispitivana uzorka.



Slika 5.106. Strukturni sklop sulfidnih mineralnih zrna uzoraka P_{Me} II/1 i P_{Me} II/2 preračunat na 62,5 i 31,5% sulfidnih minerala



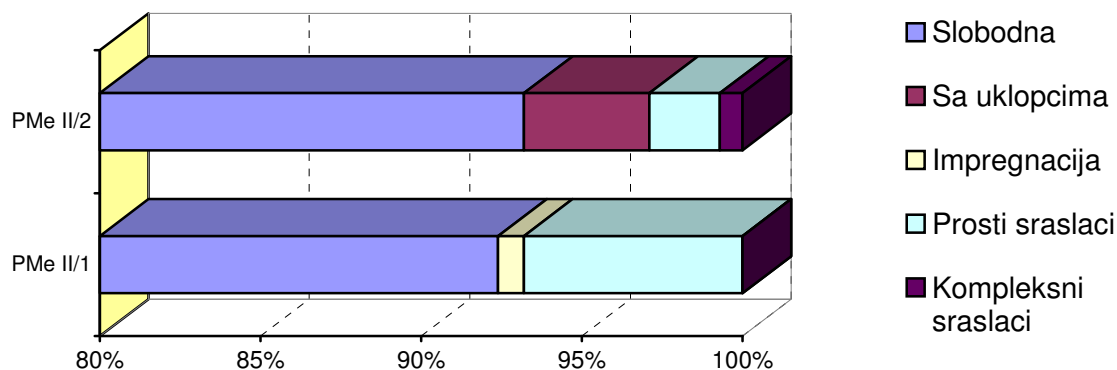
Slika 5.107. Sadržaj sulfidnih, sulfatnih, oksidnih i jalovih minerala u uzorcima P_{Me} II/1 i P_{Me} II/2

Tabela 5.49. Kvantitativni mineralni sastav uzorka PMe II/1 i PMe II/2 (u%)

Mineral	PMe I/1	PMe I/2
Broj ispitivanih zrna	556	478
Pirotin	15,76	7,33
Halkopirit	24,76	13,42
Sfalerit	10,77	3,25
Galenit	11,19	7,48
Markasit	n.u.	n.u.
Arsenopirit	n.u.	n.u.
Sulfoso	n.u.	n.u.
Kovelin	n.u.	n.u.
Bizmut	n.u.	n.u.
Tetraedrit	n.u.	n.u.
Anglezit	9,11	23,13
Limonit	n.u.	n.u.
Sumpor	4,24	15,65
Jalovina	24,17	29,74
Ukupno	100,00	100,00

Napomena: n.u. – Mineral nije utvrđen

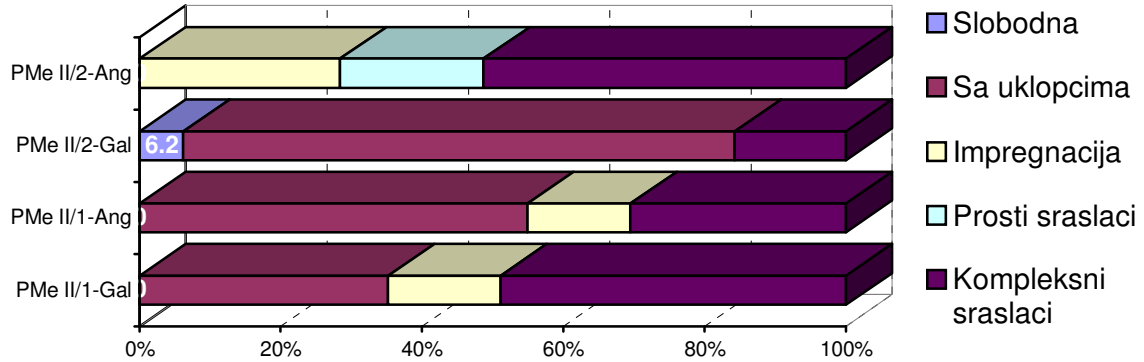
Od sulfidnih minerala bakra utvrđen je halkopirit kao jedini mineral u oba uzorka (PMe II/1 – 24,76%; PMe II/2 – 13,42%). Glavna karakteristika mineralnih zrna halkopirita je intezivna korozija njihovih ivica, sa pojavom sumpora duž njihovih oboda. U slobodnim zrnima javljaju se: PMe II/1 – 92,4% i PMe II/2 – 93,2%. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima ili u vidu složenih sraslaca. Detaljni prikaz halkopirita dat je u tabeli 5.49 i na slici 5.108.



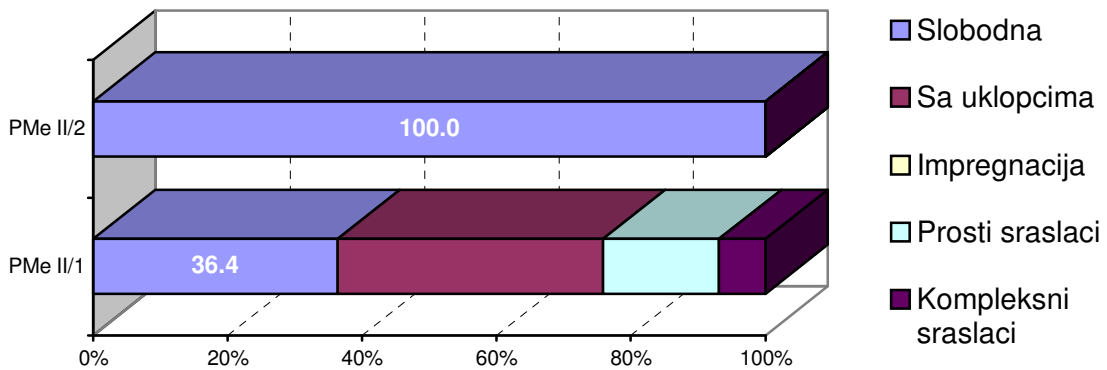
Slika 5.108. Sklop mineralnih zrna sa halkopiritom u uzorcima PMe II/1 i PMe II/2

Od sulfidnih minerala olova utvrđen je galenit (PMe II/1 – 11,19%, PMe II/2 – 7,48%). Od sulfatnih minerala olova utvrđen je anglezit (PbSO_4) (PMe II/1 – 9,11%, PMe II/2 – 23,13%). Ova dva minerala se redovno javljaju u zajedničkim agregatima, gde su centralni delovi ispunjeni sa galenitom, dok se anglezit javlja po obodu. Galenit se u slobodnim zrnima javlja vrlo malo, dok anglezit nije utvrđen u slobodnim zrnima. Ostala mineralna zrna sa galenitom i anglezitom najvećim delom su u vidu uklopaka, prostih i složenih sraslaca. Detaljni prikaz sadržaja i sklopa galenita i anglezita dat je u tabeli 5.49 i na slici 5.109.

Od sulfidnih minerala cinka utvrđen je sfalerit (PMe II/1 – 10,77%, PMe II/2 – 3,25%). Sfalerit se slobodnim zrnima javlja sa: PMe II/1 – 36,4%, PMe II/2 – 100,0%. Ostala mineralna zrna sa sfaleritom najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih i složenih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima. Detaljni prikaz sfalerita dat je u tabeli 5.49 i na slici 5.110.

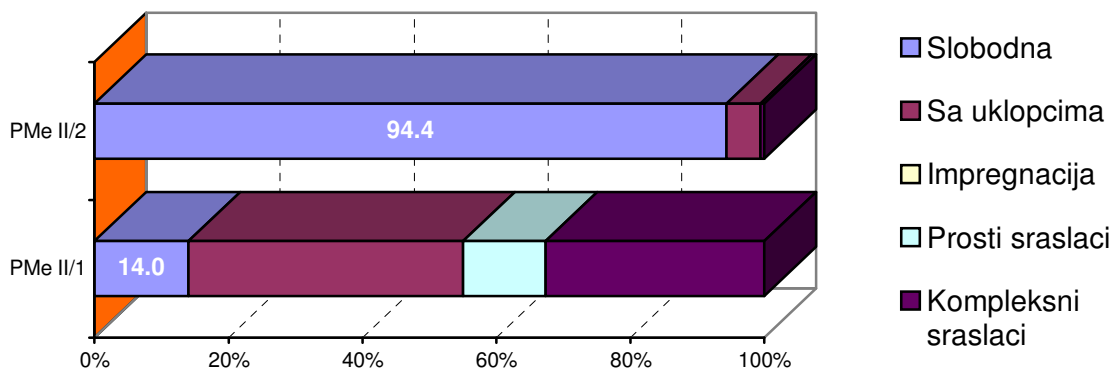


Slika 5.109. Sklop mineralnih zrna sa galenitom (Gal) i anglezitom (Ang) u uzorcima PMe II/1 i PMe II/2



Slika 5.110. Sklop mineralnih zrna sa sfaleritom u uzorcima PMe II/1 i PMe II/2

Od sulfidnih minerala železa utvrđen je pirotin (PMe II/1 – 15,76%, PMe II/2 – 7,33%). Pirotin se u slobodnim zrnima javlja sa: PMe II/1 – 80,3%, PMe II/2 – 6,0%. Ostala mineralna zrna sa pirotinom najvećim delom su sa uklopcima drugih minerala, kao i u vidu prostih i složenih sraslaca. Manji deo je u vidu impregnacija u drugim mineralima. Detaljni prikaz pirotina dat je u tabeli 5.49 i slici 5.111.



Slika 5.111. Sklop mineralnih zrna sa pirotinom u uzorcima PMe II/1 i PMe II/2

6. ZAKLJUČAK

Originalni naučni rezultati prikazani u ovoj disertaciji su vezani za oblast hidrometalurgije polimetalčnih sulfidnih mineralnih sirovina. Hidrometalurški postupci su po svojoj prirodi kompleksniji od drugih konvencionalnih metoda i omogućavaju potpunije korišćenje mineralnih sirovina. Njihova primena omogućava preradu siromašnih ruda i koncentrata koji su po sastavu veoma složeni.

Dosadašnji rezultati i naučna dostignuća u istraživanju procesa oksidacionog luženja sulfidnih ruda i koncentrata uglavnom se odnose na ispitivanja primene rastvora feri-sulfata, hlorovodonične kiseline i hlorida, sumporne kiseline i različitih oksidansa i azotne kiseline i nitrata na mogućnosti uspešne prerade ovakvih sirovina. Nakon detaljnog uvida u procesne mogućnosti prerade polimetalčnih ruda i koncentrata, za analizu mogućnosti primene odabran je postupak luženja sulfidnih koncentrata rastvorom sumporne kiseline u prisustvu oksidansa pri normalnom pritisku

Posebno vredi naglasiti, da primena postupka oksidacionog kiselog luženja polimetalčnih mineralnih sirovina na standardnom pritisku, uz valorizaciju bakra i cinka iz lužnih rastvora i olova iz čvrstih ostataka luženja dovodi do racionalnijeg i kompleksnijeg korišćenja prirodnih resursa. Preradom sulfidnih sirovina hidrometalurškim postupkom isključuje se stvaranje SO₂ gasa, što je značajno sa aspekta zaštite okoline.

Za ispitivanja su korišćena dva tipa polimetalčnog koncentrata iz flotacije "Rudnik". X-ray analizom uzoraka je utvrđeno da je u oba bakar vezan u halkopiritu, cink u sfaleritu, olovo u galenitu i železo u halkopiritu i pirotinu. Kvalitativna i kvantitativna mineraloška analiza je pokazala da halkopiritni koncentrat sadrži 76,8% halkopirita, 6,2% sfalerita, 2,7% galenita i 1,0% pirotina, a polimetalčni 25,6% halkopirita, 13,0% sfalerita, 14,6% galenita i 15,7% pirotina.

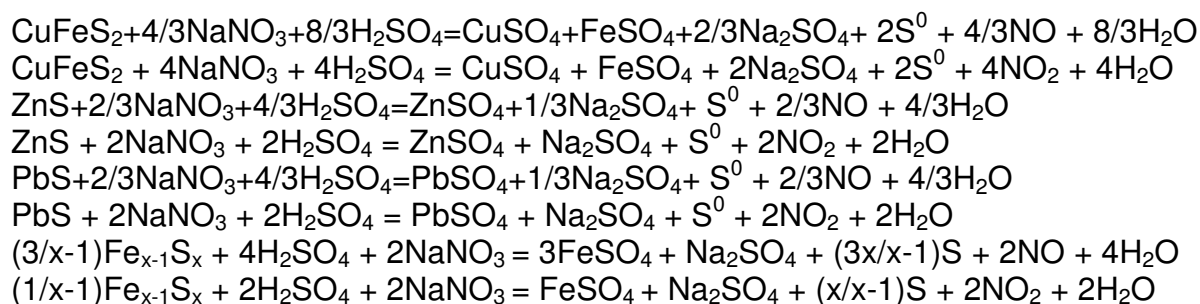
U halkopiritnom koncentratu 92% sulfidnih mineralnih zrna se javlja kao slobodno, a ostatak je u asocijaciji sa zrnima drugih minerala u vidu prostih sraslaca i uklopaka. Kompleksnije forme, kao što su impregnacije i složeni sraslaci, gotovo da i ne postoje. Halkopirit, kao daleko najzastupljeniji mineral u koncentratu, u slobodnim mineralnim zrnima se javlja sa oko 95,5% u klasi -37µm i 97% u klasi +50-75µm.

Kod polimetalčnog koncentrata, strukturni sklop sulfidnih mineralnih zrna je nesto drugačiji. Oko 61% sulfidnih mineralnih zrna se javlja kao slobodno, 17% kao prosti sraslaci, 12% u vidu uklopaka drugih minerala i 10% kao kompleksni sraslaci sa drugim mineralima. Od svih prisutnih minerala, halkopirit je najzastupljeniji u slobodnim mineralnim zrnima sa 88%, potom sfalerit sa 59%, pirotin sa 51%, dok se samo 25% zrna galenita javlja kao slobodno.

Na TG i DTA krivama halkopiritnog i polimetalčnog koncentrata uočljiv je porast mase u intervalu 400-730°C praćen većim brojem egzotermnih pikova koji su rezultat oksidacije prisutnih sulfida u sulfate i oksisulfate. Iznad 750°C dolazi do velikog gubitka mase usled disocijacije sulfata sa dva jasno izražena endotermna pika koji odgovaraju disocijaciji CuSO₄ i CuO·CuSO₄. Termogrami halkopiritnog koncentrata dobijeni pri različitim brzinama zagrevanja su poslužili za određivanje energije aktivacije reakcija koje se odvijaju tokom oksidacije halkopirita do 900°C metodama neizotemske kinetike.

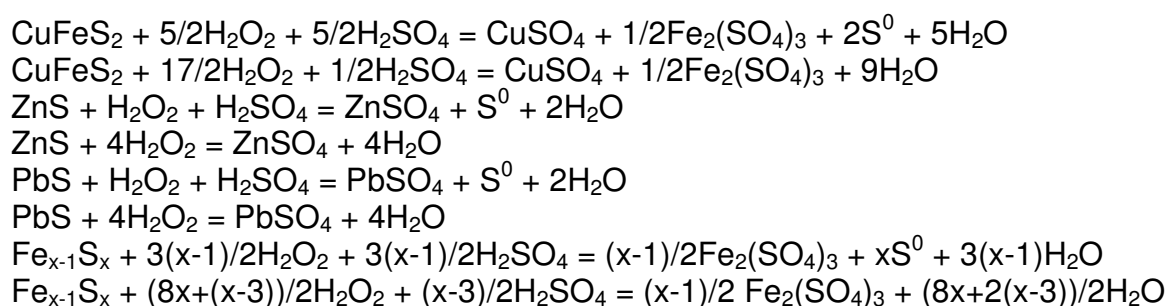
Polazeći od termodinamičke analize mogućih reakcija luženja halkopirita, sfalerita, galenita i pirofena u sistemima $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$, E-pH dijagrama stabilnosti pojedinačnih minerala i njihovih međusobnih uticaja u oksidaciono-kiselj sredini i uzimajući u obzir rezultate karakterizacije čvrstih ostataka nakon luženja, određene su hemijske reakcije luženja i to:

za sistem $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$



Najveći deo sulfidnog sumpora se tokom luženja natrijum-nitratom oksidiše do elementarnog oblika, a mali deo do sulfata. Odnos elementarnog i sulfatnog sumpora u produktima luženja nastalih oksidacijom sulfida kao i odnos NO i NO₂ u gasovitoj fazi zavise od koncentracije nitratnog jona. Na povišenim temperaturama Fe(II)-sulfat je stabilan u prisustvu nitratnog jona i ne oksidiše se do Fe(III)-sulfata.

za sistem $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$



Sulfidni sumpor se tokom luženja vodonik-peroksidom ravnopravno oksidiše do elementarnog i sulfatnog oblika. Železo se oksidiše do Fe(III)-sulfata, čija se uloga kao sredstva za luženje u poređenju sa vodonik-peroksidom može zanemariti. Prisustvo Fe(III)-sulfata smanjuje stabilnost vodonik-peroksida u rastvoru.

Ispitan je uticaj radnih parametara procesa na izluženje bakra iz halkopiritnog koncentrata u sistemima $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ i određeni su optimalni parametri procesa. Za sve ispitivane parametre prikazane su kinetičke krive promene stepena ekstrakcije bakra. Pri povećanju temperature luženja halkopiritnog koncentrata sa 70 na 90°C i vremenu luženja od 240 min, izluženje se poveća sa 39,9% na 75,5% pri luženju natrijum-nitratom, dok se pri luženju vodonik-peroksidom poveća sa 33,21% na 83,64% pri porastu temperature sa 25 na 40°C pri istom vremenu luženja. Porast koncentracije sumporne kiseline i oksidansa u rastvorima takođe utiče na porast izluženja bakra. Isti trend je uočen i pri luženju polimetaličnog koncentrata istim reagensima za luženje. Rezultati su saglasni sa rezultatima iz literature, ali su vrednosti izluženja značajno veće. Ova činjenica ne iznenađuje, jer je više autora u ranijim istraživanjima utvrdilo da se pri luženju istog minerala iz različitih ležišta pod

istim uslovima stepeni izluženja mogu razikovati i preko 50%, što je rezultat prirode nastanka ispitivanih minerala sa različitim ležišta.

Povećanje brzine mešanja pri luženju halkopiritnog koncentrata natrijum-nitratom od 100 do 450 min⁻¹, pak dovodi do pada izluženja bakra sa 83,8% na 60,2% pri luženju od 240 min. Optimalna brzina mešanja pri luženju vodonik-peroksidom je, takođe 100 min⁻¹ i njeno dalje povećanje dovodi do smanjenja izluženja. Ova je pojava objašnjena boljim kontaktom oksidansa i halkopirita pri manjim brzinama mešanja, odnosno lakšom adsorbicijom reaktanta na površini sumpora koji nastaje tokom procesa luženja i taloži se na površini mineralnih zrna. Maksimalno izluženje bakra pri luženju HPy koncentrata u sistemu H₂SO₄-NaNO₃-H₂O iznosi 75,5% pri temperaturi 90°C, vremenu 240 min, brzini mešanja 100 min⁻¹, 1,5M H₂SO₄, 0,6M NaNO₃ i krupnoći koncentrata 100% -37µm. Pri luženju u sistemu H₂SO₄-H₂O₂-H₂O izluženje je veće i iznosi 83,64% pri temperaturi 40°C, vremenu 240 min, brzini mešanja 100 min⁻¹, 1,5M H₂SO₄, 0,6M NaNO₃ i krupnoći koncentrata 100% -37µm. Dalji porast temperature dovodi do smanjenja izluženja zbog nestabilnosti vodonik-peroksida na višim temperaturama.

Iz dobijenih rezultata uočava se da je vodonik-peroksid efikasniji i da se njegovom primenom postižu nešto veća izluženja u poređenju sa natrijum-nitratom. Razog za to je što se pri luženju peroksidom stvara manja količina elementarnog sumpora, jer se deo oksidiše do sulfata, pa je samim tim i debljina sloja sumpora koji se taloži po površini mineralnih zrna manja u slučaju luženja vodonik-peroksidom.

X-ray analizom praha čvrstih ostataka luženja halkopiritnog koncentrata rastvorima H₂SO₄-NaNO₃-H₂O i H₂SO₄-H₂O₂-H₂O utvrđen je halkopirit i elementarni sumpor. TG-DTA analiza i kvalitativna i kvantitativna mikrostrukturalna analiza su pokazale da je sadržaj elementarnog sumpora u čvrstim ostacima luženja veći kod luženja sa natrijum-nitratom, uz istovremeno veću masu taloga pri istim stepenima izluženja. Utvrđeno je i prisustvo male količine anglezita koji nastaje luženjem galenita i taloži se na njemu.

Veoma je važno naglasiti da se u svim ostacima luženja halkopiritnog koncentrata preko 94 % sulfidnih mineralnih zrna javlja kao slobodno, dok se preko 97% halkopiritnih mineralnih zrna javlja kao slobodno, sa izuzetno korodovanom površinom. Dakle, strukturni sklop mineralnih zrna je povoljan i ne može biti razlog smanjenja brzine luženja u kasnijoj fazi. SEM-EDX analiza hemijskog sastava površine mineralnih zrna pokazuje potpunu prekrivenost neizluženih mineralnih zrna kompaktnim slojem elementarnog sumpora pri većim izluženjima.

Za kinetičku obradu eksperimentalnih rezultata luženja bakra iz halkopiritnog koncentrata u sistemu H₂SO₄-NaNO₃-H₂O korišćena je metoda Sharpa i "metoda jednakog stepena reagovanja". Primenom metode Sharpa utvrđeno je da kinetička jednačina Kazeeva-Erofeeva $-\ln(1-\alpha)=kt^n$ najbolje linearizuje eksperimentalne rezultate, što ukazuje na mešovitu kontrolu procesa. Primenom Arrhenius-ove jednačine određena je energija aktivacije i iznosi 83 kJ/mol. Vrednosti kinetičkog parametra n bliske jedinici pri temperaturama 70-80°C i izluženjima manjim od 60% i energija aktivacije od 83 kJ/mol ukazuju da brzina reakcije na graničnoj površini određuje brzinu procesa. Sa porastom temperature i stepena izluženja, dolazi do promene reakcionog mehanizma iz kinetičkog u difuzioni, što potvrđuju vrednosti parametra n bliske 0,5. Brzina odvijanja reakcije je tada limitirana difuzijom reaktanata kroz sloj elementarnog sumpora. Prelaz je postepen i brzina reakcije je tada dvojakom kontrolisana.

Primenom "metode jednakog stepena reagovanja" je utvrđeno da sa porastom stepena reagovanja dolazi do smanjenja energije aktivacije procesa, što potvrđuje da on postaje difuziono kontrolisan u završnoj fazi luženja.

Primenom metode Sharpa na eksperimentalne rezultate luženja bakra iz halkopiritnog koncentrata u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ utvrđeno je da kinetička jednačina $\alpha^2=kt$ najbolje linearizuje eksperimentalne rezultate i koristi se za difuziono kontrolisane procese. Određena je energija aktivacije i iznosi 80kJ/mol. Visoka vrednost E_a ne mora ukazivati na kinetičku kontrolu procesa, obzirom da transportno kontrolisane reakcije mogu imati veoma visoku pseudoaktivacionu energiju. Činjenica da u temperaturnom opsegu 25-45°C eksperimentalne krive imaju eksponencijalni oblik i da ih najbolje linearizuje jednačina $\alpha^2=k \cdot t$, ukazuje da difuzija reaktanata kroz sloj kompaktnog elementarnog sumpora limitira brzinu procesa. Proces bi mogao biti hemijski kontrolisan samo u početnom stadijumu luženja pri kratkim vremenima i niskim izluženjima.

Ispitivanje uticaja temperature i vremena luženja polimetaličnog koncentrata na izluženje bakra, cinka i železa, poslužilo je za analizu uticaja sastava polimetaličnih sirovina na luženje bakra pri istim uslovima i ocenu stabilnosti sulfidnih minerala prisutnih u koncentratu. Izluženja bakra pri luženju polimetaličnog koncentrata su za oko 20% viša od izluženja bakra iz halkopiritnog koncentrata pri istim uslovima. Tako, pri luženju polimetaličnog koncentrata u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ na 90°C izluži se 92,6% bakra za 240 min, što je za 17% više od izluženja bakra iz halkopiritnog koncentrata pri istim uslovima. Pri luženju polimetaličnog koncentrata u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ na 40°C izluži se 96,8% bakra za 240 min, što je za 14% više od izluženja bakra iz halkopiritnog koncentrata pri istim uslovima.

Od sulfidnih minerala u ispitivanim uslovima najstabilniji je halkopirit, potom pirotin, dok je sfalerit najmnje stabilan i najlakše se luži. Pri luženju natrijum-nitratom na 90°C izluženo je 92,6% Cu, 99,7% Zn i 93,5% Fe nakon 240 min luženja, a pri luženju vodonik-peroksidom na 40°C izluženo je 96,8% Cu, 99,8% Zn i 97,0% Fe pri istom vremenu luženja. Stabilnost galenita nije precizno određena jer olovo ostaje u talogu kao galenit+anglezit, mada je, prema rezultatima kvantitativne mikrostrukturne analize, po stabilnosti između halkopirita i sfalerita.

X-ray analizom praha čvrstih ostataka luženja polimetaličnog koncentrata pastvorima $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ utvrđeni su neizluženi sulfidni minerali, anglezit i elementarni sumpor nastali tokim procesa. Dva su razloga boljeg luženja polimetaličnog od halkopiritnog koncentrata. Prvi je taj što prisustvo primesa smanjuje stabilnost osnovnih minerala i deluje katalitički pri njihovom rastvaranju. Tako, prisustvo veće količine sulfida olova, cinka i železa smanjuje stabilnost halkopirita, kao što i stabilnost sfalerita zavisi od sadržaja železa. Drugi razlog je stvaranje velike količine anglezita zajedno sa elementarnim sumporom u produktima luženja. Anglezit na taj način smanjuje kompaktnost sumpora i olakšava difuziju u završnici procesa.

Kvantitativna i kvalitativna analiza čvrstih ostataka luženja polimetaličnog koncentrata koji odgovaraju visokim izluženjima je pokazala da su halkopirit, sfalerit i pirotin u talozima prisutni najvećim delom u vidu samostalnih mineralnih zrna. Galenit i anglezit se redovno javljaju u zajedničkim agregatima, gde su centralni delovi ispunjeni galenitom, dok se anglezit javlja po obodu. Galenit se u slobodnim zrnima javlja u tragu, dok anglezit nije utvrđen u slobodnim zrnima.

LITERATURA

1. N.Štrbac, D.Živković, Ž.Živković, I.Mihailović, Sulfidi – termijska, termodinamička i kinetička analiza, Tehnički fakultet Bor, (2005) 239.
2. www.wildaboutrocks.com/category3_1.htm
3. G. V. Samsonov, S. V. Drozdova, Sulfidi, Metalurgija, Moskva, 1972.
4. M. Spasić, D. Vučurović, Metalurgija obojenih metala, II deo, TMF, Beograd, 1962.
5. F.Tučan, Specijalna minerologija, Zagrab, 1957.
6. B.J.Wuensch, Determination relationships and classification of sulfide mineral structures. In: Sulfide mineralogy of America short course notes, Vol. 1 Ed. P.H.Ribbe, P.P. W1-W20. USA, Washington.
7. W. Ross, Geochemistry, Econ. Geol. 52 (1956) 755-774.
8. A.S. Poverenh, Kristalohemičeskaja klasifikacija mineralnih vidov, Naukova dumka, Kiev, 1966.
9. V. Canić, Osnovi opšte i neorganske hemije, Naučna knjiga, Beograd, 1971.
10. S. Janjić, P. Ristić, Mineralogija, Naučna knjiga, Beograd, 1995, 217.
11. V. Kostić, Lj. Kostić, Hemijsko-tehnološki leksikon, Rad, Beograd, 1987.
12. D. Vučurović i dr., Autogeni procesi topljenja bakarnih koncentrata, XXXI Oktobarsko savetovanje rudara i metalurga, Bor, 1999.
13. www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/copper/copper_t20.html
14. www.bhpbilliton.com
15. P.Hagenmuller, F.C. Chopin, Soc. Chim. France, 255 (1962) 2269.
16. T. Masayuki, J. Electrochem. Soc. Japan (engl Ed.), 36 (1968) 95.
17. E.N. Eliseev, Mineral, sb. Lvovskogo un – ta, 18, 4 (1964) 385.
18. <http://webmineral.com/X-Ray.shtml>
19. Lj. Barić, F. Trubelja, Minerali Bosne i Hercegovine, Svjetlost, Sarajevo, 1984.
20. D.Vaughan, J.Creig, Mineral chemistry of metal sulfidas, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
21. <http://mineral.galleries.com/minerals/sulfides/domeykit/domeykit.htm>
22. <http://mineral.galleries.com/minerals/sulfides/digenite/digenite.htm>
23. www.encyclopedia/c/co/copper_sulfide.html
24. N. Radošević i dr. Hemijsko tehnološki priručnik, Knjiga 1: Hemijski i fizički podaci i veličine, IRO Rad, Beograd, 1987.
25. O. Kubaschewski, in: "Phase Diagrams of Binary Iron Alloys", H. Okamoto (ed.), Materials Information Soc., Materials Park, Ohio (1993).
26. <http://www.webmineral.com/data/Pyrite.shtml>
27. Ž. Živković, N. Milosavljević, Metalurgija, 28, 1 (1989) 11-16.
28. <http://www.webmineral.com/data/Marcasite.shtml>
29. A.A. Godovikov, Mineralogija, Moskva, 1983.
30. <http://www.webmineral.com/data/Pyrrhotite.shtml>
31. A.V. Vanjukov, V.N.Bryek, IVUZ Cvetnaja metalurgija, 1 (1973) 18.
32. <http://www.webmineral.com/data/Troilite.shtml>
33. R.C. Sharma, Y.A. Chang, in: "Binary Alloy Phase Diagrams", Second Edition, Vol. 3, T.B. Massalski (editor-in-chief), Materials Information Soc., Materials Park, Ohio (1990).

34. A.S. Radtke, F.W. Dickson, *Am. Mineral.* 60 (1975) 559.
35. G.H. Moh, *Chem. Erde* 34 (1975) 1-61.
36. S.D. Scott, H.L. Barnes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 36 (1972) 1275-1295.
37. K.V. Šalimova, N.K. Morozova, *Kristalografija* 10 (1965) 471-472.
38. R.G. Burns, D.J. Vaughan, *Am. Mineral.* 55 (1970) 1576-1586.
39. M. Ilić, *Specijalna minerologija*, Beograd, 1963.
40. T. N. Komarova i dr. *Izv.fiz.-him. N.-i.in-ta pri Irkutskom un-te*, 1966.t.7,s.23.
41. M. Hensen, K. Anderko, *Struktura dvoinih splavov*, t.2. Metalurgizdat, 1962.
42. V. Sb. «Rost. Kristalov». *Izd-vo»Nauka»*, 1964 t.4.
43. G.V. Samsonov, S.V. Drozdova, *Sulfidi*, Moskva, Metalurgija, 1972.
44. G.N. Šivrin, *Metalurgija svinca i cinka*, Metalurgija, Moskva, 1982.
45. Y.A. Chang, J.P. Neumann and U.V. Choudary, *Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Copper-Sulfur-Metal Systems*, INCRA Monograph VII, The International Copper Research Association, 1979, 58-88.
46. R.A. Yund and G. Kullerud, *Thermal Stability of Assemblages in the Cu-Fe-S System*, *J. Petrol.*, 7, 3 (1966) 454-488.
47. J.R. Craig and S.D. Scott, *Sulfide Phase Equilibria*, in *Sulfide Mineralogy: Short Course Notes*, P.H. Ribbe, Ed., *Mineral. Soc. Amer.*, Washington, DC, 1, 5 (1974) CS-1-CS-109.
48. W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings, and Structures of Metals and Alloys*, Vol.2, Oxford, : Pergamon Press (1967).
49. A. Sugaki, H. Shima, A. Kitakaze and T. Mizota, *Hydrothermal Synthesis of Nukundamite and its Cristal Structure*, *Amer. Mineral.*, 66, 3-4 (1981) 398-402.
50. V. Raghavan, *Cu-Fe-S (Copper-Iron-Sulfur)*, Section II: *Phase Diagram Evaluations*, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25, 5 (2004) 450-454.
51. D. Valigham, J. Creig, *Mineral chemistry of metal sulfides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
52. <http://webmineral.com/data/Chalcopyrite.shtml>
53. <http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=224>
54. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija – II dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
55. N. Pacović, *Hidrometalurgija*, Štampa, radio i film, Bor, 1980.
56. A.N. Zelikman, G.M. Vodman, L.V. Belyevska, *Theory of Hydrometallurgical Processes*, Metallurgii, Moscow, 1983.
57. J.D. Sullivan, *Chemical and phisical features of copper leaching*, *Trans. AIME*, 106 (1933) 515-547.
58. M.E. Wadsworth, *Advances in the leaching of Sulphides Minerals*, *Minerals Sci. Engn.*, 4, 4 (1972) 36-47.
59. P.B. Munoz, J.D. Miller, M.E. Wadsworth, *Reaction mechanism for the acid ferric leaching of chalcopyrite*, *Metallurgical Transactions B*, 10B (1979) 149-158.
60. H. Majima, Y. Awakura, T. Hirato, T. Tanaka, *Leaching of chalcopyrite in ferric sulphate solutions*, *Can. Metall. Q.*, 24 (1985) 283-291.
61. K. Tkačova, P. Balaž, *Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron(III)sulphate*, *Hydrometallurgy*, 21 (1988) 103-112.
62. J.E. Dutrizac, *Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite*, *Can. Metall. Q.*, 28 (1989) 337-344.
63. J.E. Dutrizac, *The dissolution of chalcopyrite in ferric sulphate and ferric chloride media*, *Metallurgical Transactions B*, *Process Metallurgy* 12B (1981) 371-378.
64. R.Y. Wan, J.D. Miller, G. Simkovich, *Enhanced ferric sulphate leaching of copper from CuFeS₂ and C particulate aggregates*. In: L.F. Haughton (Ed.), *Mintek50 –*

- International Conference on Mineral Science and Technology, The Council for Mineral Technology, Randburg, South Africa (1984) 575-588.
65. D. Buttinelli, R. Lavecchia, F. Pochetti, A. Geveci, N. Guresin, Y. Topkaya, Leaching by ferric sulphate of raw and concentrated copper-zinc complex sulphide ores, *Int. J. Miner. Process.*, 36 (1992) 245-257.
 66. H.G. Linge, A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration, *Hydrometallurgy*, 2 (1976) 51-64.
 67. F. Arslan, G. Bulut, M.O. Kangal, K.T. Perek, A. Gul, S. Gurmen, Studies on leaching of massive rich copper ore in acidic ferric sulfate solutions, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33 (2004) 6-14.
 68. P. Balaž, D. Kupka, Z. Bastl, M. Achimovičova, Combined chemical and bacterial leaching of ultrafine ground chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, 42 (1996) 237-244.
 69. S.N. Groudev, Participation of *Thiobacillus thiooxidans* in the leaching of metals from sulphur minerals, *Resc. Assoc. Miner. Sarda* 87 (1983) 5-19.
 70. N. Hiroyoshi, M. Hirota, T. Hirajima, M. Tsunekawa, A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching, *Hydrometallurgy*, 47 (1997) 37-45.
 71. N. Hiroyoshi, H. Miki, T. Hirajima, M. Tsunekawa, Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions, *Hydrometallurgy*, 60 (2001) 185-197.
 72. R. Kammel, F. Pawlek, M. Simon, L. Xi-Ming, Oxidizing leaching of sphalerite under atmospheric pressure, *Metall* 41 (1987) 158-161.
 73. I. Palencia Perez, J.E. Dutrizac, The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media, *Hydrometallurgy*, 26 (1991) 211-232.
 74. C.Y. Cheng, C.J. Clarkson, E.V. Manlapig, The leaching of zinc sulphide concentrate in sulphate-chloride solutions with ferric ions, *The AusIMM Proceedings* 2 (1994) 57-62.
 75. H. Markus, S. Fugleberg, D. Valtakari, T. Salmi, D.Y. Murzin, M. Lahtinen, Kinetic modelling of a solid-liquid reaction: reduction of ferric iron to ferrous iron with zinc sulphide, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 919-930.
 76. A. Akcil, H. Ciftci, Metals recovery from multimetal sulphide concentrates ($\text{CuFeS}_2\text{-PbS-ZnS}$): combination of thermal process and pressure leaching, *Int. J. Miner. Process.* 71 (2003) 233-246.
 77. J.E. Dutrizac, R.J.C. MacDonald, Ferric ion as a leaching medium, *Min. Sci. Engng.*, 6 (1974) 59.
 78. F. Habashi, *Chalcopyrite, its chemistry and metallurgy*, McGraw-Hill Inc., (1978) 142.
 79. H. Majima, Y. Awakura, T. Hirato, T. Tanaka, The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions, *Can. Metallurg. Q.*, 24, 4 (1985) 283-291.
 80. T. Havlik, M. Škrobán, P. Balaž, R. Kammel, Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride, *Int. J. Miner. Process.*, 43 (1995) 61-72.
 81. E. Dutrizac, Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, 23 (1990) 153-176.
 82. C. Klauber, A. Parker, W. Van Bronswijk, H. Watling, Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy, *Int. J. Miner. Process.*, 62 (2001) 65-94.
 83. Y.L. Mikhlin, Y.V. Tomashevich, I. P. Asanov, A.V. Okotrub, V.A. Varnek, D.V. Vyalikh, Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite reacted in acidic solutions, *Applied Surface Science* 225 (2004) 395-409.

84. Z.Y. Lu, M.I. Jeffrey, F. Lawson, The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions, *Hydrometallurgy*, 56 (2000) 189-202.
85. E.N. Zevgolis, S.R.B. Cooke, Electrochemical properties of the semiconductor mineral chalcopyrite. In: *Proc. 4th Int. Miner. Process. Cong.*, (1975) 54-66.
86. J.E. Dutrizac, Ferric ion leaching of chalcopyrites from different localities, *Metallurgical Transactions B*, 13B (1982) 303-309.
87. Ammou-chokroom, M., Canbazoglu, M., Steinmetz, D., Oxidation menagee de la chalcopyrite en solution acide, analyse cinetique des reactions: II. Models diffusionels. *Buletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie* 100, (1977b), 161-177.
88. J.E. Dutrizac, The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media, *Metallurgical Transactions B*, 9B (1978) 431-438.
89. T. Hirato, M. Kinoshita, Y. Awakura, The leaching of chalcopyrite with ferric chloride, *Metallurgical Transactions B*, 17B (1986) 19-28.
90. P.C. Rath, R.K. Paramguru, P.K. Jena, Kinetics of dissolution of sulphide minerals in ferric chloride solution: 1. Disolution of galena, sphalerite and chalcopyrite, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy)* (1988) C150-C158.
91. N.N. Saxena, N.R. Mandre, Mixes control of copper dissolution for copper ore using ferric chloride, *Hydrometallurgy*, 28 (1992) 111-117.
92. T. Havlik, R. Kammel, Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and carbon tetrachloride addition, *Minerals Engineering*, 8, 10 (1995) 1125-1134.
93. D. Maurice, J.A. Hawk, Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, 49 (1998) 103-123.
94. D. Maurice, J.A. Hawk, Simultaneous autogenous milling and ferric chloride leaching of chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, 51 (1999) 371-377.
95. D. Buttinelli, A. Geveci, C. Lupi, F. Pochetti, L. Stoppa, Y. Topkaya, Ferric chloride versus cupric chloride leaching of copper-zinc complex sulphide ores, *Hydrometallurgy, Fundamentals, Technology and Innovations*, Hiskey and Warren Ed., AIME (1993) 971.
96. F. Habashi, A textbook of hydrometallurgy, *Metallurgie extractive Quebec*, Quebec (1993).
97. J.P. Wilson, W.W. Fisher, Cupric chloride leaching of chalcopyrite, *Journal of metals* 33, 2 (1981) 52-57.
98. M. Lundstrom, J. Aromaa, O. Forsen, O. Hyvarinen, M.H. Barker, Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution, *Hydrometallurgy*, 77 (2005) 89-95.
99. R. Winand, Chloride hydrometallurgy, *Hydrometallurgy* 27 (1991) 285-316.
100. M. Skrobjan, T. Havlik, M. Ukasik, Effect of NaCl concentration and particle size on chalcopyrite leaching in cupric chloride solution, *Hydrometallurgy* 77 (2005) 109-114.
101. D. Ikiz, M. Gulfen, A.O. Aydin, Dissolution kinetics of primary chalcopyrite ore in hypochlorite solution, *Minerals Engineering* 19 (2006) 972-974.
102. N.B. Devi, M. Madhuchhanda, K. Srinivasa Rao, P.C. Rath, R.K. Paramguru, Oxidation of chalcopyrite in the presence of manganese dioxide in hydrochloric acid medium, *Hydrometallurgy* 57 (2000) 57-76.
103. N.B. Devi, M. Madhuchhanda, P.C. Rath, K. Srinivasa Rao, R.K. Paramguru, Simultaneous leaching of a deep-sea manganese nodule and chalcopyrite in hydrochloric acid, *Metallurgical and Materials Transactions*, 32B (2001) 777-784.
104. T. Havlik, M. Laubertova, A. Miskufova, J. Kondas, F. Vranka, Extraction of copper, zinc, nickel and cobalt in acid oxidative leaching of chalcopyrite at the

- presence of deep-sea manganese nodules as oxidant, *Hydrometallurgy* 77 (2005) 51-59.
105. S. Harmer, J.E. Thomas, D. Fornasiero, A.R. Gerson, The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 4392-4402.
 106. S. Aydogan, A. Aras, M. Canbazoglu, Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching, *Chemical Engineering Journal* 114 (2005) 67-72.
 107. H. Hu, Q. Chen, Z. Yin, P. Zhang, L. Ye, Effect of aging conditions on the leaching of mechanically activated pyrite and sphalerite, *Metallurgical and Materials Transactions* 34B (2003) 639-645.
 108. M. Pritzker, Model for the ferric chloride leaching of galena, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29B (1998) 953-960.
 109. J.E. Dutrizac, The leaching of sulphide minerals in chloride media, *Hydrometallurgy* 29 (1992) 1-45.
 110. K. Tkačova, P. Balaž, B. Mišura, V.E. Vigdergauz, V.A. Chanturiya, Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate, *Hydrometallurgy* 33 (1993) 291-300.
 111. D. Maurice, J.A. Hawk, Ferric chloride leaching of a mechanically activated pentlandite-chalcopyrite concentrate, *Hydrometallurgy* 52 (1999) 289-312.
 112. E. Godočikova, P. Balaž, E. Boldižarova, Structural and temperature sensitivity of the chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulphide, *Hydrometallurgy* 65 (2002) 83-93.
 113. M. Tchoumou, M. Roynette, Leaching of complex sulphide concentrate in acidic cupric chloride solutions, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17, 2 (2007) 423-428.
 114. S. Guy, C.P. Broadbent, G.J. Lawson, Cupric chloride leaching of a complex copper/zinc/lead ore, *Hydrometallurgy* 10 (1983) 243-255.
 115. R. Le Houillier, E. Ghali, Contribution to the study of the leaching of chalcopyrite, *Hydrometallurgy* 9 (1982) 169-194.
 116. D. Sinadinović, Ž. Kamberović, The procession of polymetallic sulphide ore containing precious metals by oxidation leaching in an autoclave under oxygen pressure, 3rd Conference metallurgy 2000, Macedonia (2000) 149-154.
 117. Ž. Kamberović, D. Sinadinović, M. Sokić, M. Korać, Hydrometallurgical processing of refractory and polymetallic copper ores, 5th Congress of the society of metallurgists of Macedonia with international participation, CD-Book of Proceedings, invited lecture, Macedonia (2008) IL-02-E.
 118. Ž. Kamberović, M. Sokić, M. Korać, On the physicochemical problems of aqueous oxidation of polymetallic gold bearing sulphide ore in an autoclave, *Physicochemical problems of mineral processing*, 37 (2003) 107-114.
 119. R.G. McDonald, D.M. Muir, Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products, *Hydrometallurgy* 86 (2007) 191-205.
 120. A. Akcil, H. Ciftci, Metals recovery from multimetal sulphide concentrates (CuFeS₂-PbS-ZnS): combination of thermal process and pressure leaching, *International Journal of Mineral Processing* 71, 1-4, (2003) 233-246.
 121. J.A. Brown and V.G. Papangelakis, Interfacial studies of liquid sulphur during aqueous pressure oxidation of nickel sulphide, *Minerals Engineering*, 18, 15 (2005) 1378-1385.
 122. D. Dreisinger, Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper, *Hydrometallurgy*, 83 (2006), 10-20.

123. R.P. Hackl, D.B. Dreisinger, E. Peters, J.A. King, Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media, *Hydrometallurgy* 39 (1995) 25-48.
124. M.H. Stanczuk, C. Rampacek, Oxidation leaching of copper sulfides in acidic pulps at elevated temperatures and pressures, U.S. Bureau of Mines Report of Investigations 6193 (1963) 15.
125. J.A. King, D.B. Dreisinger, D.A. Knight, The total pressure oxidation of copper concentrates, In: R.G.Reddy and R.N. Weizenbach (Ed.), *Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Vol. 1: Fundamental Aspects*. The Minerals, Metals and Materials Society of AIME, Warrendale, PA, USA (1993) 735-756.
126. R.S.McMillan, D.J. Mackinnon, J.E. Dutrizac, Anodic dissolution of n-type and p-type chalcopyrite, *J. Appl. Electrochem.* 12, 6 (1982) 743-757.
127. A.R. Burkin, *The chemistry of hydrometallurgical processes*, E.&F.N. Spon LTD, London (1996).
128. F. Habashi, *Extractive Metallurgy, Vol.2: Hydrometallurgy*, Gordon and Branch, New York (1970).
129. T.J.Harvey, W.T.Yen, The influence of chalcopyrite, galena and pyrite on the selective extraction of zinc from base metal sulphide concentrates, *Minerals Engineering* 11, 1 (1998) 1-21.
130. A. Akcil, A preliminary research on acid pressure leaching of pyritic copper ore in Kure Copper Mine, Turkey, *Minerals Engineering*, 15 (2002) 1193-1197.
131. R. Vračar, L. Šaljić, M. Sokić, V. Matković, S. Radosavljević, Chemical-technological processing the complex barite-sulphide ore, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 32, 6 (2003) 289-295.
132. Ž. Kamberović, Ispitivanje uslova za oslobađanje zlata iz sulfidnih ruda postupkom oksidacije u autoklavu, *Doktorska disertacija*, TMF Beograd, (2002) 143.
133. D. Sinadinović, R. Vračar, Ž. Kamberović, On the aqueous oxidation of polymetallic Cu-Zn-Pb gold bearing sulphide ore in an autoclave, *CIM Bulletin*, 96, 1051 (2001) 123-128.
134. Ž.D.Živković, N. Mitevska, V. Savović, Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process, *Thermochimica Acta*, 282-283 (1996) 121-130.
135. M. Çopur, C. Özmetin, E. Özmetin and M. M. Kocakerim Optimization study of the leaching of roasted zinc sulphide concentrate with sulphuric acid solutions, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 8 (2004) 1007-1014.
136. E. Jackson, *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*. John Wiley and Sons, New York (1986) 51-56.
137. R. Shantz, T. M. Morris, Dichromate process demonstrated for leaching of copper sulphide concentrates, *Eng. Min. J.* 175 (1974) 71-72.
138. L.E.Murr, J.B.Hiskey, Kinetic effects of particle-size and crystal dislocation density on the dichromate leaching of chalcopyrite, *Met. Trans. B* 12B (1981) 255-267.
139. M.M.Antonijević, Z.Janković, M.Dimitrijević, Investigation of the kinetics of chalcopyrite oxidation by potassium dichromate, *Hydrometallurgy* 35 (1994) 187-201.
140. S.Aydogan, G.Ucar, M.Canbazoglu, Dissolution kinetics of chalcopyrite in acidic potassium dichromate solution, *Hydrometallurgy* 81 (2006) 45-51.
141. M.C.Ruiz, R.Padilla, Copper removal from molybdenite concentrate by sodium dichromate leaching, *Hydrometallurgy* 48 (1998) 313-325.
142. M. Antonijević, Investigation of chalcopyrite oxidation by sodium dichromate in perchloric acid, *J. Serb. Chem. Soc.* 60, 3 (1995) 233-240.

143. J.B Hiskey, Kinetics of uranium dioxide dissolution in ammonium carbonate, *Trans. Ins. Min. Metall.* 88 (1980) C145-C152.
144. H.G. Vazarlis, Hydrochloric acid–hydrogen peroxide leaching and metal recovery from a Greek zinc–lead bulk concentrate, *Hydrometallurgy* 19 (1987) 243.
145. G. Deschenes, E. Ghali, Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea, *Hydrometallurgy*, 20 (1988) 179-220.
146. M.M. Antonijević, Z.D.Janković, M.D.Dimitrijević, Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy* 71 (2004) 329-334.
147. M. Misra, M.C.Fuerstenau, Chalcopyrite leaching at moderate temperature and ambient pressure in the presence of nanosize silica, *Minerals Engineering*, 18 (2005) 293-297.
148. V.Mahajan, M.Misra, K.Zhong, M.C.Fuerstenau, Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide-glycol system, *Minerals Engineering* 20, (2007) 670-674.
149. P.Balaž, I.Ebert, *Hydrometallurgy* 27 (1991) 141.
150. M.Dimitrijević, M.M. Antonijević, Z.Janković, Kinetics of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid, *Hydrometallurgy* 42 (1996) 377-386.
151. M.M. Antonijević, M.Dimitrijević, Z.Janković, Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy* 46 (1997) 71-83.
152. M.Dimitrijević, M.M. Antonijević, V.Dimitrijević, Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions, *Minerals Engineering* 12, 2 (1999) 165-174.
153. N.N.Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford (1984) 736-745.
154. F.Habashi, Nitric acid in the hydrometallurgy of sulfides, *EPD Congress*, Edited by B.Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society (1999).
155. G.Bjorling, G.A.Kolta, Oxidizing leach of sulphide concentrates and other materials catalyzed by nitric acid, *VII Int. Mineral Processing Congress*, Part III, Gordon and Breach Sci Publ., New York, N.Y. (1964) 127-138.
156. F. Habashi, Treatment of a Low-Grade Nickel Copper Sulfide Concentrate by Nitric Acid, *Trans. Soc. Min. Eng., AIME* 254 (1973) 228-230.
157. G.Van Weert, K.J.Fair, J.C.Schneider, The NITROX process for treating gold bearing arsenopyrites, Presented at 116th Annu. TMS/AIME Meet., Denver, Colo., Feb. 23-26 (1986).
158. D.J.Droppert, Y.Shang, The leaching behaviour of nickeliferous pyrrhotite concentrate in hot nitric acid, *Hydrometallurgy* 39 (1995) 169-182.
159. J.A.Dirksen and T.A.Ring, Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particles size distributions and morphology, *Chemical Engineering Science*, 46 (1991) 2389-2427.
160. J.B.Ackerman, The Sunshine Mining Company's Silver Refinery, 219-235 in *Proc. Fourth Western Regional Conf. Precious Metals and the Environment*, AIME (1990).
161. J.D.Prater, P.B. Queneau, T.J.Hudson, Nitric acid route to processing copper concentrates, *AIME Trans.*, 254 (1973) 117-122.
162. G. Bjorling, I.Faltdt, E.Lindgren, I.Toromanov, A nitric acid route in combination with solvent extraction for hydrometallurgical treatment of chalcopyrite. In: T.C.Yannopoulos and T.C.Agarwal (Editors), *AIME Extractive metall. of Copper*, Las Vegas, Nev. (1976) 726-737.

163. C.G.Anderson and K.D.Harrison, and L.E.Krys, Process Integration of Sodium Nitrite Oxidation and Fine Grinding in Refractory Precious Metal Concentrate Pressure Leaching, 17th International Precious Metals Conference, AIME, Warrendale (1993) 19-44.
164. C.G.Anderson, The treatment of chalcopyrite concentrates with nitrogen species catalized oxidative pressure leaching. In: S.K.Young, D.B. Dreisinger, D.B. Hackl, D.G. Dixon (Ed.), COPPER 99-COBRE 99 International Conference, Hydrometallurgy of Copper, Vol. 4, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale (1999) 489-501.
165. P. Peng, H. Xie, L. Lu, Leaching of a sphalerite concentrate with H₂SO₄-HNO₃ solutions in the presence of C₂Cl₄, Hydrometallurgy, 80 (2005) 265-271.
166. R.Bredenhann and C.P.J.Van Vuuren, The leaching behaviour of a nickel concentrate in an oxidative sulphuric acid solution, Minerals Engineering, 12, 6 (1999) 687-692.
167. N. Vučković, Ispitivanje kinetike procesa luženja bakar-sulfida natrijum-nitratom, TMF, Beograd (2001) 79.
168. R. Vračar, N. Vučković, Ž. Kamberović, Leaching of Copper(I) Sulphide by Sulphuric Acid Solution with Addition of Sodium Nitrate, Hydrometallurgy, 70 (2003) 143-151.
169. L.Lizhu and X.Huiqin, The leaching of zinc sulphide concentrates with synergistic catalyss, Proceedings of the Third International Conference on Hydrometallurgy, Kunming, China (1998)246-249.
170. S. Baldwin, G. Van Weert, On the catalysis of ferrous sulphate oxidation in autoclaves by nitrates and nitrites, Hydrometallurgy, 42 (1996) 209-219.
171. G.P.Demopoulos, P.A. Distin, Ferric chloride leaching of sulphidized chalcopyrite, Hydrometallurgy, 10 (1983) 111-122.
172. R. Padilla, M. Rodriguez, M.C. Ruiz, Sulfidation of chalcopyrite with elemental sulfur, Metallurgical and Materials Transactions, 34B (2003) 15-23.
173. R. Padilla, E. Olivares, M.C. Ruiz, Kinetic of the sulfidation of chalcopyrite with gaseous sulfur, Metallurgical and Materials Transactions, 34B (2003) 61-68.
174. R. Padilla, P. Zambrano, M.C. Ruiz, Leaching of sulfidized chalcopyrite with H₂SO₄-NaCl-O₂, Metallurgical and Materials Transactions, 34B (2003) 153-159.
175. H.I.Warren, A.Vizsolyi, F.A. Forward, The pretreatment and leaching of chalcopyrite, CIM Bulletin 5 (1968) 637-640.
176. R. Padilla, D. Vega, M.C. Ruiz, Pressure leaching of sulfidized chalcopyrite in sulfuric acid-oxygen media, Hydrometallurgy, 86 (2007) 80-88.
177. J.D. Miller, Q. Portillo, Silver catalysis in ferric sulphate leaching of chalcopyrite, In: J. Laskowski (Ed.), Proc. 13th International Mineral Processing Congress, Elsevier, Amsterdam, (1979) 851-901.
178. C. Gomez, E. Roman, M.L. Blazquez, A. Ballester, SEM and AES studies of chalcopyrite bioleaching in the presence of catalytic ions, Minerals Engineering, 10, 8 (1997) 825-835.
179. N. Hiroyoshi, M. Arai, H. Miki, M. Tsunekawa, T. Hirajima, A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solution, Hydrometallurgy, 63 (2002) 257-267.
180. T. Havlik, A. Miskufova, P. Tatarka, Modern methods of oxidative leaching of chalcopyrite leaching, Acta Metallurgica Slovaca, 4 (2001) 62-68 (special issue).
181. T. Havlik, M. Popovicova, M. Ukasik, Use of microwave energy for chalcopyrite leaching, Metall 56, 3 (2002) 131-134.

182. M.Lovas, I. Murova, A. Mockovciakova, N. Rowson, S. Jakabsky, Intensification of magnetic separation and leaching of Cu-ores by microwave radiation, *Separation and Purification Technology* 31, 3 (2003) 291-299.
183. M. Al-Harabsheh, S.W. Kingman, Microwave-assisted leaching – a review, *Hydrometallurgy*, 73 (2004) 189-203.
184. M. Al-Harabsheh, S. Kingman, N. Hankins, C. Somerfield, S. Bradshaw, W. Louw, The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopirite, *Minerals Engineering* 18 (2005) 1259-1268.
185. J. Mišović, T. Ast, Instrumentalne metode hemijske analize, TMF, Beograd (1992).
186. R. Tomanec, D. Vučinić, S. Radosavljević, P. Jovanić, F. Miljanović, The characterization of ores and minerals products with the help of imige analysis, *Proc. 7th Balkan Confer. on Mineral Processing, Vatra Dornej, Romania* (1997) 382-387.
187. D.I. Bish, C.J. Duffy, *Thermal Analysis in Clay Science*, The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, 3 (1990) 95-157.
188. Ž. Živković, Diferencijalno termijska analiza, Tehnički fakultet Bor (1984) 87.
189. S.Đ. Đorđević, V.J. Dražić, Fizička hemija, Univerzitet u Beogradu, TMF, Beograd (1982).
190. M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, Pergamon, Oxford (1996).
191. M. Sokić, V. Matković, S. Radosavljević, B. Marković, Ž. Kamberović, Characterization of Polymetallic Sulphide Ore Deposits Located in Serbia, *Journal of the Polish Mineral Engineering Society, Specjal issue*, 3 (10) 2003, 83-86.
192. S. Prasad, B.D.Panday, Alternative processes for treatment of chalcopirite – a review, *Minerals Engineering*, 11, 8 (1998) 763-781.
193. A.I.Okunev, L.A.Popovkina, *Cvetnie metali*, 32, 5 (1959), 38-45.
194. M.Sokić, I. Ilić, D. Živković, N. Vučković; Investigation of mechanism and kinetics of chalcopirite concentrate oxidation process, *Metallurgy*, 47 (2008) 2, 109-113.
195. S.Kelebek, B. Nanthakumar, P.D.Katsabanis, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 46 (3) (2007) 279-284.
196. H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 25 (1957) 1702.
197. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, 2 (1970) 301.
198. M. Antić, N. Colović, *Kinetika heterogenih reakcija*, Prosveta, Niš, 1983.
199. F. Habashi, *Principles of Extractive Metallurgy*, Vol. 1 General principles, Gordon and Breach, New York, London, 1969.
200. T. Rosenqvist, *Principles of Extractive metallurgy*, McGraw-Hill International editions, second editions, Singapore, Sydney, London, 1988.
201. H.Y. Sohn, M.E. Wadsworth *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum Press, New York, London, 1979.
202. K.I. Rhee, H.Y. Sohn, The selective Carbochlorination of Iron from Titaniferous Magnetite Ore in Fulidizes Bed, *Metallurgical Transactions B*, Vol. 21 (1990) 341.
203. Ž. Živković, *Teorija metalurških procesa – opšti deo*, Bakar-Bor, Bor, 1991.
204. S. Koch and Gy. Graselly, Processes occurring at the decomposition of sulfide ores, *Publication of Mineral. Petrograph. Inst. Univ. Szeged (in Hungary)*
205. H.J. Sharp et al., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 379.
206. I. Mihailović, N. Štrbac, Ž. Živković, *Scandinavian journal of metallurgy*, 33 (2004) 316-321.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

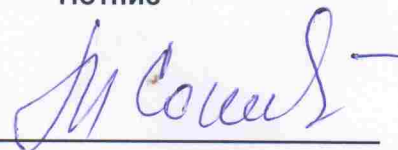
Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

Механизам лужења полиметаличних Pb-Zn-Cu концентрата сумпорном киселином у присуству одабраних оксиданаса

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 15.04.2014.

Потпис



Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

Механизам лужења полиметаличних Pb-Zn-Cu концентрата сумпорном киселином у присуству одабраних оксиданаса

која је моје ауторско дело.

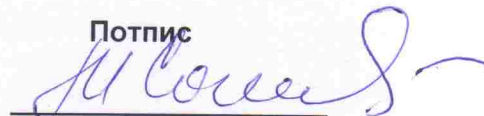
Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

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 следећој страници.)

Потпис



У Београду, 15.04.2014.