

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Daniela M. Urošević

**EKSTRAKCIJA BAKRA IZ TOPIONIČKE
ŠLJAKE KOMBINOVANIM
POSTUPCIMA**

Doktorska disertacija

Bor, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Daniela M. Urošević

**COPPER EXTRACTION FROM
SMELTING SLAG BY COMBINED
METHODS**

Doctoral dissertation

Bor, 2016.

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor:

Dr Mile Dimitrijević, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije:

Dr Snežana Milić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Dr Miroslav Sokić, viši naučni saradnik

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u
Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnost

Posebnu zahvalnost na dragocenoj pomoći pri izradi ove disertacije dugujem svom mentoru prof. dr Miletu Dimitrijeviću, koji je svojim stručnim savetima, diskusijama i primedbama doprineo da se disertacija definiše i dobije svoj konačni oblik.

Prijatna mi je dužnost da se zahvalim članovima komisije, prof. dr Snežani Milić i višem naučnom saradniku dr Miroslavu Sokiću, na korisnim savetima i sugestijama koje sam sa zadovoljstvom prihvatila.

Zahvaljujem se gospodinu Mirku Vukmiroviću, bivšem upravniku Zavoda za HTK IBB, na korisnim savetima koje mi je pružio u toku izrade doktorske disertacije.

Brojne hemijske analize urađene u Laboratoriji za HTK Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru odobrio je direktor dr Mile Bugarin na čemu sam mu jako zahvalna.

Za veliku pomoć pri uzorkovanju i pripremi uzoraka zahvaljujem se laborantu Dušici Radisavljević iz IRM-a Bor. Eksperimentalna istraživanja u okviru doktorske disertacije izvedena su u laboratorijama Odseka za tehnološko inženjerstvo Tehničkog fakulteta u Boru. Zahvaljujem se na dragocenoj pomoći u pripremi eksperimenata laborantima sa ovog odseka: Jasmini Stiković, Ivani Novaković i Maji Savić.

Hvala svima koji su mi izašli u susret i pomogli delom, rečju ili pozitivnim mislima.

Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake kombinovanim postupcima

IZVOD

Po svakoj toni proizvedenog bakra u pirometalurškoj proizvodnji nastaje 2,2-3,0 t šljake, što na svetskom nivou iznosi oko 40 miliona tona šljake godišnje. Ova šljaka u sebi sadrži 0,5-2,1% Cu i tradicionalno se smatrala čvrstim otpadom i odlagala na deponije. Sa padom prosečnog sadržaja bakra u rudi ispod 1% šljaka je postala značajna sekundarna sirovina. Međutim, izdvajanje bakra i pratećih metala koji su u obliku čvrstih sulfidnih rastvora uprskani u železo-silikatnu osnovu šljake je jako zahtevno. Od brojnih metoda koje su istraživane, flotacijska koncentracija, luženje na atmosferskom pritisku i sulfatizaciono prženje-luženje, su tri metode na koje je fokusiran najveći broj istraživanja. Pošto se flotacijska koncentracija šljake plamene peći iz Topionice bakra u Boru pokazala kao neefikasna, zbog niskog iskorišćenja bakra, istraživana je efikasnost ostale dve metode.

Direktno luženje šljake na atmosferskom pritisku izvedeno je u sulfatnim i hloridnim rastvorima. Ispitan je uticaj radnih parametara luženja (koncentracije kiseline i oksidansa, vremena i temperature luženja, brzina mešanja, odnosa čvrsto:tečno) na stepen ekstrakcije bakra i železa iz šljake. Topionička šljaka je inertna sirovina i značajnija izluženja bakra (60-70%) postignuta su samo u kiselim rastvorima sa vodonik-peroksidom (3M). Međutim i izluženje železa takođe je bilo visoko (oko 50%) što je ukazalo na to da proces oksidacionog luženja šljake vodonik-peroksidom nije selektivan. Inače, nije bilo bitnijih razlika pri luženju šljake u sulfatnim i hloridnim rastvorima.

Sulfatizaciono prženje šljake i naknadno luženje dobijenih produkata vodom dalo je bolje rezultate od direktnog luženja šljake. Kao sulfatizacioni agensi korišćeni su: sumporna kiselina, pirit i flotacijska jalovina. I pri ovim istraživanjima ispitan je veći broj parametara (količina sulfatizacionog agensa, način mešanja sa šljakom, temperatura i vreme prženja, temperatura i vreme luženja). Sa stanovišta izluženja bakra najefikasnije je sulfatizaciju vršiti sumpornom kiselinom, jer se prženjem šljake na 250°C iz prženaca izluži oko 94% Cu ali i oko 55% Fe. Na temperaturama od 550-

600°C dolazi do blagog pada u izluženju bakra dok se izluženje železa drastično smanjuje i opada na nekoliko procenata. Ovo je karakteristično za sve ispitivane sulfatizacione agense.

Poredeći dve ispitivane metode utvrđeno je da je metoda prženje-luženje efikasnija u ekstrakciji bakra iz šljake od metode direktnog luženja. Pored toga što se postižu veća izluženja bakra, metoda prženje-luženje se karakteriše i selektivnošću. Naime, izborom temperature prženja šljake moguće je sadržaj železa u lužnim rastvorima svesti na nulu.

Ključne reči: topionička šljaka, luženje, sulfatizacija, prženje, bakar

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 669.33:669.054.8(043.3)

Copper extraction from smelting slag by combined methods

ABSTRACT

Per each tone of produced copper in the process of pyrometallurgy, there has been obtained 2,2 – 3,0 t of slag, which is on the world level around 40 million of tones of slag per year. This slag contains 0,5 – 2,1% Cu and it has been considered traditionally the solid waste for years, being dumped on waste dumps. With the decrease of the average copper content in copper ore to under 1%, slag has become a very important secondary raw material. However, the extraction of copper and the accompanying metals, which are in the form of solid sulphide solution sprayed into the iron silicate basis of slag, is very demanding. Out of numerous methods that have been investigated: the flotation concentration, the leaching in the atmospheric pressure and the sulphating roasting-leaching, there are three methods on which the greatest number of investigations have been focused. Since the flotation concentration of the air furnace slag from the copper smelter in Bor proved to be inefficient, due to the low copper recovery, the efficiency of the two remaining methods, was investigated.

The direct slag leaching under the atmospheric pressure was carried out in the sulphate and chloride solutions. There was investigated the effect of operating parameters (the concentrations of acid and oxidizers, the time and temperature leaching, the speed of suspension mixing, the ratio: solid: liquid) on the degree of copper and iron extraction from slag. The smelter slag has been an inert raw material and some more considerable copper leaching (60 – 70%) was achieved only in acid solutions with hydrogen-peroxide (3M). However, the iron leaching was also very high (around 50%), which pointed to the fact that the process of oxidation of the leaching slag by of hydrogen-peroxide was not selective at all. Anyhow, no other bigger differences were noticed during the slag leaching in sulphate and chloride solutions.

The sulphating slag roasting and additional leaching of the obtained products gave better results from the direct slag leaching. As sulphating agents there were used: sulphuric acid, pyrite and flotation tailing. During these investigations, it was also tested a great number of parameters (the quantity of sulphating agent, the method of mixing with slag, the temperature and time of roasting, the temperature and time for leaching).

From the viewpoint of copper leaching, the most effective process was to carry out the sulphatization with sulphuric acid because it was possible, by the slag roasting at 250°C from the calcined ore, to leach about 94% Cu but also about 55% Fe. At the temperatures between 550-600°C, there occurred a slight decrease in copper leaching while the iron leaching was drastically decreased and it was even reduced to several percentages. This is characteristic for all tested sulphating agents.

By comparing these two tested methods, it was found out that the method of roasting-leaching was more efficient in copper extraction from slag than the method of direct leaching. In addition to the fact that the higher copper leaching was achieved, this method of roasting-leaching is characterized even by its selectivity. That is, by the proper choice of temperature for slag roasting, it is possible to reduce the iron content in leaching solutions to zero.

Key words: copper smelting slag, leaching, sulphating, roasting, copper.

Scientific discipline: Technological engineering

Scientific subdiscipline: Chemistry, chemical technology and chemical engineering

UDK number: 669.33:669.054.8(043.3)

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
1.1. Literatura	4
2. TOPIONIČKA ŠLJAKA KAO SEKUNDARNA SIROVINA	7
2.1. Bakar – osobine, upotreba, dobijanje	7
2.2. Nastajanje i karakteristike šljake	13
2.3. Reciklaža i upotreba šljake	23
2.3.1. Izdvajanje bakra iz šljake	23
2.3.2. Upotreba šljake	28
2.4. Šljaka plamene peći iz Topionice bakra u Boru	30
2.4.1. Nastajanje šljake i postupci njene valorizacije	30
2.4.2. Karakterizacija šljake plamene peći	33
2.5. Literatura	39
3. LITERATURNI PREGLED NAJZNAČAJNIJIH ISTRAŽIVANJA	44
3.1. Luženje šljake različitim reagensima	44
3.2. Sulfatizaciono prženje šljake i luženje dobijenih prženaca	64
3.3. Krataka analiza prikazanih istraživanja	73
3.4. Literatura	75
4. CILJ RADA	78
5. EKSPERIMENTALNI DEO	79
5.1. Materijali i metode	79
5.2. Eksperimentalna procedura i aparatura	80
5.2.1. Metoda direktnog luženja	80
5.2.2. Metoda prženje-luženje	82
5.3. Obrada rezultata	83
6. REZULTATI I DISKUSIJA	85
6.1. Karakteristike uzoraka šljake plamene peći i jalovine od flotiranja ove šljake	85
6.2. Direktno luženje šljake plamene peći i jalovine od flotiranja ove šljake	88
6.2.1. Luženje u sulfatnim rastvorima	88
6.2.1.1. Uticaj koncentracije sumporne kiseline	88
6.2.1.2. Uticaj koncentracije željezo (III)-jona	90
6.2.1.3. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida	92
6.2.1.4. Uticaj mešanja suspenzije u sistemu $H_2O_2-H_2SO_4$	96

6.2.1.5. Uticaj temperature u sistemu $H_2O_2-H_2SO_4$	97
6.2.2. Luženje u hloridnim rastvorima	100
6.2.2.1. Uticaj koncentracije hlorovodonične kiseline	100
6.2.2.2. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida u 1,0 M HCl	102
6.2.2.3. Uticaj mešanja suspenzije u sistemu H_2O_2-HCl	103
6.2.2.4. Uticaj temperature u sistemu H_2O_2-HCl	104
6.2.2.5. Uticaj odnosa čvrsto:tečno (Č:T) u sistemu H_2O_2-HCl	106
6.2.2.6. Uticaj načina dodavanja H_2O_2 na izluženje Cu i Fe iz topioničke šljake	108
6.2.3. Poređenje rezultata oksidacionog luženje šljake vodonik-peroksidom u sulfatnim i hloridnim rastvorima	110
6.3. Literatura	111
6.4. Sulfatizaciono prženje šljake i luženje prženca	113
6.4.1. Prženje šljake sa sumpornom kiselinom i luženje prženca vodom	113
6.4.1.1. Uticaj količine sumporne kiseline pri sulfatizacionom prženju	113
6.4.1.2. Uticaj vremena sulfatizacionog prženja	114
6.4.1.3. Uticaj temperature sulfatizacionog prženja	114
6.4.1.4. Uticaj odnosa čvrst:tečno u stadijumu luženja	120
6.4.1.5. Uticaj temperature vode za luženje	120
6.4.1.6. Uticaj vremena luženja prženca	121
6.4.2. Prženje šljake sa piritom ili flotacijskom jalovinom i luženje dobijenih prženaca vodom	122
6.4.2.1. Sulfatizacija šljake korišćenjem pirita	123
6.4.2.2. Sulfatizacija šljake korišćenjem flotacijske jalovine	125
6.5. Literatura	128
7. ZAKLJUČAK	129
8. OBJEDINJENA LITERATURA	132
9. Biografija	141
10. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije	142
Prilog 1	
Prilog 2	
Prilog 3	

1. UVOD

Zahvaljujući svojim osobinama (velika električna i toplotna provodljivost, koroziona postojanost, plastičnost i dr.) bakar ima vrlo široku primenu. Najviše se koristi u elektrotehnici i elektronici, a zatim u hemijskoj i prehrambenoj industriji, građevinarstvu, mašingradnji, metalurgiji itd. Zbog ograničenih mineralnih rezervi i velike primene, predstavlja materijal od strateškog značaja. Jedan je od najviše korišćenih metala i potrebe za njim stalno rastu. Zbog toga ponuda i potražnja za bakrom na svetskom tržištu mnogo utiču na njegovu cenu. Cena bakra je od 1991. do 2011. porasla više od četiri puta ([European Copper Institute](#)) da bi nakon toga, od maksimalnih 8800 US \$/t u 2011. godini, pala na 4400 US \$/t u decembru 2015. godine ([InfoMine.com](#); [London metal exchange](#)).

Oko 80% svetske proizvodnje bakra potiče iz primarnih sirovina, niskoprocentnih i siromašnih sulfidnih i oksidnih ruda, dok se ostalih 20% dobija preradom sekundarnih sirovina kao što su otpadni bakar, šljaka, prašine i slično ([Khatibi, 2008](#)). Primarna proizvodnja bakra ostvaruje se najvećim delom iz sulfidnih ruda bakra pri čemu 80% ovih ruda u svetu čine minerali halkopirit – CuFeS_2 i bornit – Cu_5FeS_4 . Većina rudnika eksploatiše rude bakra sa 0,2-0,8% Cu i samo neka od najbogatijih rudnih tela u centralnoj i južnoj Africi sadrže 5-6% bakra ([European Copper Institute](#)). Ove rude se obogaćuju flotacijskom koncentracijom, a dobijeni koncentraciji podvrgavaju procesima topljenja. Topljenje sulfidnih koncentrata bakra i dalje je dominantna tehnologija u proizvodnji bakra u svetu. Prema podacima International Copper Study Group ([The World Copper Factbook, 2014](#)) proizvodnja bakra u 2013. godini dostigla je cifru od 21 milion tona od čega je topljenjem proizvedeno oko 16,8 miliona tona bakra. Ako se pođe od podatka da po svakoj toni proizvedenog bakra nastaje 2,2-3,0 t šljake onda je tokom 2013. godine iz svetske proizvodnje bakra generisano oko 40 miliona tona šljake. Ova šljaka u sebi sadrži 0,5-2,1% Cu.

U prošlosti se šljaka tradicionalno smatrala čvrstim otpadom i odlagala na deponije ([Gorai i dr., 2003](#); [Al-Jabri i dr., 2009](#); [Lee i Pandey, 2012](#); [Carranza i dr., 2009](#); [Das i dr., 2010](#)). Međutim, situacija se znatno promenila sa padom sadržaja bakra u rudi koja se eksploatiše, sa povećanom tražnjom za ovim metalom na svetskom tržištu i sa saznanjem da šljaka nije tako inertan materijal kako se smatralo i da vremenom dolazi

do izluživanja teških metala iz nje u okolnu sredinu. U prilog ovome je i činjenica da se preradom šljake izbegava deo skupih rudarskih operacija, smanjuje količina čvrstog otpada i degradacija životne sredine i čuvaju resursi. Iz svega ovoga proizilazi da je bakarna šljaka značajna reciklažna sirovina koja u sebi osim bakra može sadržati Zn, Ni, Co, Mo, Sn i dr. (Dimitrijević¹ i dr., 2014; Dimitrijević² i dr., 2014). Međutim, iako velike količine bakra, a ponekad i drugih metala, leže u odbačenoj šljaci nema jednostavnih načina za njihovu ekstrakciju. Ovo potvrđuje i činjenica da više od tri decenija traju istraživanja vezana za valorizaciju metala iz odbačenih šljaka.

Bakarna šljaka se pretežno sastoji od fajalita i magnetita i čvrstih sulfidnih rastvora Cu-Fe-S koji su u obliku kapljica uklopljeni u železo-silikatnoj osnovi. Sam bakar može biti prisutan kao Cu₂S, Cu₂O, CuO, metalni bakar i u obliku zaostalih sulfida (halkopirit, bornit) (Gorai i dr., 2003). Hemijski sastav šljake varira u zavisnosti od tipa peći, metalurškog procesa kojim se tretira koncentrat kao i od samog koncentrata odnosno polazne rude. Procentualno učešće glavnih oksida u šljaci kreće se u sledećim granicama: Fe₂O₃: 35–60%, SiO₂: 25–40%, CaO: 2–10%, Al₂O₃: 3–15%, CuO: 0,3–2,1%, MgO: 0,7–3,5%.

Generalno, bakarna šljaka je kompleksna sirovina koja se pretežno sastoji od silikata, sulfida, oksida i nešto metalnog bakra i železa pri čemu se prisutni minerali bakra ili njihove smeše razlikuju od šljake do šljake (Das i dr., 2010; Bulut i dr., 2007; Shia i dr., 2008). Iz tih razloga vršena su brojna istraživanja u cilju iznalaženja najefikasnijeg načina za izdvajanje bakra i ostalih vrednih metala iz šljake. Najveći broj istraživanja fokusiran je na tri metode: flotacijsku koncentraciju, luženje na atmosferskom pritisku i sulfatizaciono prženje-luženje. Istraživanja su u početku rađena sa bogatijim konvertorskim šlakama u kojima se sadržaj bakra kretao od 2-8%. Revalorizacija bakra iz ovih šljaka vršena je najčešće penastom flotacijom, ako se šljaka nije vraćala ponovo u proces topljenja. Flotacija bakarne šljake primenjuje se na industrijskom nivou već decenijama i slična je flotaciji sulfidnih ruda (Slag reprocessing, 1993; Demetrio i dr., 2000). Što je manje oksidnog, a više metalnog i sulfidnog bakra u šljaci, to je efikasnost flotacije veća tako da se iskorišćenje bakra kreće od 70 do preko 80% (Das i dr., 2010; Saraffi i dr., 2004).

Luženje je sledeća metoda za ekstrakciju metala iz "bakarnih" šljaka. Brojna istraživanja vezana su za iznalaženje najpogodnijeg reagensa za maksimalnu

revalorizaciju Cu (Co i Ni) (Gorai i dr., 2003; Shen i Forsberg, 2003). U tom smislu bakarna šljaka lužena je sumpornom kiselinom (Bulut, 2006; Deng i Ling, 2007), železo(III)-hloridom (Anand, 1980), hlorom (Herrerros, 1998), sumpor-dioksidom u vodi (Gbor, 2006), azotnom kiselinom (Tshiongo i dr., 2011), vodonik-peroksidom (Banza i dr., 2002; Urošević i dr., 2015), mešavinom azotne i sumporne kiseline (Xie i dr., 2005), kalijum-dihromatom (Altundogan i dr., 2004) i natrijum-hloratom (Yang i dr., 2010).

Brojna istraživanja sprovedena su i predtretmanom šljake sulfatizacionim prženjem radi razaranja strukture šljake i prevođenja vrednih metala u sulfate, lako rastvorne u vodi. U tom smislu šljake su pržene sa: železo(III)-sulfatom (Altundogan i Tumen, 1997), piritom (Dimitrijević i dr., 2014; Bulut i dr., 2007; Tumen i Bailey, 1990; Perek i dr., 2006), sumpornom kiselinom (Bulut, 2006; Arslan i Arslan, 2002), amonijum-sulfatom i sumpornom kiselinom (Sukla i dr., 1986; Hamamici i Ziyadanogullari, 1991), smešom $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeS} + \text{H}_2\text{O}$ (Ziyadanogullari, 2000), a dobijeni prženci su luženi vodom.

U Rudarsko-topioničarskom basenu Bor (Srbija), u industrijskom krugu Topionice i rafinacije bakra, deponovano je 16-18 Mt šljake sa prosečnim sadržajem bakra od 0,65-0,80%. Takođe, svakodnevno iz procesa proizvodnje bakra nastaje oko 700-1000 t šljake (Grujić i dr., 2006). Juna meseca 2002. godine započela je industrijska prerada šljake plamene peći Topionice bakra u Boru korišćenjem već postojeće proizvodne linije za flotaciju bakra i pirita. Iako je flotacijska prerada dostigla cifru od skoro milion tona šljake godišnje, iskorišćenje bakra ostalo je nisko ($\leq 40\%$). Razlog za ovo je prisustvo 15-20% oksidnog bakra u šljaci i skoncentrisanost sulfidnog bakra u klasama krupnoće ispod 0,038 mm (Stanojlović i Sokolović, 2010). Zbog toga u jalovini od flotiranja šljake zaostaje bakar čija je koncentracija slična sadržaju bakra u rudi koja se eksploatiše na površinskom kopu Veliki Krivelj (RTB Bor).

Obzirom da se flotacijska koncentracija pokazala neefikasnom zbog niskog iskorišćenja bakra, predmet istraživanja u ovoj disertaciji bile su dve metode: direktno luženje i sulfatizaciono prženje - luženje. Utvrđeni su optimalni parametri za maksimalnu ekstrakciju bakra iz šljake, izvršeno je poređenje navedenih metoda i ukazano je na to koja je metoda efikasnija.

1.1. Literatura

Al-Jabri K.S., Hisada M., Al-Oraim S.K., Al-Saidy A.H., Copper slag as sand replacement for high performance concrete, *Cement & Concrete Composites*, 31 (2009) 483-488.

Anand S.S., Kanta Rao P., Jena P.K., Recovery of metal values from copper converter slags by ferric chloride leaching, *Hydrometallurgy*, 5 (1980) 355-365.

Altundogan H.S., Boyrazli M., Tumen F., A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 465-467.

Altundogan H.S., Tumen F., Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 44 (1997) 261-267.

Arslan C., Arslan F., Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 1-7.

Banza A.N., Gock E., Kongolo K., Base metals recovery from copper smelter slag by oxidizing leaching and solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 63-69.

Bulut G., Recovery of copper and cobalt from ancient slag, *Waste Management & Research*, 24 (2006) 118-124.

Bulut G., Perek K.T., Gul A., Arslan F., Onal G., Recovery of metal values from copper slags by flotation and roasting with pyrite, *Minerals & Metallurgical Processing*, 24 (2007) 13-18.

Carranza F., Romero R., Mazuelos A., Iglesias N., and Forcat O., Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests, *Hydrometallurgy*, 97 (2009) 39-45.

Das B., Mishra B.K., Angadi S., Pradhan S.K., Prakash S., and Mohanty J., Characterization and recovery of copper values from discarded slag, *Waste Management & Research*, 28 (2010) 561-567.

Demetrio S., Ahumada J., Durán M.A., Mast E., Rojas U., Sanhueza J., Reyes P., Morales E., August 2000. Slag Cleaning: The Chilean Copper Smelter Experience. *JOM*, 20-25.

Deng T., Ling Y., Processing of copper converter slag for metal reclamation. Part I: extraction and recovery of copper and cobalt, *Waste Management & Research*, 25 (2007) 440-448.

Dimitrijević M., Urošević D., Milić S., Alagić S., Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake luženjem hlorovodoničnom kiselinom i vodonik-peroksidom, 9. Simpozijum Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Urednici: J.M. Sokolović i R.D. Stanojlović, Zaječar, 10-12. septembar 2014. godine, str. 241-247.

Dimitrijević M., Urošević D., Milić S., Urošević T., Copper extraction from copper smelter slag roasting with pyrite or flotation tailings followed by water leaching, *Mining & Metallurgy Engineering Bor*, 4 (2014) 157-164.

European Copper Institute (www.copperalliance.eu)

Gbor P.K., Hoque S., Jia C.Q., Dissolution behavior of Fe, Co, and Ni from non-ferrous smelter slag in aqueous sulphur dioxide, *Hydrometallurgy*, 81 (2006) 130-141.

Gorai B., Jana R.K., Premchand, Characteristics and utilisation of copper slag - a review, *Resources, Conservation and Recycling*, 39 (2003) 299-313.

Grujuć R., Stanojlović R., Cvetanović N., RTB-Bor projection within the process of revitalization and privatization, XX International Serbian Symposium on Mineral Processing, Ed. Marković Z.S., Soko Banja, Serbia, 1-4 November 2006, Proceedings, pp. 1-8.

Hamamci C., Ziyadanogullari B., Effect of roasting with ammonium sulfate and sulfuric acid on the extraction of copper and cobalt from copper converter slag, *Separation Science and Technology*, 26 (1991) 1147-1154.

Herreros O., Quiroz R., Manzano E., Bou C., Vinals J., Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching, *Hydrometallurgy*, 49 (1998) 87-101.

InfoMine.com (<http://www.infomine.com/investment/metal-prices/copper/all/>)

Khatibi A., Distribution of Elements in Slag, Matte and Speiss During Settling Operation, Master Thesis, Lulea University of Technology, 2008.

Lee J., Pandey B.D., Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – A review, *Waste Management*, 32 (2012) 3-18.

London metal exchange (<http://www.lme.com/metals/non-ferrous/copper/>)

Perek K.T., Bulut G., Önal G., Extraction of metals from copper slags of Küre by roasting and leaching, XXIII International Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey, 3-8 september, 2006, vol. 2, pp. 1425-1429.

Sarrafi A., Rahmati B., Hassani H.R., Shirazi H.H.A., Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 457-459.

Shen H., Forssberg E., An overview of recovery of metals from slags, *Waste Management*, 23 (2003) 933-949.

Shia C., Meyer C., Behnoodec A., Utilization of copper slag in cement and concrete – Review, *Resources, Conservation and Recycling*, 52 (2008) 1115-1120.

Slag reprocessing: Magma Copper Company's, San Manuel facility, August 1993. US EPA.

Stanojlović R.D., Sokolović J.M., Topionička šljaka – produkcija i prerada šljake topionice bakra u Boru, Monografija, Tehnički fakultet u Boru, 2010., str. 33.

Sukla L.B., Panda S.C., Jena P.K., Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid, Hydrometallurgy, 16 (1986) 153-165.

The World Copper Factbook 2014.

Tshiongo N., Mbaya R.K.K., Maweja K., Leaching kinetics of Cu, Co, Zn, Pb and Fe from copper smelting slags cooled in different ways after tapping, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 6th Southern African Base Metals Conference 2011, 463-476.

Tumen F., Bailey N.T., Recovery of metal values from copper smelter slags by roasting with pyrite, Hydrometallurgy, 25 (1990) 317-328.

Urošević D.M., Dimitrijević M.D., Janković Z.D., Antić D.V., Recovery of copper from the copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching, Physicochemical. Problems of Mineral Processing, 51 (2015) 73-82.

Xie Y., Xu Y., Yan L., Yang R., Recovery of nickel, copper and cobalt from low- grade Ni-Cu sulfide tailings, Hydrometallurgy 80 (2005) 54-58.

Yang Z., Rui-lin M., Wang-dong N., Hui W., Selective leaching of base metals from copper smelter slag, Hydrometallurgy, 103 (2010) 25-29.

Ziyadanogullari B., Recovery of Copper and Cobalt from Concentrate and Converter Slag, Separation Science and Technology, 35 (2000) 1963-1971.

2. TOPIONIČKA ŠLJAKA KAO SEKUNDARNA SIROVINA

2.1. Bakar – osobine, upotreba, dobijanje

Bakar kao metal ima jedinstvene hemijske, fizičke i estetske osobine što je uslovalo njegovu široku primenu od domaćinstava, preko industrije do najsavremenijih tehnologija (informatička tehnologija i elektronika). Izuzetna električna i toplotna provodljivost, odmah iza srebra, otpornost na koroziju, istegljivost i kovnost, čine ovaj metal atraktivnim i veoma izdržljivim. Bakar se koristi za izradu kovanog novca, pribora za jelo i ukrasnih predmeta. Legiranjem sa drugim metalima kao što su cink (formira se mesing), aluminijum i kalaj (formiraju se bronzes) ili nikal, može dobiti nove karakteristike za korišćenje u visoko specijalizovanim aplikacijama.

Činjenica je da je infrastruktura društva zasnovana delom na bakru. Jedna od glavnih upotreba bakra u industriji je za proizvodnju kablova, žica i električnih proizvoda, kako za elektroindustriju tako i za građevinsku industriju. Građevinska industrija je odmah iza elektroindustrije po upotrebi bakra (cevi za vodovod, grejanje i ventilaciju, žice, kablovi, limovi) (Commodity profile – copper). Procentualno, 31% bakra se koristi u elektroindustriji, 25% u građevinskoj industriji, 17% u širokoj potrošnji, 12% u industriji transportnih sredstava, 10% u mašinskoj industriji, i 5% za druge namene ([London Metal Exchange, 2011](#)). Zbog raznovrsne i velike primene bakra, sa jedne strane, niskog sadržaja bakra u rudi koja se eksploatiše i velike potražnje na svetskom tržištu¹, sa druge strane, bakar predstavlja strateški materijal čija cena na svetskom tržištu mnogo varira u zavisnosti od ponude i potražnje (slika 1).

Još jedna značajna osobina bakra je i njegova reciklabilnost. Naime, bakar je 100% reciklabilan metal koji pri tom ne gubi svoje dobre osobine (slika 2). Smatra se da je oko 80% bakra, ikada proizvedenog, još uvek u upotrebi. Prema International Copper Study Group ([The World Copper Factbook, 2014](#)) 41,5% bakra, korišćenog u Evropi, potiče iz reciklaže.

¹Kina učestvuje sa 40% u svetskoj potražnji za bakrom od čega 50% koristi u električnoj i elektronskoj industriji. Više od polovine ikada proizvedenog bakra, proizvedeno je u poslednjih 25 godina [[Mitovski, 2015](#)] što je posledica ubrzanog razvoja mnogoljudnih ekonomija poput Kine, Indije i Brazila.



Slika 1. Cene bakra na svetskom tržištu (US \$/t) od 1989. do 2015. godine



Slika 2. Proizvodnja recikliranog bakra i bakra iz ruda u Evropi 2013. godine
(www.copperalliance.eu/about-copper/recycling)

U zavisnosti od izvora sirovina koje se koriste, proizvodnja bakra se može podeliti na primarnu i sekundarnu proizvodnju. Primarna proizvodnja bakra ostvaruje se topljenjem (65%) sulfidnih koncentrata bakra i luženjem (17%) oksidnih i mešovutih oksidno-sulfidnih ruda bakra. Sekundarna proizvodnja bakra (18%) ostvaruje se preradom sekundarnih sirovina bakra – bakarnih otpadaka (cevi, limovi, kablovi,

elektronski otpad, strugotine, opiljci, šljaka, pepeo, dimna prašina...) (slika 3, European Copper Institute). Oko 80% primarne proizvodnje bakra ostvaruje se iz siromašnih sulfidnih ruda bakra porfirskog tipa (0,5-1,0% Cu)² pri čemu 80% ovih ruda u svetu čine minerali halkopirit – CuFeS₂ i bornit – Cu₅FeS₄.



Slika 3. Proizvodnja bakra u svetu iz primarnih (82%) i sekundarnih sirovina (18%) (www.copperalliance.eu/about-copper/recycling)

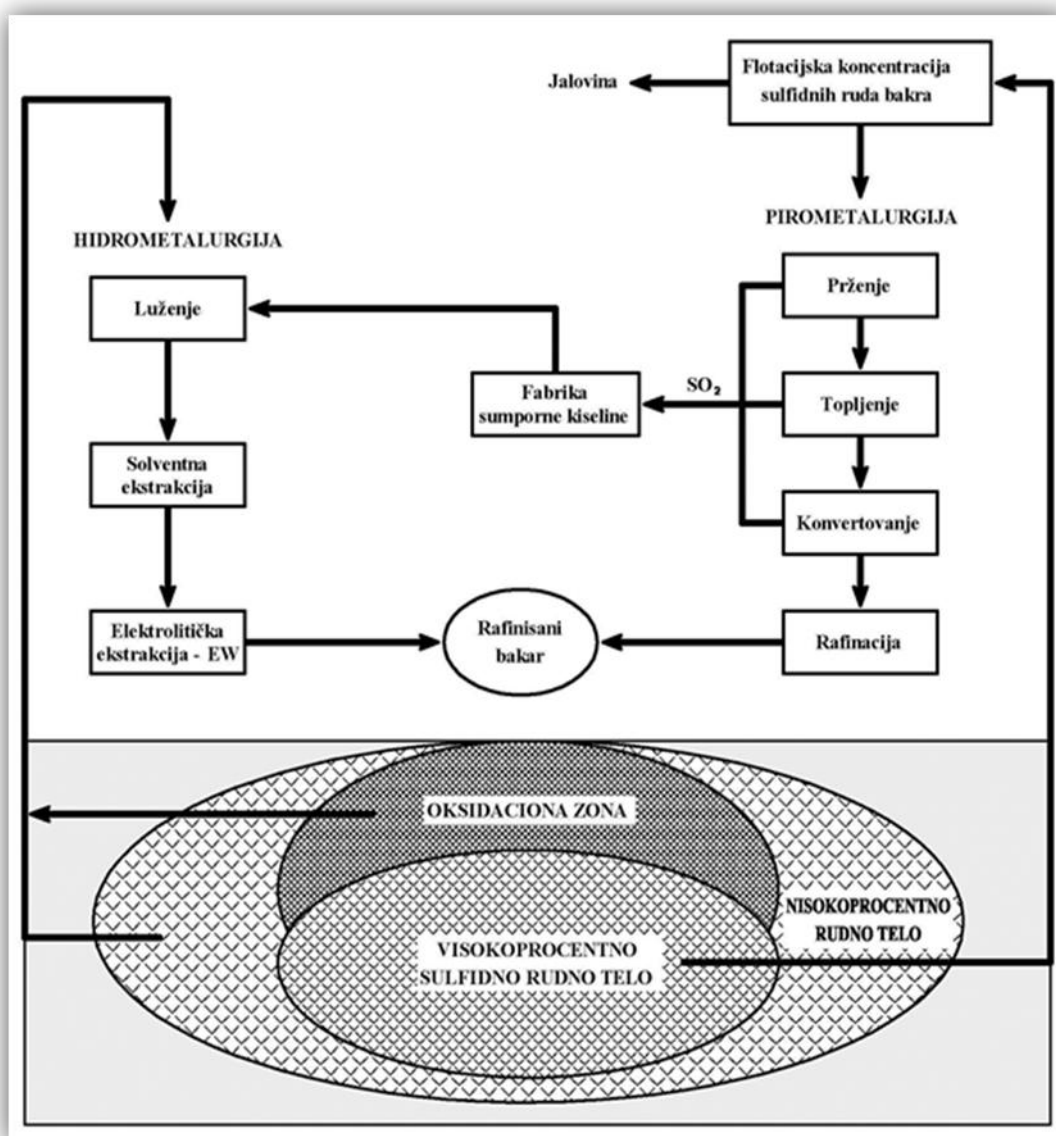
Ruda dobijena površinskim (oko 0,5% Cu) i/ili podzemnim otkopavanjem (oko 1% Cu) obogaćuje se flotacijskom koncentracijom, a dobijeni koncentrat se uobičajeno tretira pitometalurškim metodama budući da su Cu-Fe-S minerali teško rastvorni. Zbog toga je pirometalurški tretman sulfidnih koncentrata bakra i dalje dominantna tehnologija u proizvodnji bakra u svetu sa učešćem od 65%. Ostalih ~20% bakra iz primarne proizvodnje dobija se hidrometalurškim tretmanom³ minerala oksidacione zone (malahita, azurita, hrizokole, kuprita) i halkozina – Cu₂S, a ovaj tretman uključuje luženje gomila, solventnu ekstrakciju (SX) i elektrolitičku ekstrakciju (EW) (Davenport i dr., 2002; European Copper Institute; Copper, 2001; Khatibi, 2008). Na slici 4 prikazano je dobijanje bakra pomenutim metodama. Oksidaciona zona (oksidisani

²Prosečan sadržaj bakra u rudi na svetskom nivou, 2008. godine, bio je 0,77% (Crowson, 2012), dok je 1986. godine bio 0,79% (World Copper Resources). U Čileu, prosečan sadržaj bakra u sulfidnoj rudi opao je od 1,18% na 0,9%, u periodu od 2003. do 2013. godine (Cochilco, 2012).

³Pojedini kompleksni koncentratu bakra takođe se tretiraju hidrometalurškim procesima, luženjem na atmosferskom ili povišenim pritiscima, a dobijeni lužni rastvori se takođe podvrgavaju SX/EW ekstrakciji (Norgate, 2007).

gornji sloj rudnog tela) i niskoprocenatna ruda moraju biti uklonjeni da bi se površinskim kopom mogla eksploatisati "bogata" sulfidna ruda, dok se minerali oksidacione zone tretiraju hidrometalurški ([Primary Metal Production](#)).

Pirometalurški procesi topljenja sulfidnih koncentrata bakra mogu se klasifikovati na autogene (topljenje u lebdećem stanju i topljenje u rastopu) i klasične procese topljenja (topljenje u plamenoj peći, elektro peći, šahtnoj peći). Autogeni procesi topljenja koriste toplotu sagorevanja generisanu sagorevanjem sumpora iz sulfidnog koncentrata u oksidacionoj atmosferi (hemijaska energija sumpora iz sulfidnih koncentrata bakra).



Slika 4. Prerada tipičnih sulfidnih i oksidnih rudnih tela kombinacijom pirometalurških i hidrometalurških metoda.

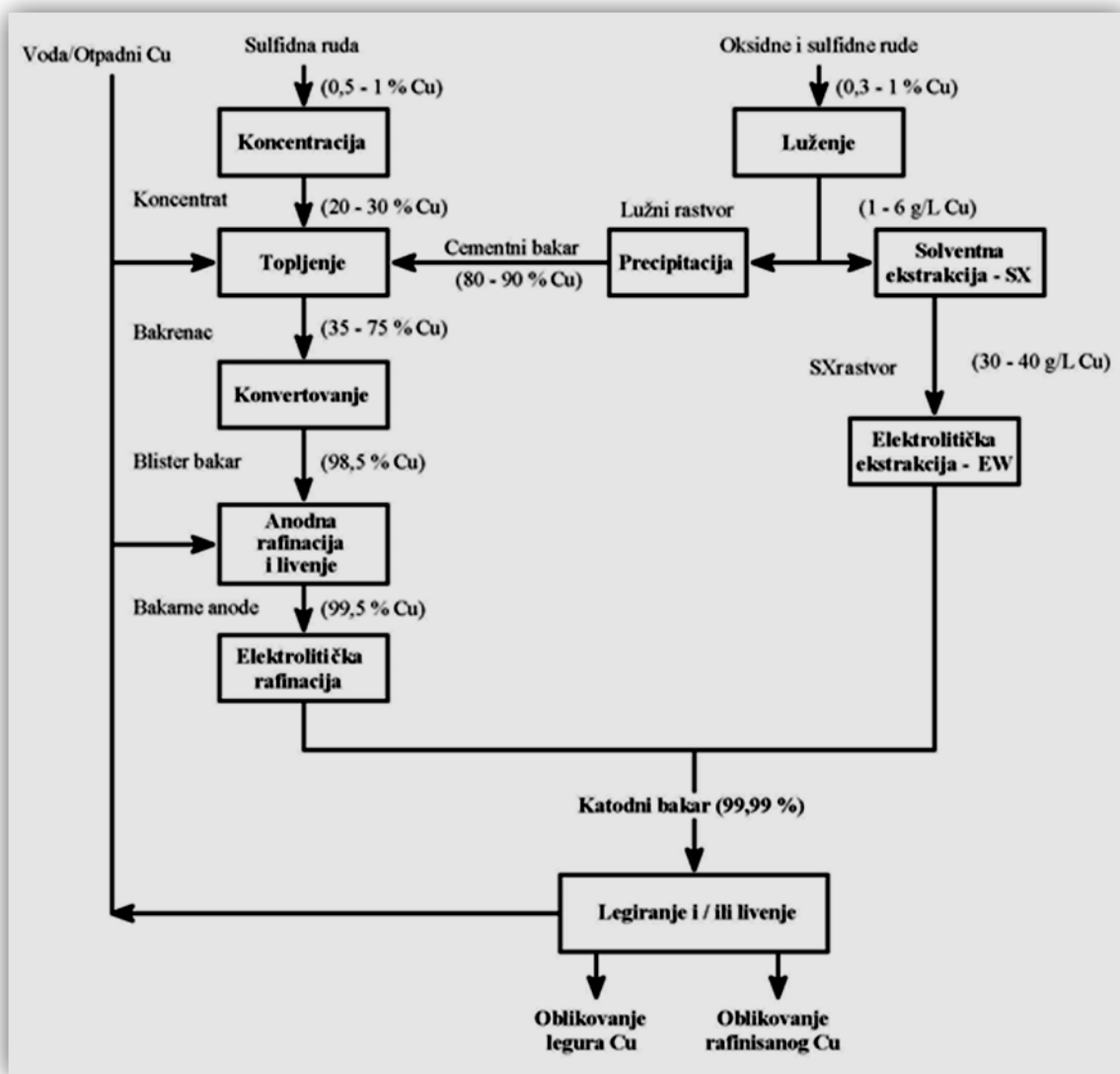
Zasebni stadijumi, prženje i topljenje, objedinjeni su kod autogenih procesa. Kao energetske mnogo efikasniji ovi procesi zamenjuju klasične postupke topljenja, tako da se danas oko 70% primarne proizvodnje bakra u svetu ostvaruje topljenjem u lebdećem stanju, u fleš pećima. Klasični postupci topljenja se karakterišu velikim gubicima toplote, velikim utroškom energenata i velikim zagađenjem atmosfere zbog čega se vrši njihova zamena ili modernizacija. Danas se nešto manje od 15% bakra dobija klasičnim procesom topljenja u plamenim pećima ([Directory of copper mines and plants, 2013](#)).

Generalno, ekstrakcija bakra se odvija po stadijumima sledećim redosledom (slika 5):

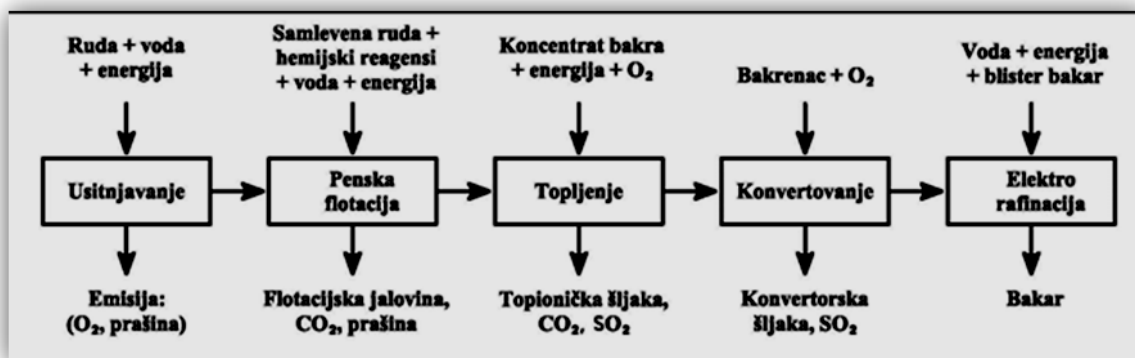
1. Obogaćivanje sulfidne rude penskom flotacijom koja daje koncentrat bakra. (Opciono delimično prženje do dobijanja oksidisanog materijala – prženca sa smanjenim sadržajem sumpora).
2. Dvostadijalna pirometalurška ekstrakcija:
 - Topljenje koncentrata bakra do bakrenca (bakarnog kamena), $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$
 - Konvertovanje tečnog bakrenca oksidacijom do blister bakra.
3. Rafinacija blister bakra, obično u dva stadijuma:
 - Plamena (anodna) rafinacija do dobijanja anodnog bakra
 - Elektrolitička rafinacija do dobijanja visoko čistog elektrolitičkog tj. katodnog bakra ([Copper 2001](#)).

Hidrometalurška ekstrakcija bakra primenjuje se na otpadni stenski materijal iz rudnika (raskrivka i rudnička jalovina), niskoprocentne rude i staru flotacijsku jalovinu u kojima se bakar nalazi u odgovarajućim mineralima iz kojih se može ekstrahovati luženjem. Luženje odlagališta (na haldi) i luženje na gomilama su dve najšeeće tehnike ekstrakcije čija popularnost je u porastu. Razlog za ovo su sve strožiji propisi o zaštiti životne sredine koji uslovljavaju teže dobijanje dozvola za rad topionica bakra. Poznato je da su topionice glavni izvori ulaska teških metala u životnu sredinu. Zato postoji interes za razvojem hidrometalurških procesa, u kojima ne nastaje šljaka, i koji će u potpunosti zameniti konvencionalne topionice. Međutim, u ovom trenutku (videti sliku 3) hidrometalurgija nije konkurentna sa pirometalurgijom u proizvodnji metala iz bogatijih ruda. Na slici 5 prikazani su procesi u primarnoj preradi bakra sa tokovima ulaznih materijala i izlaznih produkata ([HAGLER BAILLY, INC., 1998](#)).

Svaki stadijum u pirometalurškoj proizvodnji bakra (slika 6) zahteva sirovine, hemijske reagense, veliku količinu vode i veliki utrošak energije. To se odražava izrazito negativno na životnu sredinu zbog emisije gasova i prašine, ispustanja otpadnih voda sa dugotrajnim zagađivačima i deponovanja čvrstog otpada (šljake i jalovine) (Reyes-Bozo i dr., 2014).



Slika 5. Prosesi u primarnoj proizvodnji bakra



Slika 6. Blok šema pirometalurške proizvodnje bakra koja prikazuje otpadne produkte iz pojedinačnih stadijuma proizvodnje koji direktno utiču na kvalitet životne sredine (koncentrati sa većim sadržajem bakra, više od 30%, tope se bez prethodnog prženja i u klasičnim procesima).

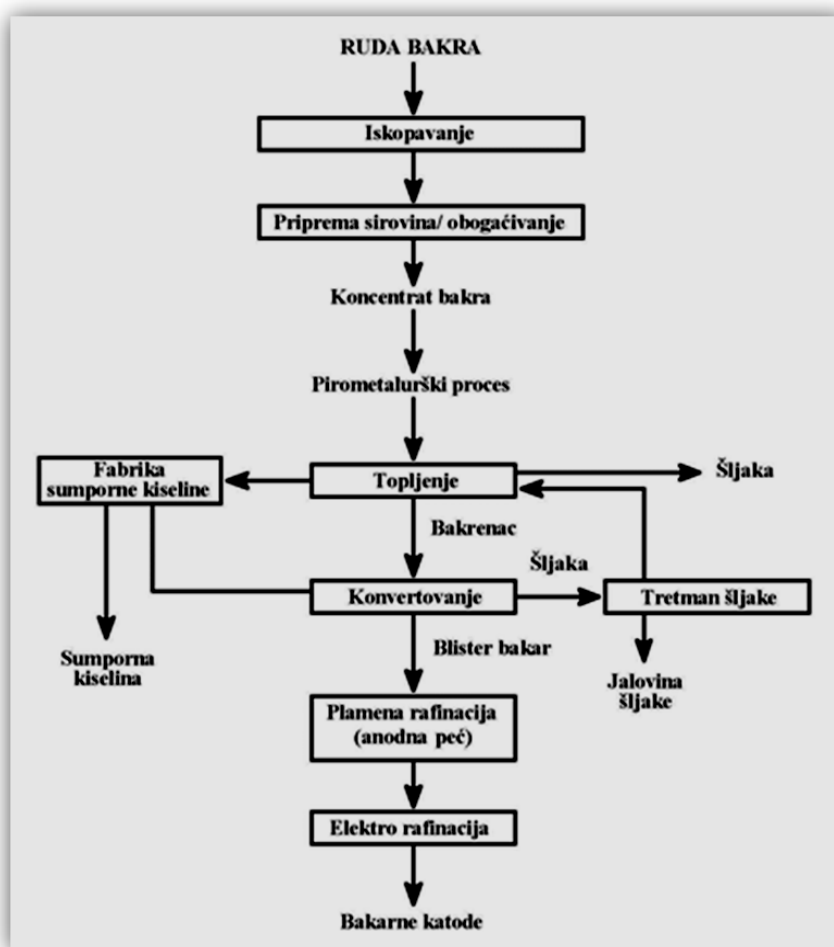
2.2. Nastajanje i karakteristike šljake

U pirometalurškoj preradi bakra nastaju različite vrste šljake: šljaka plamene peći, konvertorska šljaka, šljaka anodne peći, šljake električnih i fleš peći i dr. Većina ovih šljaka, naročito onih sa većim sadržajem bakra, recikliraju se ponovnim vraćanjem u proces. Ipak, kao što se može videti sa slika 6 i 7 najveće količine šljake⁴ nastaju prilikom topljenja (topionička šljaka) i konvertovanja (konvertorska šljaka). Koncentracija bakra u topioničkoj šljaci se obično kreće u opsegu 0,5-2,0% (0,3-1,0% iz plamenih peći i preko 1% iz fleš peći) dok konvertorska šljaka može sadržati 2-10/15% bakra (Viričkova i Molnar, 1992; Gordon, 2002; Carranza i dr., 2009).

Konvertorska šljaka, koja je bogata na bakru, uvek se reciklirala, odnosno podvrgavala procesima "čišćenja" za revalorizaciju bakra i to: direktnim vraćanjem u tečnom stanju u prethodni stadijum topljenja u plamenoj ili fleš peći; hlađenjem, drobljenjem, mlevenjem i mešanjem sa ulaznim koncentratom, topljenjem u električnim pećima, u redukcionim uslovima ostvarenim dodatkom koksa; zasebnim dobijanjem flotacionog koncentrata iz prethodno sporo očvrsele, ohlađene i usitnjene šljake (Primary Metal Production; Jalkanen i dr., 2003; Sanchez i Sudbury, 2013).

⁴Oko dva puta više od proizvedenog katodnog bakra (Reuter i dr., 2004)

U svetu je tokom 2013. godine proizvedeno oko 16,8 miliona tona topioničkog bakra ([The World Copper Factbook, 2014](#)) što je generisalo oko 40 miliona tona šljake, polazeći od podatka da po svakoj toni proizvedenog bakra nastaje 2,2-3,0 tona šljake⁵. Pored toga, od početka masovne industrijske proizvodnje bakra deponovane su ogromne količine topioničke šljake koja predstavlja istorijsko nasleđe. Tako se u Čileu, na lokaciji između sedam topionica bakra, nalazi deponovano oko 50 miliona tona šljake ([Gonzales i dr., 2005](#)). Topioničke šljake u sebi sadrže 0,5-2,1% bakra⁶ i tradicionalno su se smatrale čvrstim otpadom koji je odlagan na deponije šljake ([Gorai i dr., 2003](#); [Al-Jabri i dr., 2009](#); [Lee i Pandey, 2012](#); [Carranza i dr., 2009](#); [Das i dr., 2010](#)).



Slika 7. Šematski prikaz proizvodnje bakra i nastajanja šljake (u stadijumima topljenja i konvertovanja) ([Norgate, 2007](#))

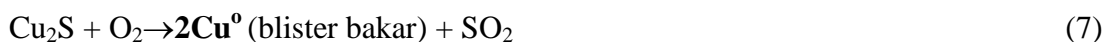
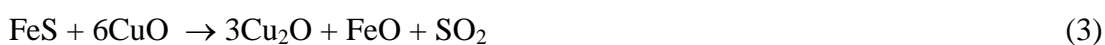
⁵Pojedini autori navode da se količina nastale šljake kreće u opsegu 2,0-5,5t/t bakra ([Sanchez i Sudbury, 2013](#))

⁶[Shen i Forsberg \(2003\)](#) navode da "bakarne" šljake sadrže 0,5-3,7% Cu, dok [Arslan i Arslan \(2002\)](#) navode da šljake fleš peći sadrže 1,6-2,0% Cu, konvertorske šljake 5-7% Cu dok otpadna šljaka koja se deponuje sadrži 0,5-0,8% Cu.

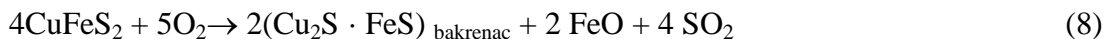
Međutim, danas se čak i odbačene šljake sa oko 1% Cu smatraju vrednim resursom (Das i dr., 2010). Ovo je uslovljeno padom sadržaja bakra u rudi koja se eksploatiše, a povećanom tražnjom za ovim metalom na svetskom tržištu, kao i saznanjem da šljaka nije tako inertan materijal kako se smatralo i da vremenom dolazi do izluživanja teških metala iz nje u okolnu sredinu (slika 8). Pored toga, valorizacijom bakra iz odbačene šljake izbegava se deo skupih rudarskih operacija, smanjuje se količina čvrstog otpada i degradacija životne sredine, i čuvaju se resursi. Zato je bakarna šljaka danas značajna reciklažna sirovina koja osim bakra može sadržati Zn, Ni, Co, Mo, Sn i dr. i čijom se preradom štiti životna sredina, zemljišni prostor i mineralni resursi, uz ekonomsku dobit.

Tehnologije koje se danas koriste u pirometalurškoj proizvodnji omogućavaju da sadržaj bakra u finalnoj šljaci bude ispod 0,6% (Sanchez, 2013). Inače, šljake sa sadržajem bakra ispod 0,8% se deponuju kao otpad ili se prodaju kao proizvod sa osobinama sličnim prirodnom bazaltu (kristalne šljake) ili obsidianu – crnom vulkanskom staklu (amorfne šljake) (Gorai i dr., 2003).

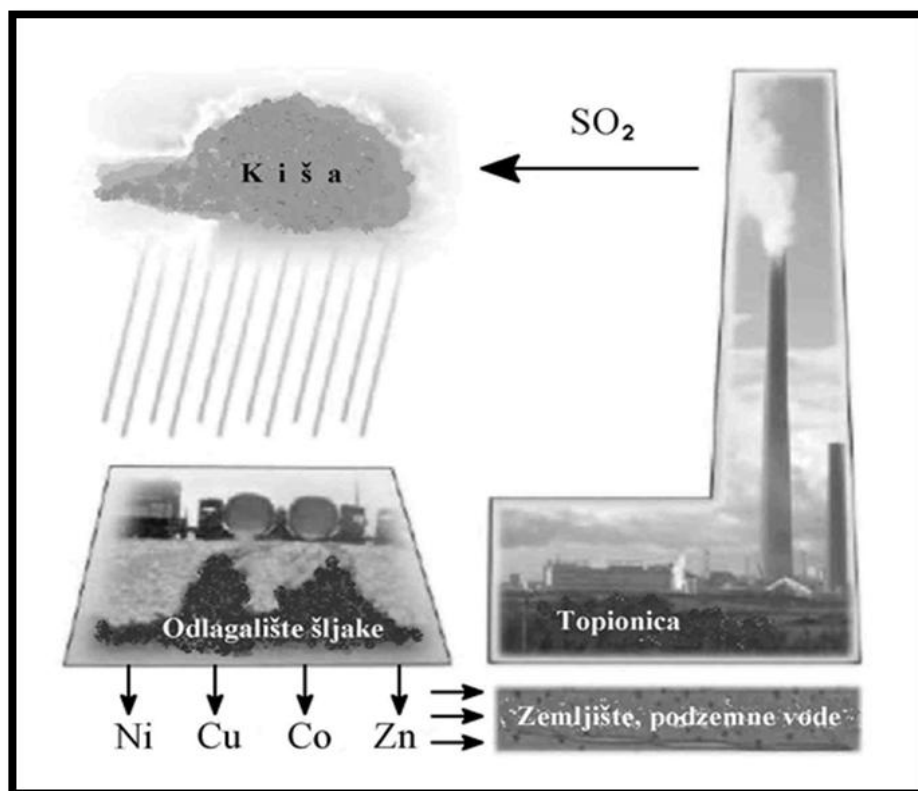
Jednačinama od (1) do (7) prikazan je jako pojednostavljen hemizam pirometalurškog dobijanja bakra i nastajanja šljake, polazeći od halkopirita kao najzastupljenijeg minerala bakra (Primary Metal Production). U stvarnom procesu uključeni su i mnogi drugi oksidi, sulfidi i sulfati sa mnogo sporednih reakcija i alternativnih reakcionih puteva.



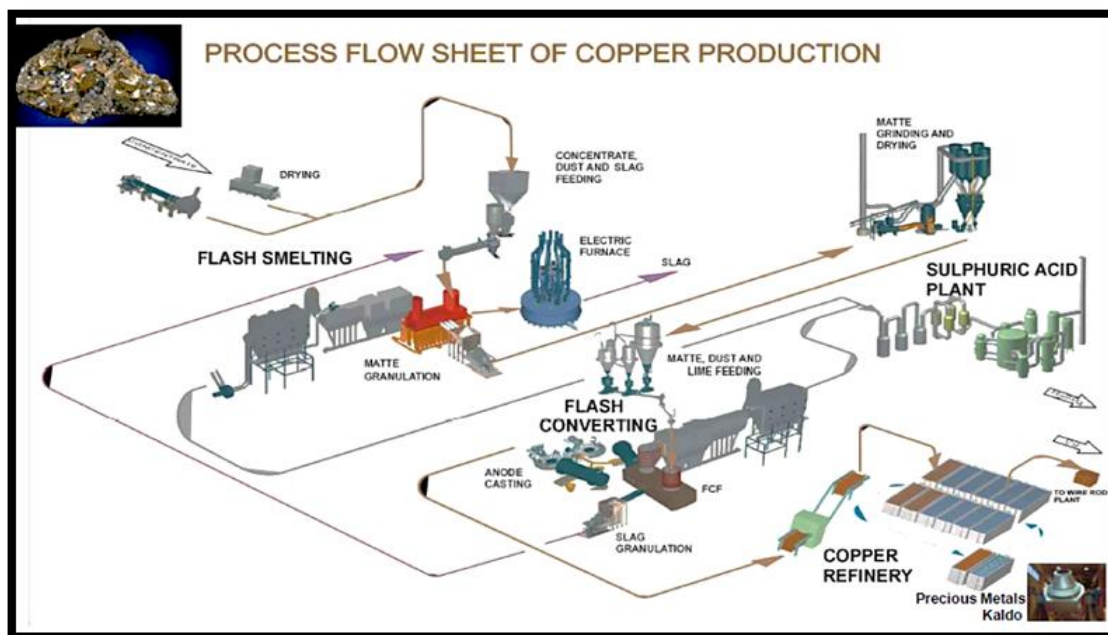
Formiranje bakrenca i šljake, oksidacionim topljenjem koncentrata bakra na visokim temperaturama (1200°C) i uz dodatak topitelja (SiO₂), u najzastupljenijim fleš pećima, može se prikazati sledećim reakcijama (Gupta, 2003; Perederiy, 2011; Najdenov, 2013):



Deo sulfida železa se oksiduje i reaguje sa SiO_2 , dajući tečnu šljaku čiju osnovu čini fero-silikatna matrica tj. fajalit (Fe_2SiO_4), dok se izvesna količina oksiduje u magnetit (Fe_3O_4) koji se rastvara u šljaci (reakcije (10) i (11)). Nastala silikatna šljaka ima manju gustinu od bakrenca (teške faze topljenja) te isplivava na površinu rastopa i uklanja se iz sistema (slika 9).



Slika 8. Deponija šljake kao izvor zagađenja zemljišta i podzemnih voda (Perederiy, 2011)



Slika 9. Tehnološka šema proizvodnje bakra najrasprostranjenijim Outotec procesom topljenja koncentrata bakra u lebdećem stanju (Reuter, 2013)

Sa slike se vidi da šljaka iz faze topljenja – flash smelting (1,5% Cu) ide na "čišćenje" metodom redukcije u električnoj peći, dok se šljaka iz faze konvertovanja – flash converting (5-6% Cu) granulise, meša sa ulaznim koncentratom i ide ponovo na topljenje.

Rastop šljake se izliva iz peći na 1000-1300°C. Kada se rastopljena šljaka hladi na vazduhu (slika 10) formira se gust i težak kristalni produkt sa većim brojem različitih mineralnih faza. Pri brzom hlađenju tj. očvršćavanju, izlivanjem rastopa šljake u vodu, gradi se amorfnu tzv. granulisanu šljaku u kojoj je distribucija metala mnogo ujednačenija⁷. Generalno, glavni sastojci svih bakarnih šljaka su Fe i SiO₂ u količinama od 25-50% (Shen i Forsberg, 2003), a fajalit je glavna faza u bilo kojoj šljaci iz topioničke prerade bakra.

Hemijski sastav šljake se razlikuje u zavisnosti od tipa peći ili procesa proizvodnje i svakako ulazne rude odnosno koncentrata. Procentualno učešće glavnih oksida u bakarnoj šljaci može varirati u sledećem opsegu: Fe₂O₃: 35–60%; SiO₂: 25–40%; CaO: 2–10%; Al₂O₃: 3–15%; CuO: 0,3–2,1%; MgO: 0,7-3,5% (Shi i dr., 2008).

⁷U zavisnosti od načina hlađenja šljake (sporo hlađenje na vazduhu ili brzo hlađenje vodom potapanjem ili granulisanjem) količina staklene faze u šljaci može varirati od 35% do 95% (Tixier, 2000.)



Slika 10. Izlivanje rastopa šljake na deponiju

Prema [Gorai i dr. \(2003\)](#) tipičan sastav bakarne šljake je sledeći: Fe (kao FeO ili Fe_3O_4): 30-40%; SiO_2 : 35-40%; Al_2O_3 : $\leq 10\%$; CaO: $\leq 10\%$; Cu: 0,5-2,1%. Hemijska analiza različitih vrsta šljaka prikazana je u tabeli 1. Vidi se da su glavni konstituenti šljake železo-, silicijum-, aluminijum- i kalcijum-oksidi uz limitirani sadržaj bakra ([Gorai i dr., 2003](#); [Sanchez i Sudbury, 2013](#)). U tabeli 2 takođe je prikazan prosečan sastav topioničke šljake dobijen iz različitih literaturnih izvora ([Alter, 2005](#)). Prikazane koncentracije glavnih konstituenata šljake su u skladu sa podacima iz tabele 1.

Tabela 1. Hemijska analiza šljake iz različitih topionica u svetu

Fe %	SiO ₂ %	CaO %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	S %	Cu %	Co mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Zn mg/kg
44,78	40,97	5,24	1,16	3,78	1,06	--	--	--	--	--
39,65	31,94	3,95	2,82	2,4	--	1,01	1040	420	150	7220
41,53	37,13	--	--	--	0,11	0,79	--	--	--	--
47,8	29,9	--	--	--	--	0,7	--	--	--	--
44,7-47,7	28,5-32	1,6-3,9	--	--	0,3-0,9	0,5-0,95	Tr-8	--	14-20	170-2850
47,13	--	--	--	--	1,47	0,68	2200	300	500	500
44	28	--	--	--	--	0,6	1300	--	600	--
47,8	26,1	0,7	1,0	6,8	1,5	0,82	4000	--	--	1500
44,8 (oksid)	24,7	10,9	1,7	15,6	0,28	2,1	--	4000 (oksid)	--	--
34,62 (oksid)	27,16	17,42	3,51	14,7	0,33	1,64	--	4900 (oksid)	--	--

Oksidi železa, SiO_2 , Al_2O_3 , CaO i MgO čine više od 95% ukupno prisutnih oksida u šljaci. Brojne XRD⁸ analize iskristalisale šljake pokazuju da su dve dominantne faze u bakarnoj šljaci fajalit, Fe_2SiO_4 i magnetit, Fe_3O_4 ⁹ (slike 11 i 12) bez obzira na proces proizvodnje. Fajalit je najrasprostranjeniji član olivinske grupe minerala opšte formule M_2SiO_4 , gde je M najčešće Fe i Mg. U nekim šljakama pored fajalita mogu se naći i forsterit, Mg_2SiO_4 i montičelit, CaMgSiO_4 ili njihove izomorfne smeše (Mihailova i Mehandjiev, 2010). Gorai i dr. (2003) su XRD analizom utvrdili sledeće faze u šljaci: $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, Fe_3O_4 i $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{SiO}_3)_2$. XRD analiza na slici 12 pokazuje da su fajalit i magnetit glavne faze i u šljaci fleš peći i u konvertorskoj šljaci. Pošto se XRD analizom ne mogu detektovati faze čiji je sadržaj $\leq 3\%$, jedinjenja bakra ne mogu biti određena ovom metodom.

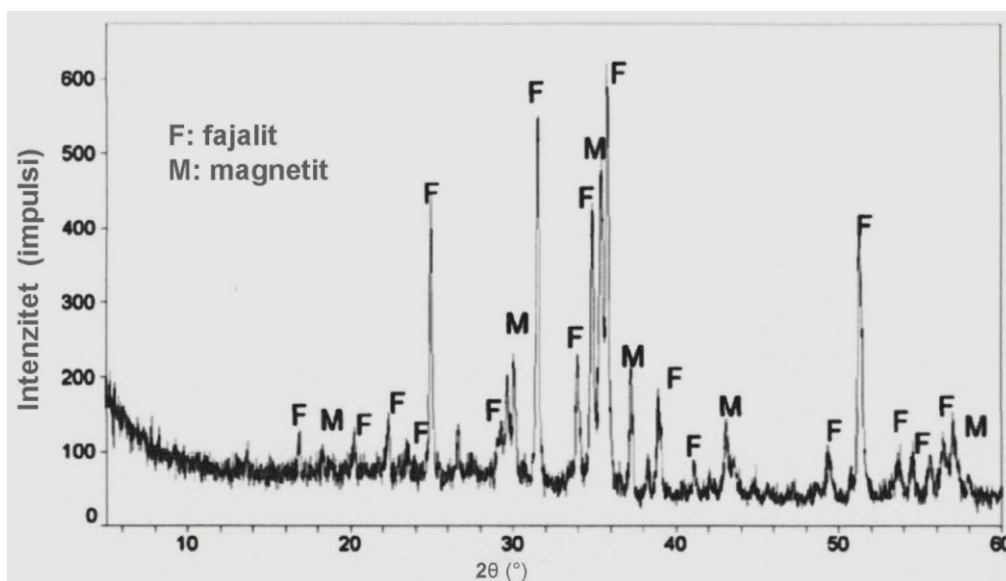
Tabela 2. Prosečan sastav topioničke šljake

Elementi ili oksidi	% maseni
Aluminijum-oksidi (Al_2O_3)	3,5
Srebro (Ag)	0,05
Arsen (As)	0,1
Zlato (Au)	0,0001
Bizmut (Bi)	0,01
Kadmijum (Cd)	<0,01
Kalcijum-oksidi (CaO)	3,0
Hrom(III)-oksidi (Cr_2O_3)	0,25
Kobalt (Co)	0,09
Bakar (Cu)	1,50
Železo (Fe)	40,0
Živa (Hg)	<0,00002
Magnezijum-oksidi (MgO)	2,0
Platina (Pt)	<0,0001
Sumpor (S)	1,0
Antimon (Sb)	0,2
Silicijum-dioksidi (SiO_2)	35,0
Selen (Se)	<0,0005
Telur (Te)	<0,0002
Cink (Zn)	1,4

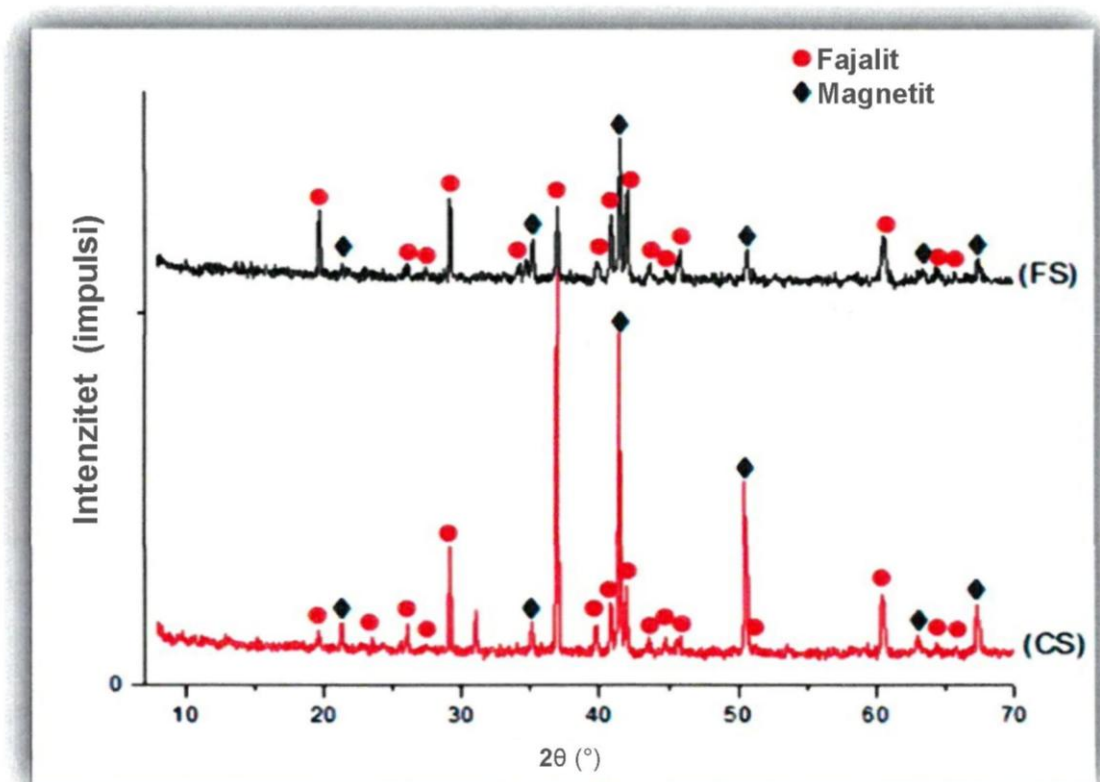
⁸X-ray diffraction analysis (XRD), X-rej difrakciona analiza ili rendgenska difrakciona analiza (RDA)

⁹Magnetit, FeFe_2O_4 ili $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ po strukturi pripada grupi spinela (feritski) (Tučan, 1957)

Analiza jedinjenja bakra u šljaci utvrđena je optičkom i elektronskom mikroskopijom (slike 13 i 14).

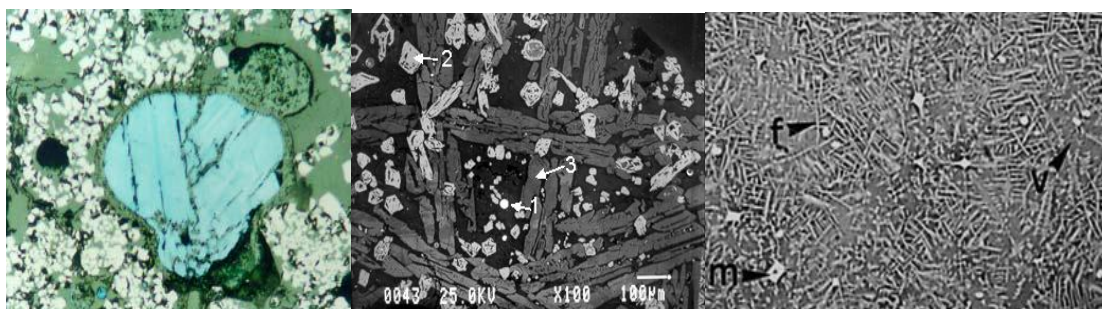


Slika 11. XRD analiza šljake plamene peći (F – fajalit, M – magnetit)

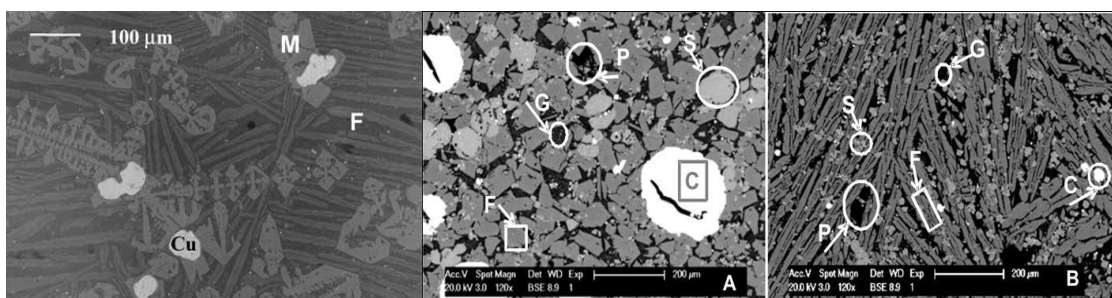


Slika 12. XRD analiza šljake fleš peći (FS) i konvertorske šljake (CS)
(Mihailova i Mehandijev, 2010)

Bakar je u većini šljake prisutan kao čvrst sulfidni rastvor Cu-Fe-S koji je u obliku kapljica uklopljen u železo-silikatnoj osnovi šljake. U brojnim istraživanjima bakar je u šljaci identifikovan kao Cu_2O , CuO , bakrenac ($\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$), halkozin (Cu_2S), beli metal ($\text{Cu}_2\text{S}_{1-x}$), kovelin (CuS), Cu^0 , bornit (Cu_5FeS_4), halkopirit (CuFeS_2), digenit (Cu_9S_5) i dr. (Piatak i dr., 2003; Jalkanen i dr., 2003; Gorai i dr., 2003; Sarrafi i dr., 2004; Das idr., 2010; Vitkova i dr., 2010; Coursol i dr., 2012; Nadirov i dr., 2013; Wang i dr., 2013).



Slika 13. Levo – LOM¹⁰ mikrofotografija šljake na kojoj se vidi kapljica sulfida bakra (plavo) okružena magnetitom (bilo) i mala kuglica bakrenca (dole lijevo); Sredina – SEM¹¹ mikrofotografija tipičnog uzorka šljake na kome se vidi fajalitni skelet (3) u koji je srastao magnetit (2) i raspršene kapljice bakra (1) u staklu (crne i tamne površine) (Shugar, 2006); Desno – SEM mikrofotografija šljake plamene peći (f – fajalit, m – magnetit, v – staklasta silikatna matrica, 585x) (Herrerros i dr., 1998).



Slika 14. Levo – LOM mikrofotografija silikatne šljake (Cu – bakar, M – magnetit, F – iskristalisali silikat železa (fajalit) sa staklenom silikatnom šljakom između kristala); Desno – SEM mikrofotografije silikatne šljake (F – fajalit, S – magnetit (spinel), G – staklo, C – sulfide bakra, P – pore) (Jalkanen i dr., 2003; Wang i dr., 2013).

¹⁰Svetlosni optički mikroskop (eng. Light optical microscope)

¹¹Skenirajući elektronski mikroskop (eng. Scanning electron microscope)

Mikrostruktura topioničke šljake pokazuje da je fajalit dominantna kristalna faza koja se najčešće pojavljuje u obliku izduženih agregata –lamela ili pločica, a ređe u vidu dendrita. Magnetit je sledeća kristalna faza spinelne strukture i pojavljuje se u trostranim, četvorostranim, petostranim ili nepravilnim oblicima tj. ima poligonalnu ili skeletnu morfologiju. Glavnu masu šljake čini staklena faza u kojoj su iskristalisali fajalit i magnetit. Uključci sulfida bakra u šljaci su posledica rastvaranja sulfida bakra u šljaci ili mehanički zahvaćenog bakrenca rastopom šljake. Najzastupljenija sulfidna faza bakra u šljaci egzistira u obliku sfernih čestica (kapljice, kuglice, loptice) različitih veličina, od nekoliko do nekoliko stotina mikrometra (Herreros i dr., 1998; Piatak i dr., 2003; Jalkanen i dr., 2003; Mihailova i Mehandjiev, 2010; Wang i dr., 2013).

2.3. Reciklaža i upotreba šljake

2.3.1. Izdvajanje bakra iz šljake

Gubitak bakra sa šljakom je dobro poznat problem u pirometalurgiji bakra. Uobičajeno je da se bakarne šljake sa sadržajem bakra $\geq 1\%$ podvrgavaju procesima reciklaže tj. čišćenja da bi se iz njih dodatno izdvojio bakar i drugi vredni metali i time povećalo iskorišćenje. Topionice bakra fokusirane su na revalorizaciju bakra iz šljake, a primenjene metode zavise od samog procesa proizvodnje bakra, kakarakteristika šljake i jalovine šljake, cene koštanja njihovog bezbednog odlaganja bez štetnog uticaja na životnu sredinu i dr. Industrijski procesi prečišćavanja bakarne šljake sa ciljem njene redukcije i valorizacije bakra (i drugih metala) uključuju pirometalurške procese kao i procese flotacijske koncentracije. Hidrometalurški procesi, za sada, ne nalaze primenu u industriji, ali se intezivno istražuju (Demetrio i dr., 2000).

U zavisnosti od vrste šljake i proizvodnog procesa, a kako je već pomenuto, šljaka se vraća ponovo u proces topljenja i/ili se podvrgava procesima čišćenja¹² korišćenjem različitih tipova peći¹³. U ovim pećima šljaka se topi u prisustvu reducenata (metalurški koks, ugljena prašina, grafitna elektroda). Reč je o tzv. "karbotermijskoj redukciji" pri

¹²Zbog operacija čišćenja šljake moraju biti lagano hladene da bi više iskristalisale, naročito iznad 1000°C, da bi se pospešilo srastanje i rast čestica metalnog bakra i bakrenca (Reuter i dr., 2004).

¹³Slag cleaning furnace (SCF) – peć za čišćenje šljake

kojoj se vrši redukcija metalnih oksida ugljenikom na visokim temperaturama, po reakcijama (12) i (13).

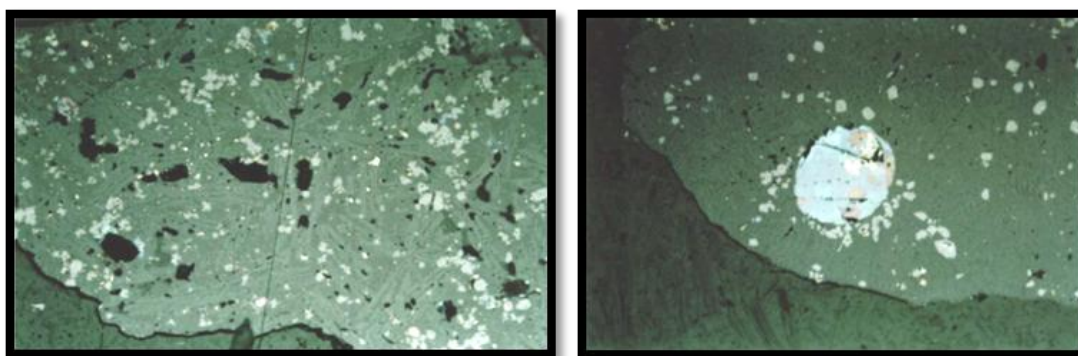


Raspršene i veoma fine kapljice bakra, nastale po jednačini (12), se sjedinjavaju u veće i zajedno sa mehaničkim uključcima bakrenca i metalnog bakra prolaze kroz sloj šljake i talože se na dnu peći, formirajući bakrenac (~70% Cu) kao težu fazu. Redukcijom magnetita po reakciji (13) smanjuje se sadržaj magnetita i viskozitet šljake. Šljaka manje gustine kao lakša faza ostaje iznad bakrenca formirajući sloj prečišćene šljake (Demetrio i dr., 2000; Banda i dr., 2002; Reuter i dr., 2004; Schlesinger i dr., 2011; Chikashi, 2011; Sanchez i Sudbury, 2013).

Flotacijska koncentracija bakarne šljake primenjuje se na industrijskom nivou već decenijama u brojnim rudnicima širom sveta i slična je flotaciji sulfidnih ruda bakra. Primenjuje se na konvertorskim šljakama, bogatim bakrom, ali i na šljakama plamenih i fleš peći. Prema podacima Magma Copper Company's San Manuel (Slag reprocessing, 1993), rudnik bakra San Manuel u Arizoni počeo je sa radom 1950., a flotacija šljake plamene peći započela je 1974. i trajala do 1988. godine. Nakon toga flotirane su konvertorska (5-7% Cu) i šljaka fleš peći (1,8-2,36% Cu). Iskustva iz Čilea pokazuju da svaka od 7 topionica bakra u ovoj zemlji ima sopstveni pristup u prečišćavanju šljake. Pored različitih pirometalurških metoda u tri topionice (Chuquicamata, Potrerillos, Paipote) šljaka se tretira i flotacijskom koncentracijom (Demetrio i dr., 2000). Za efikasno flotiranje šljake neophodno je njeno sporo hlađenje u početnom stadijumu kako bi se omogućilo česticama bakra da koagulišu i kristališu. Iskustva pokazuju da su prvih osam sati hlađenja šljake najkritičniji jer imaju uticaja na optimalno iskorišćenje bakra. Šljaka iz fleš peći i konvertorska šljaka se prenose do jama za hlađenje šljake, kako bi se omogućilo da šljaka otvrdne i minerali bakra iskristališu. Šljaka izlivena u jame hladi se više sati na vazduhu, zatim se hladi prskanjem vodom i eventualno dodatno hladi na vazduhu. Proces hlađenja traje 2-3 dana, a nakon toga se ohlađena šljaka drobi, melje i flotira. Iskorišćenja na bakru kreću se od 80-90% (Slag reprocessing, 1993; Demetrio i dr., 2000; Das i dr., 2010) uz dobijanje koncentrata sa 25-30% bakra.

Sarrafi sa saradnicima (Sarrafi i dr., 2004) je pokazao da je način hlađenja šljake jako važan parametar za iskorišćenje bakra pri flotaciji šljake plamene peći. Pored uobičajenih faktora koji utiču na flotaciju (veličina čestica, pH, količina i vrsta kolektora i aditiva, vreme flotacije), ovi autori su ispitali i uticaj brzine hlađenja šljake na njenu flotabilnost odnosno iskorišćenje bakra. Sporim hlađenjem šljake, iz njenog rastopa, pri očvršćavanju dolazi do ukрупnjavanja (povećanja veličine) čestica bakra sadržanih u mineralima usled difuzije i koagulacije sitnijih čestica. Za tu svrhu šljaka je zagrevana sat vremena na 1300°C, a zatim je rastop lagano hlađen do oko 900°C, brzinom hlađenja od 1,5°C/min u električnoj peći.

Eksperimenti flotiranja rađeni su sa ovom sporo hlađenom šljakom i sa šljakom direktno hlađenom na vazduhu. Veličine čestica minerala bakra u funkciji brzine hlađenja šljake date su mikrografijama na slici 15, dok su u tabeli 3 dati uporedni rezultati eksperimenata flotiranja izvedenih sa ova dva tipa šljake.



Slika 15. Mikrografije fajalitne šljake hlađene na vazduhu (slika levo) i sporo hlađene šljake (slika desno) u kojoj su raspršene čestice minerala bakra (halkozina, halkopirita i bornita) (Sarrafi i dr., 2004).

Tabela 3. Poređenje rezultata dobijenih flotiranjem šljaka sa različitim brzinama hlađenja (Sarrafi i dr., 2004)

Tip šljake	Šljaka hlađena na vazduhu	Sporo hlađena šljaka
Čestice od 75 µm dobijene usitnjavanjem (%)	90,6	98,74
Bakar u koncentratu (%)	13,8	8,43
Bakar u jalovini šljake (%)	0,4	0,25
Iskorišćenje (%)	72,35	83,88
Efikasnost separacije (%)	67,9	72,82

Veće iskorišćenje bakra i efikasnija separacija kod sporo hlađene šljake zajedno sa poboljšanom meljivošću uslovljeno je korisnim uticajem usporenog hlađenja šljake. Pri osnovnom flotiranju šljake hlađene na vazduhu iskorišćenje bakra bilo je 72% i dobijen je koncentrat sa 12,6% Cu. Kod sporo hlađene šljake postignuto je značajno iskorišćenje (oko 85%) i smanjeno je vreme usitnjavanja na manje od 30 minuta (Sarraf i dr., 2004).

Pošto je flotacija bakarne šljake slična flotaciji sulfidnih ruda, treba reći da je ova metoda efikasna samo za šljake koje u sebi sadrže pretežno sulfidni i metalni bakar. Ako je sadržaj oksidnog bakra u šljaci povećan i ako je bakar skoncentrisan u finim frakcijama (ispod 75 μm) flotacijska koncentracija bakarne šljake biće neefikasna.

Flotacija bakarne šljake, zbog svoje jednostavnosti i efikasnosti, bila je u širokoj upotrebi u prošlosti za revalorizaciju bakra u malim rudnicima. Iako se i dalje vrše istraživanja u ovoj oblasti (Arslan i dr., 2002; Saraffi i dr., 2004; Bruckard i dr., 2004; Das i dr., 2010), smatra se da flotacija šljake postaje manje važna zbog smanjenog sadržaja bakra u šljaci, a kao rezultat novih metoda optimizacije u procesima topljenja (Sanchez i Sudbury, 2013). Ovo se može videti na osnovu tabela 4 i 5, u kojima je prikazan sastav šljake iz fleš peći (tabela 4) i sastav finalne šljake (tabela 5), nakon čišćenja karbotermijskom redukcijom sa koksom (Busolic i dr., 2009). S druge strane, pirometalurški procesi su energetske vrlo zahtevni, a u pojedinim topionicama flotacija bakarne šljake je uključena kao standardna procedura u reciklaži bakra.

Tabela 4. Hemijska i mineraloška karakterizacija šljake fleš peći (Busolic i dr., 2009)

Jedinjenje	Cu ₂ O	Cu ₂ S	FeS	FeO	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Ostalo
Mas %	0,76	2,00	1,17	40,61	12,38	33,00	2,12	0,69	7,27
Element	Cu	Fe	S	Si	Al	Ca	As mg/kg		
Mas %	2,27	41,3	0,83	15,4	1,60	0,49	74		

Tabela 5. Hemijski sastav finalne šljake u funkciji dodatka koksa (1450°C, CaO/SiO₂ = 60/40 u sistemu CaO-SiO₂-FeO, vreme redukcije 50 min, šljaka hlađena u atmosferi azota) (Busolic i dr., 2009)

Dodatak ugljenika (stehiomet. %)	Hemijski sastav					
	Metal		Finalna šljaka			
	Cu %	Fe%	Cu%	Fe%	S%	As %
75	13,18	82,20	0,24	28,53	0,13	0,03
100	6,6	92,90	0,15	15,94	0,13	0,03
130	7,40	92,20	0,09	9,94	0,17	0,02
150	6,20	93,20	0,06	7,11	0,36	0,02

2.3.2. Upotreba šljake

Prečišćene šljake i šljake sa niskim sadržajem bakra i pratećih metala iz kojih nije ekonomično valorizovati bakar, koriste se kao dodatak u proizvodnji različitih vrsta proizvoda kao što su: abrazivni i rezni alati i abrazivi, cement, malter i beton, keramičke pločice i staklo, asfaltne mešavine i dr. (Gorai i dr., 2003). Zbog svojih dobrih izolacionih i drenažnih karakteristika, šljaka se koristi i kao punilac i drenažni materijal za izgradnju kuća i puteva. Pored toga, šljakom se zatrpavaju otkopni prostori u rudnicima, a najgora opcija je odlaganje šljake na deponiju.

Svakako da se najveće količine šljake koriste u građevinskoj industriji jer je brzi rast ove industrije u mnogim zemljama doveo do nedostatka dostupnih prirodnih resursa. Korišćenjem šljake čuvaju se prirodni resursi i štiti životna sredina. Bakarna šljaka se koristi u obliku finog (sprašenog) agregata koji se dodaje cementu, malteru ili betonu da bi im se poboljšale fizičko-hemijske karakteristike (čvrstoća, gustina, obradivost, žilavost, otpornost na koroziju, abraziju, sakupljanje i zamrzavanje, poroznost, trajnost). Utvrđeno je da se dodatkom agregata šljake od 5 do 15% dobija portland cement sa uporedivom ili većom čvrstoćom na pritisak od standardnog portland cementa. Beton, solidne jačine i izdržljivosti, se može dobiti korišćenjem 40-50% finog agregata šljake umesto peska (Tixier i dr., 1997; Shi i Qian, 2000; Zain i dr., 2004; Al-Jabri i dr., 2009; Pazhani i Jeyarej, 2010; Wu W dr., 2010; Al-Jabri i dr., 2011; Brindha i Nagan, 2011). Pored navedenog, velike količine agregata šljake koriste se kao nasipni materijal pri izgradnji puteva, a dodaju se i vrućim asfaltnim mešavinama za kolovoze. Granulisana šljaka koristi se i u tehnologiji silikata: kao vezivo u proizvodnji brusnih i reznih ploča i tocila; za proizvodnju podnih i zidnih pločica povećane tvrdoće, smanjene poroznosti i otpornih na dejstvo kiselina; za dobijanje obojenog stakla (zeleno, žuto, braon, crno) (HAGLER BAILLY, INC., 1998; Marghussian i Maghsoodipoor, 1999; Gorai i dr., 2003; Pundhir i dr., 2005).

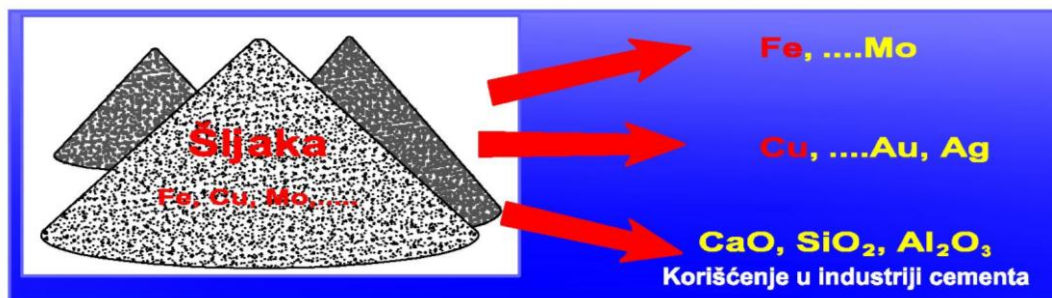
U Evropi, bakarna šljaka se koristi za proizvodnju blokova namenjenih eksploataciji u morskoj vodi zbog njihove velike gustine i inertnosti. Veliku primenu šljaka ima i kao abraziv za čišćenje (peskarenje) čeličnih konstrukcija brodova i mostova. Takođe, koristi se za proizvodnju staklene vune uz dodatak kreča i glinice i za popunjavanje rudničkih otkopa (Sanchez i Sudbury, 2013). U Boliden's Ronnskar topionici (Švedska) prečišćena šljaka se granulise brzim hlađenjem vodom, pri čemu se

dobija potpuno amorfan granulat koji ima svoj komercijalni naziv Iron Sand (FeSiO_2). Reč je o "železo-silikatnom" pesku tj. ferosilikatnoj šljaci, sa sadržajem 36,6% Fe i 36% SiO_2 , koji doprinosi održivom razvoju zbog uštede prirodnih resursa i bez štetnih uticaja na životnu sredinu. Naime, pokazalo se da je ovakva, granulirana, šljaka dobar termoizolacioni i drenažni material, čime je naročito pogodna za izradu puteva i podzemnih konstrukcija u hladnim klimatskim uslovima, a koristi se i za peskarenje. Na slici 16 prikazana je rekonstrukcija ulice u Skelleftea (Švedska) gde se kao podloga (od 30 do 70 cm) za nanošenje asfaltnog sloja koristi granulirana šljaka tzv. Iron Sand. Navedeno je da je oko 100 km puteva u Švedskoj rekonstruisano upotrebom ove šljake (Borell, 2005).



Slika 16. Rekonstrukcija ulice korišćenjem granulirane šljake – Boliden Iron Sand

Na osnovu prethodno rečenog očigledno je da bakarna šljaka predstavlja značajnu sekundarnu sirovinu. Pri tome, šljake iz ranijih vremena predstavljaju značajan izvor bakra i pratećih metala, dok se prečišćene šljake iz savremenih pirometalurških procesa najčešće koriste u građevinskoj industriji (slika 17).



Slika 17. Korišćenje šljake kao sekundarne sirovine (Borell, 2005).

2.4 Šljaka plamene peći iz Topionice bakra u Boru

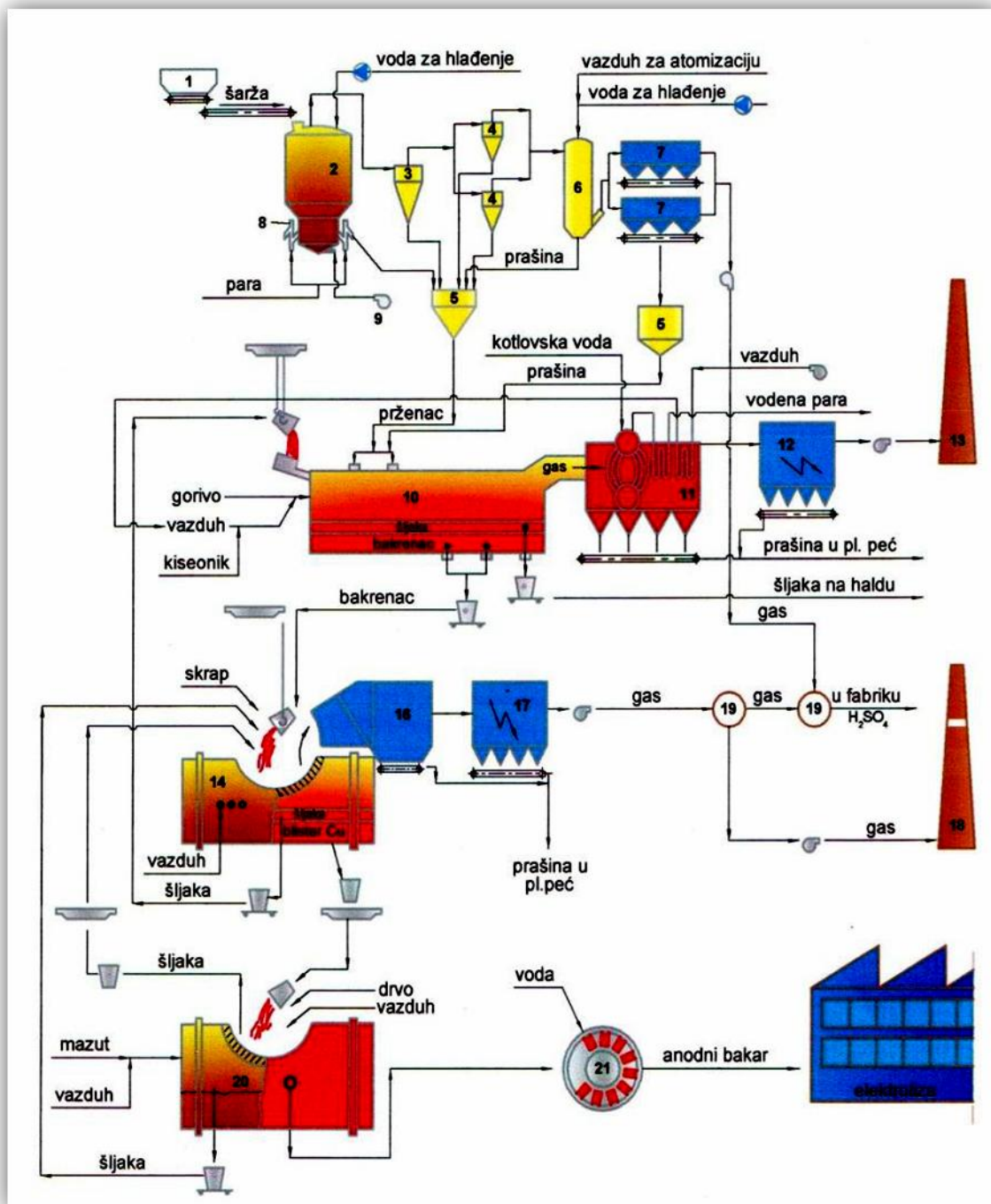
2.4.1. Nastajanje šljake i postupci njene valorizacije

Savremena proizvodnja bakra, topljenjem koncentrata bakra, započela je u Boru 1961. godine puštanjem u rad nove topionice. Kapacitet topionice se uvećava 1971. godine puštanjem u rad druge plamene peći i time topionica dobija današnji¹⁴ izgled i kapacitet. Proces proizvodnje bakra u Topionici u Boru obuhvata prženje šarže u fluo-solid reaktoru, topljenje prženca u plamenoj peći, konvertovanje bakrenca u Pierce-Smith konvertorima i rafinaciju blister bakra do anodnog bakra u anodnim pećima.

Dobijene anode transportuju se u pogon Elektrolize gde se putem elektrolitičke rafinacije proizvodi katodni bakar, čistoće 99,99%. Reaktorski i konvertorski izlazni gas koristi se za proizvodnju sumporne kiseline, dok se plamenopećni gasovi ispuštaju u atmosferu (Mitovski, 2015). Na slici 18 prikazana je tehnološka šema pirometalurške proizvodnje bakra u Topionici u Boru.

Generalno posmatrano, metalurške šljake topionice bakra u Boru su šljaka plamenih peći, konvertorska šljaka i šljaka anodne rafinacije. Obzirom da se šljaka konvertora prerađuje u plamenim pećima, a šljaka anodnih peći u konvertorima, tj. imaju zatvoren ciklus prerađivanja, kao jedine otpadne mogu se smatrati šljake plamenopećnog topljenja, kako je i prikazano na slici 18.

¹⁴Nova topionica bakra prema Outokumpu flash-smelting tehnologiji i fabrika sumporne kiseline su u fazi probne proizvodnje što je donekle izmenilo dosadašnji izgled topionice, a izmieniće i kapacitet proizvodnje.



Slika 18. Tehnološka šema pirometalurške proizvodnje bakra u Boru (1-silos za šaržu, 2-fluosolid reaktor, 3,4-cikloni, 5-silos, 6-kula za hlađenje gasova, 7,12,17-elektrofiltri, 8-preliv prženca (fluosil), 9-duvaljka za vazduh, 10-plamena peć, 11-utilizacioni parni kotao, 13-dimnjak, 14-PS konvertor (Pierce-Smith), 15-dimohvatač, 16-komora za hlađenje, 18-dimnjak, 19-mešna kula, 20-anodna peć, 21-livna mašina) (Mitovski i Ćirković, 2007).

U odnosu na ukupnu masu istopljene šarže, na šljaku plamene peći odlazi oko 70%, odnosno, na svaku tonu proizvedenog bakra nastaje oko 4 – 4,5 tona šljake¹⁵ (Stanojlović i Sokolović, 2010). Otpadna šljaka plamenih peći se kontinuirano proizvodi, diskontinuirano ispušta u kupole i tzv. šljakovozom u količinama do 500.000 tona godišnje, u vreme dok su pogoni RTB-a Bor radili punim kapacitetima, odvozi na haldu i odlaže. U zavisnosti od efikasnosti procesa topljenja i iskorišćenja bakra (oko 93%) topionička šljaka u proseku sadrži 0,65 – 0,8% Cu, 0,4 g/t Au, 7,5 g/t Ag, a ponekad i znatno više. Procenjeno je da je, od početka prošlog veka do danas, deponovano oko 16 – 18 miliona tona šljake. Pored toga, svakodnevno, u zavisnosti od kapaciteta metalurške prerade, nastaje oko 700 – 1000 tona šljake (Grujić i dr., 2006; Stanojlović i dr., 2006; Stanojlović i Sokolović, 2010).

Ogromne količine, do sada na postojeću haldu odloženih otpadnih šljaka, i takođe velike količine otpadnih šljaka iz aktuelne i buduće proizvodnje bakra, uzrokuju široku lepezu značajnih problema. Sve to kao nužnost nameće istraživanja u pravcu njihove valorizacije i samim tim rešenja problema.

Sveukupno posmatrano, šljake plamenih peći topionice u Boru se mogu posmatrati ne samo kao izvor dopunske proizvodnje obojenih metala, nego i kao sirovina za proizvodnju plemenitih metala, eventualno magnetita i molibdena i kao potencijalna sirovina za razne vidove građevinske industrije.

Prvo zabeleženo korišćenje topioničkih šljaka u Boru je izrada kocki kojima su bile svojevremeno popločane neke ulice u Boru. Određeni tragovi toga graditeljstva vidljivi su i danas u Boru. Od brojnih istraživanja sprovedenih u cilju valorizacije topioničke šljake, flotacijska koncentracija konvertorske i šljake plamene peći zauzima vodeće mesto. Prva zabeležena obimna istraživanja rađena su početkom 70-ih godina prošlog veka da bi se nastavila početkom 90-ih godina. Krajem 90-ih godina urađena su idejna varijantna rešenja prerade šljake flotacijskim putem, za kapacitet od 50.000 i 500.000 t/god. U okviru istih su razmatrane mogućnosti korišćenja postojećih postrojenja flotacije u Boru, kao i izgradnje neophodnog minimuma novih postrojenja. Dana 01.06.2001. godine u borskoj flotaciji počinje prva prerada šljake plamene peći sa odlagališta, a 12.06.2002 .godine i eksperimentalna proizvodnja. Istovremeno i laboratorijska i industrijska istraživanja rađena su na šljaci plamene peći, pre i za vreme

¹⁵Za šaržu sa prosečnim sadržajem bakra u koncentratu od 18-20% i 10-15% topitelja u masi šarže.

industrijske proizvodnje (Stanojlović i dr., 2006; Mitrović i Jovanović, 2007; Urošević i dr., 2009; Stanojlović i Sokolović, 2010¹⁶). U prvoj godini prerade topioničke šljake (2002.), iskorišćenje bakra je bilo oko 63,50% ali je kasnijih godina opadalo (2003. – 57,055%; 2004. – 51,28%; 2005. – 36,57%; 2006. – 36,20%; 2007. – 38,91%; 2008. – 36,12%; 2009. – 31,66%) i zadržalo se na ispod 40%, iako su u laboratorijskim istraživanjima postizana iskorišćenja oko 70%. Tokom industrijskih ispitivanja vršene su granulometrijske i mineraloške analize proizvoda mlevenja i flotiranja te je konstantovano da se na ulazu u osnovno flotiranje čak 72,53% sulfidnog bakra nalazi u klasama krupnoće ispod 38 μm , dok se u definitivnoj flotacijskoj jalovini 61,78% bakra nalazi u klasama krupnoće takođe ispod 38 μm . U ovim činjenicama i podatku da se mlevenje šljake vrši 65 % na -74 μm , treba tražiti razloge nisko ostvarenih iskorišćenja bakra iz šljake u postupcima flotiranja. Pored toga, treba imati u vidu i prisustvo oksidnog bakra u šljaci, koji takođe ne flotira.

2.4.2. Karakterizacija šljake plamene peći

Šljaka plamene peći topionice u Boru je heterogeni materijal koji se odlaže na deponiju šljake u koritu Borske reke. Hemijski i mineraloški sastav šljake varira, pre svega, u zavisnosti od ulaznih koncentrata, domaćih i uvoznih, koji su prerađivani u dugom vremenskom periodu. Ipak, samo nekoliko osnovnih kristalnih faza identifikovano je XRD analizom, u različitim uzorcima šljake. To su, najzastupljeniji fajalit (Fe_2SiO_4), zatim fajalit obogaćen magnezijumom ($(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$ – olivin), magnetit (Fe_3O_4), pirit (FeS_2) i eventualno kvarc (SiO_2). Takođe je ustanovljeno da se u šljakama nalazi i određena količina amorfne faze čiji udeo nije bilo moguće odrediti (Gržetić i Brčeski, 1995). Hemijski sastav makro i mikro elemenata u borskim šljakama, određen 1995. godine, prikazan je u tabeli 6.

¹⁶U monografiji "Topionička šljaka – produkcija i prerada šljake topionice bakra u Boru" autori su detaljno predstavili brojna sopstvena istraživanja i svetska iskustva na valorizaciji bakra iz šljake flotacijskom koncentracijom.

Tabela 6. Hemijski sastav uzorka šljake iz 1995. Godine

Makroelementi	Sadržaj, %	Mikroelementi	Sadržaj, %
Cu kao CuO	0,71	Ba	0,042
Fe kao Fe ₂ O ₃	48,08	Ge	<0,001
S kao SO ₃	1,58	Sn	0,018
Si kao SiO ₂	35,02	Sb	0,028
Al kao Al ₂ O ₃	5,17	V	0,004
Ca kao CaO	5,07	Cr	0,006
Mg kao MgO	2,06	Mn	0,025
Na kao Na ₂ O	0,58	Co	<0,003
K kao K ₂ O	1,38	Ni	<0,01
Ti kao TiO ₂	0,68	Ag	2,2 ppm
Zn kao ZnO	0,70	Au	0,16 ppm
Pb kao PbO	0,12		
As kao As ₂ O ₃	0,16		
Mo kao MoO ₃	0,21		
Ukupno:	101,52	Ukupno:	0,133

U Intitutu za bakar u Boru, 2001. godine, rađena je detaljna karakterizacija uzorka topioničke šljake. Hemijski i mineraloški sastav ovog uzorka prikazan je u tabeli 7. Utvrđeno je da osnovu šljake čini fajalit, koji se pojavljuje najčešće u vidu lamela (ređe zvezdica) i magnetit koji se javlja u vidu sitnih zrna ujednačene veličine (oko 50 µm). Od minerala bakra najzastupljeniji je bornit. Javlja se u vidu ksenomorfnih zrna, a mestimično se javlja u vidu skoro izometričnih sfernih zrna. U ovim zrnima se vidi transformacija halkopirita u bornit, a bornita u halkozin odnosno bakrenac, koji predstavlja međufazu. Ređe se uočava u ovoj transformaciji i kovelin. Krajnji produkt je samородni bakar, koji se lokalno uočava u zrnima bornita. Kao samostalan se uočava vrlo retko. Pirit se javlja u vidu hipidiomorfnih zrna, uglavnom samostalan, a ređe srastao sa mineralima bakra. U tabeli 8 data je približna zastupljenost minerala bakra i pirita u analiziranoj šljaci.

Tokom 2006. godine, za potrebe Rudnika bakra Bor, urađena je detaljna mineraloška analiza topioničke šljake zbog niskog iskorišćenja bakra pri flotaciji. XRD analiza šljake pokazala je da su fajalit (Fe₂SiO₄) i magnetit (Fe²⁺Fe₂³⁺O₄) glavne kristalne faze koje su identifikovane u šljaci (isto kao na slici 11). Za identifikaciju faza zastupljenih ispod 3-5% urađena je kvalitativno-kvantitativna mineraloška analiza

šljake, na rudnim preparatima za mikroskopska ispitivanja zatopljenim u pleksiglasu¹⁷. Ispitivanja su izvršena na polarizacionom mikroskopu za odbijenu i propuštenu svetlost.

Tabela 7. Hemijski i mineraloški sastav šljake plamene peći uzorkovane sa linije drobljenja u 2001. godini.

Elementi ili oksidi	% maseni
Cu (ukupni)	0,87
Cu (elementarni)	0,32
Cu (sulfidni)	0,393
Cu (oksidni)	0,155
S	0,81
Au (g/t)	2,7
Ag (g/t)	18,3
SiO ₂	33,65
Al ₂ O ₃	4,75
Fe (ukupno)	38,4
FeO	36,1
Fe ₃ O ₄	9,58
CaO	1,54
MgO	0,94
Na ₂ O	0,42
K ₂ O	0,96
Fajalit	~60
Magnetit	~30
Minerali bakra sa piritom	~10

Tabela 8. Procentualno učešće identifikovanih faza bakra i piritu u šljaci

Identifikovane faze	Zastupljenost (%)
Bornit, Cu ₅ FeS ₄	65,0
Halkopirit, CuFeS ₂	15,0
Samородni bakar, Cu	5,0
Bakrenac, Cu ₂ S · FeS	3,0
Halkozin, Cu ₂ S	1,5
Kovelin, CuS	0,5
Pirit, FeS ₂	10,0

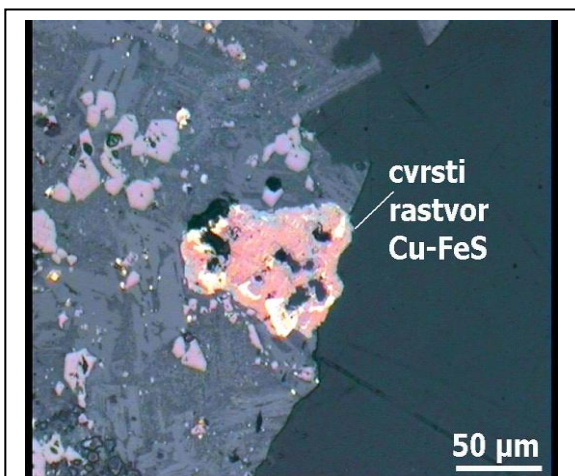
¹⁷Kvalitativno-kuantitativna mineraloška analiza šljake urađena je u Laboratoriji za mineraloška ispitivanja ITNMS Beograd i data na korišćenje od strane koordinatora laboratorije prof. dr Slobodana Radosavljevića.

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza utvrđen je sledeći mineralni sastav: "čvrsti sulfidni rastvor Cu-Fe-S", halkozin, kovelin, pirit, troilit, metalni bakar, kuprit, magnetit, minerali jalovine. Sadržaj sulfidne mase u celom uzorku iznosio je 2,75%. Minerali jalovine su predstavljeni fajalitskim staklom, različitim dendritima ferita i agregatima opeke. Kod ovakvih materijala mineralni sastav je veoma promenljiv i u funkciji veoma različitih faktora (pH, Eh, brzina hlađenja, broj centara kristalizacije, sastav početnih minerala i dr.).

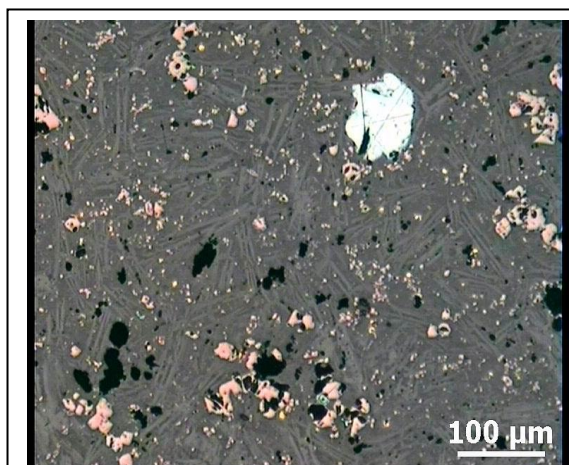
Od sulfidnih minerala bakra, najzastupljeniji su čvrsti sulfidni rastvori (ČSR) kompleksnih sastava sistema $\text{Cu}_5\text{FeS}_4\text{-Cu}_2\text{S}$. Ovaj sistem ima neperkidne nizove mešanja u svim odnosima, na temperaturama već od 300°C pa sve do stapanja i formiranja sulfidnog stakla. Opadanjem temperature, stvaraju se metastabilni ČSR halkopirita u bornitu ili halkozina (digenit) u bornitu. Oni se stvaraju u uslovima bez kiseonika, kada primarni sulfidi budu „zarobljeni“ staklom i padom temperature počnu da kristališu iz sulfidnog rastopa. Najčešće se javljaju u vidu inkluzija ili emulzije u fajalit-staklenoj osnovi. Po formama to su najčešće lopte, izdužene do vretenaste "kapi", sa različitim preseccima u rudnim preparatima. Minerali jalovine imaju mikrokristalastu, kriptokristalastu ili najčešće staklastu strukturu, sa pojavom različitih eutektičkih dendrita i skeleta (fajalit, feriti, magnetit i dr.). Na slikama od 19 do 24 prikazane su identifikovane faze u šljaci. U tabeli 9 prikazana je kvantitativna mineraloška analiza ispitivanog uzorka šljake.

Tabela 9. Kvantitativna mineraloška analiza uzorka šljake

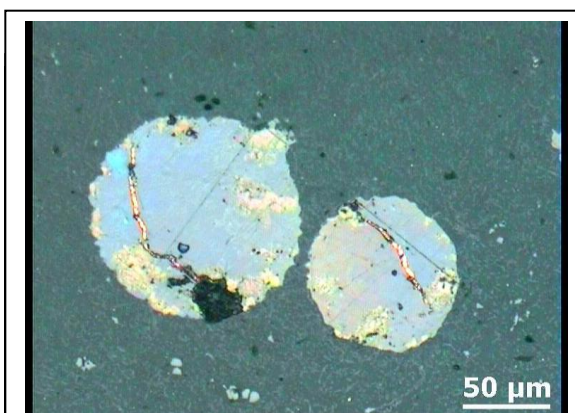
Identifikovane faze	% maseni
Čvrsti rastvor Cu-Fe-S	1,164
Halkozin, Cu_2S	0,116
Kovelin, CuS	< 0,001
Pirit, FeS_2	0,022
Troilit, FeS	1,349
Metalni bakar, Cu	0,115
Kuprit, Cu_2O	0,138
Magnetit, Fe_3O_4	8,925
Jalovina	88,170
Ukupno	100,00



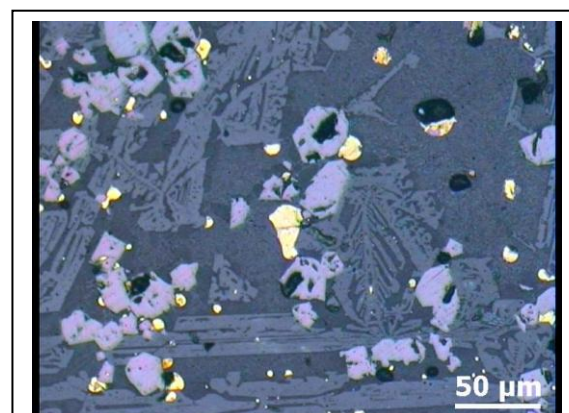
Slika 19. Izgled agregata šljake sa uklopljenim zrnom "čvrstog rastvora". Odbijena svetlost, vazduh, II N.



Slika 20. Uklopljeni halkozion (plavo) i magnetit (smeđe) u fajalit-staklenoj osnovi šljake. Odbijena svetlost, vazduh, II N.



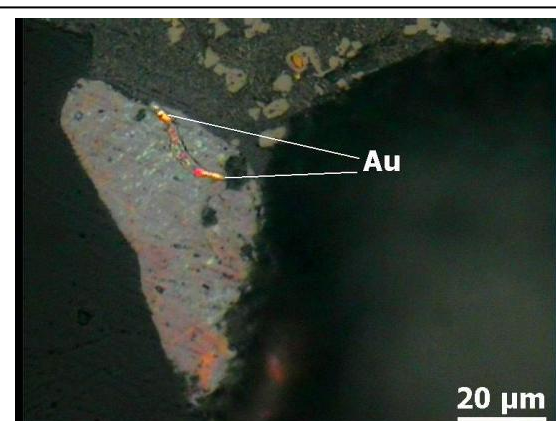
Slika 21. Uklopljene "sfere" čvrstog sulfidnog rastvora sa žilicama metalnog bakra u staklu. Odbijena svetlost, vazduh, II N.



Slika 22. Krupnokristalasti agregat topioničke šljake sa jasno vidljivim izdvajanjima halkopirita. Odbijena svetlost, vazduh, II N.



Slika 23. Kružni presek kompleksnog sulfida sistema Cu-Fe-S. Odbijena svetlost, vazduh, II N



Slika 24. "Čvrsti rastvor Cu-Fe-S" sa mikrožilicom metalnog zlata. Odbijena svetlost, vazduh, II N.

Sadržaj bakra u borskoj šljaci može da varira i za $\pm 0,3\%$ što bitno utiče na ekonomičnost samog procesa flotacijske koncentracije, gde su i inače niska iskorišćenja bakra. Ono što je utvrđeno, za šljake plamenih peći koje su hlađene na vazduhu, to je da iskorišćenje bakra pri flotaciji šljake može biti maksimalno oko 70%. Zbog toga su ispitivani brojni alternativni načini za izdvajanje bakra iz topioničkih šljaka (prženje sa različitim agensima i luženje dobijenih prženaca vodom, luženje na atmosferskom pritisku sa različitim reagensima, luženje pod pritiskom, bioluženje, ultrazvučno rastvaranje i dr.). Ako se izuzme flotacijska koncentracija, za koju je već navedeno da se primenjuje i na industrijskom nivou, onda se može reći da je najveći broj istraživanja na ekstrakciji bakra iz šljake fokusiran uglavnom na još dve metode: luženje na atmosferskom pritisku i sulfatizaciono prženje-luženje.

2.5. Literatura

Al-Jabri K.S., Al-Saidy A.H., Taha R., Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete, *Construction and Building Materials*, (2011) 933–938.

Al-Jabri K.S., Hisada M., Al-Oraimi S.K., Al-Saidy A.H., Copper slag as sand replacement for high performance concrete, *Cement & Concrete Composites*, 31 (2009) 483–488.

Alter H., The composition and environmental hazard of copper slags in the context of the Basel Convention, *Resources, Conservation and Recycling*, 43 (2005) 353–360.

Arslan C., Arslan F., Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 1-7.

Arslan F., Giray K., Önal G., Gürkan V., Development of a Flowsheet for Recovering Copper and Tin from Copper Refining Slags, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2 (2002) 94-102.

Banda W., Morgan N., Eksteen J.J., The role of slag modifiers on the selective recovery of cobalt and copper from waste smelter slag, *Minerals Engineering*, 15 (2002) 899-907.

Borell M., Slag – a resource in the sustainable society, *Securing the future*, 2005, 1-9.

Brindha D., Nagan S., Durability studies on copper slag admixed concrete, *Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing)*, 12 (2011) 563-578.

Bruckard W.J., Somerville M., Hao F., The recovery of copper, by flotation, from calcium-ferrite-based slag made in continuous pilot plant smelting trials, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 495-504.

Busolic D., Parada F., Parra R., Palacios J., Hino M., Cox F., Sánchez A., Sanchez M., Recovery of iron from copper flash smelting slags, *MOLTEN 2009, VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, January 18-21, Santiago, Chile. PPT

Carranza F., Romero R., Mazuelos A., Iglesias N., Forcat O., Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests, *Hydrometallurgy*, 97 (2009) 39-45.

Chikashi H.M., Influence of slag composition on reduction control and operations of the slag-cleaning furnace at KCM, Zambia, *Southern African Pyrometallurgy 2011*, Edited by R.T. Jones & P. den Hoed, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 6–9 March (2011).

Cochilco, Chilean Copper Commission, *Yearbook: Copper and other mineral statistics 1993-2012*, Santiago (2012), 172 p.

COMMODITY PROFILE – COPPER (www.icexindia.com/profiles/copper_profile.pdf)

Copper, 2001

(https://svn.eeni.tbm.tudelft.nl/Education/ta3290/assignments/Copper_Economics.pdf)

Coursol P., Valencia N.C., Mackey P., Bell S., Davis B., Minimization of Copper Losses in Copper Smelting Slag During Electric Furnace Treatment, JOM, September (2012).

Crowson P., Some observations on copper yields and ore grades, Resources Policy, 37 (2012) 59–72.

Das B., Mishra B.K., Angadi S., Pradhan S.K., Prakash S., Mohanty J., Characterization and recovery of copper values from discarded slag, Waste Management & Research, 28 (2010) 561-567.

Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K., Extractive Metallurgy of Copper, Fourth edition, Elsevier Science Ltd, UK, 2002.

Demetrio S., Ahumada J., Durán M.A., Mast E., Rojas U., Sanhueza J., Reyes P., Morales E., August 2000. Slag Cleaning: The Chilean Copper Smelter Experience. JOM, 20-25.

Directory of copper mines and plants, Up to 2017, International Copper Study Group December 2013. (www.icsg.org)

European Copper Institute (www.copperalliance.eu)

Gonzales C., Parra R., Klenovcanova A., Imris I., Sanchez M., Reduction of Chilean copper slags: a case of waste management project, Scandinavian Journal of Metallurgy, 34 (2005) 143-149.

Gorai B., Jana R.K., Premchand, Characteristics and utilisation of copper slag – a review, Resources, Conservation and Recycling, 39 (2003) 299-313.

Gordon R.B., Production residues in copper technological cycles, Resources, Conservation and Recycling, 36 (2002) 87–106.

Grujuć R., Stanojlović R., Cvetanović N., RTB-Bor projection within the process of revitalization and privatization, XX International Serbian Symposium on Mineral Processing, Ed. Marković Z.S., 1-4 November 2006, Soko Banja, Serbia, Proceedings, pp. 1-8.

Gržetić I. i Brčeski I., Degradacija borskih šljaka kao kontaminacioni process, Ekološka istina '95, Hotel "Jezero", Borsko jezero, Zbornik radova (1995) 95-100

Gupta C.K., Chemical Metallurgy: Principles and Practice, Copyright © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

HAGLER BAILLY, INC., Best Management Practices in Nonferrous Metals Mining and Processing, Environmental Pollution Prevention Project (EP3), 1998.

(http://cdam.minam.gob.pe/multimedia/contaminacion_industrial/PDF%20files/Mining%20manual/english/CHAPTER.6.pdf)

Herreros O., Quiroz R., Manzano E., Bou C., Vinals J., Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching, *Hydrometallurgy*, 49(1998) 87-101.

Jalkanen H., Vehvilainen J., Poijarvi J., Copper in solidified copper smelter slags, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32 (2003) 65–70.

Khatibi A., Distribution of Elements in Slag, Matte and Speiss During Settling Operation, Master Thesis, Lulea University of Technology, 2008.

Lee J., Pandey B.D., Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – A review, *Waste Management* 32 (2012) 3-18.

London Metal Exchange, 2011

(<http://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/copper/production-and-consumption/>)

Marghussian V.K., Maghsoodipoor A., Fabrication of unglazed floor tiles containing Iranian copper slags, *Ceramics International*, 25 (1999) 617-622.

Mihailova I., Mehandjiev D., Characterization of fayalite from copper slags, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45 (2010) 317-326.

Mitovski A.M., Karakterizacija nestandardnih koncentrata bakra i mogućnosti njihove prerade, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2015.

Mitovski M. I Ćirković M., Energija u metalurgiji bakra, RTB – Bor, Institut za bakar Bor, Bor, 2007.

Mitrović Z., Jovanović M., Sto godina borskog rudarstva 1903-2003. Sedamdeset pet godina basenskih flotacija 1929-2003; RTB Bor i Megatrend Univerzitet Beograd: Bor, 2007

Nadirov R.K., Syzdykova L.I., Zhussupova A.K., Usserbaev M.T., Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment, *International Journal of Mineral Processing*, 124 (2013) 145–149.

Najdenov I.M., Upravljanje procesima topljenja i rafinacije bakra u funkciji unapređenja energetske efikasnosti i ekonomske opravdanosti, Doktorska disertacija, TMF Beograd, 2013.

Norgate T.E., Jahanshahi S, Rankin W.J., Assessing the environmental impact of metal production processes, *Journal of Cleaner Production*, 15 (2007) 838-848.

Pazhani K., Jeyaraj R., Study on durability of high performance concrete with industrial wastes, *ATI – Applied Technologies & Innovations*, 2 (2010) 19-28.

Perederiy I., Dissolution of Valuable Metals from Nickel Smelter Slags by Means of High Pressure Oxidative Acid Leaching, Ph. D. Thesis, Graduate Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto, 2011.

Piatak N.M., Seal R.R., Hammarstrom J.M., Meier A.L., Briggs P.H., Geochemical Characterization of Slags, Other Mine Waste, and Their Leachate from the Elizabeth and Ely Mines (Vermont), the Ducktown Mining District (Tennessee) and the Clayton Smelter Site (Idaho), Open-File Report 03-260, U.S. Department of The Interior, U.S. Geological Survey, (2003).

Primary Metal Production

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

Pundhir NKS, Kamaraj C., Nanda P.K, Use of copper slag as construction material in bituminous pavements, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 64 (2005) 997-1002.

Reuter M.A., Review of metal recycling end-of-life products, residues, wastes, slags, design for sustainability, eco-labelling, *Outotec in Brief*, Third International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Belgium, 19-20 March (2013).

Reuter, M., Xiao, Y., Boin, U., Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

Reyes-Bozo L., Godoy-Faúndez A., Herrera-Urbina R., Higuera P., Salazar J.L., Valdés-González H., Vyhmeister E., Antizar-Ladislao B., Greening Chilean copper mining operations through industrial ecology strategies, *Journal of Cleaner Production*, 84 (2014) 671-679.

Sanchez M., Sudbury M., Physicochemical characterization of copper slag and alternatives of friendly environmental management, *Journal of Mining and Metallurgy, Sect. B-Metall.*, 49 (2) B (2013) 161 – 168.

Sanchez M., Sudbury M., Reutilisation of primary metallurgical wastes: copper slag as a source of copper, molybdenum and iron – brief review of test work and the proposed way forward, Third International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Belgium, 19-20 March (2013), *Proceedings*, 135-146.

Sarrafi A., Rahmati B., Hassani H.R., Shirazi H.H.A., Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 457-459.

Secondary Copper Smelting

(<http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch12/final/c12s09.pdf>)

Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C, Davenport W.G.I., *Extractive Metallurgy of Copper*, Fifth edition, Elsevier, 2011.

Shen H., Forssberg E., An overview of recovery of metals from slags, *Waste Management*, 23 (2003) 933–949.

Shia C., Meyer C., Behnood A., Utilization of copper slag in cement and concrete – Review, *Resources, Conservation and Recycling*, 52 (2008) 1115–1120.

Shia C., Qian J., High performance cementing materials from industrial slags — a review, *Resources, Conservation and Recycling* 29 (2000) 195–207.

Shugar A.N., Early Copper Production – Reconstructing the Pyrotechnological Process, *Metals Conservation Summer Institute*, May 27 –June 7 (2006).

Stanojlović R.D., Sokolović J.M., Topionička šljaka – produkcija i prerada šljake topionice bakra u Boru, *Monografija, Tehnički fakultet u Boru*, 2010., p. 33.

Stanojlović R., Štirbanović Z., Sokolović J., Optimizacija procesa flotiranja topioničke šljake u rudniku bakra Bor, *Bakar*, 31(1-2) (2006) 43-51.

Tixier R., Devaguptapu R., Mobasher B., The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures, *Cement and Concrete Research*, 27 (1997) 1569-1580.

Tixier R., Microstructural development and sulfate attack modeling in blended cement-based materials, Ph.D. Thesis, 2000.

(http://enpub.fulton.asu.edu/cement/papers/Tixier_thesis.pdf)

Tučan F., *Specijalna mineralogija, Školska knjiga, Zagreb*, 1957.

Urošević D., Stanojlović R., Magdalinović S., Spasojević V., Štirbanović Z., Possibility of application reagent mercaptobenzothiazol (R 407) in smelter slag flotation in aim to increase copper recovery, 41th International October Conference of Mining and Metallurgy, October 2009, Kladovo, Serbia, *Proceedings*, pp.305-308.

Virčikova E., Molnar L., Recovery of copper from dump slag by a segregation process, *Resources, Conservation and Recycling*, 6 (1992) 133-138.

Vitkova M., Ettler V., Johan Z., Kribek B., Šebek O., Mihaljević M., Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia, *Mineralogical Magazine*, 74 (2010) 581-600.

Wang X., Geysen D., Van Gerven T., Blanpain B., Characterisation of copper slag in view of metal recovery, *Third International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Belgium*, 19-20 March (2013), *Proceedings*, 185-188.

World Copper Factbook 2014

(<http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/19972014>)

World Copper Resources

(<https://www.princeton.edu/~ota/disk2/1988/8808/880807.PDF>)

Wu W., Zhang W., Ma G., Mechanical properties of copper slag reinforced concrete under dynamic compression, *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 910–917.

Zain M.F.M., Islam M.N., Radin S.S., Yap S.G., Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag, *Cement & Concrete Composites*, 26 (2004) 845–851.

3. LITERATURNI PREGLED NAJZNAČAJNIJIH ISTRAŽIVANJA

Brojna istraživanja vršena su u cilju izdvajanja bakra i drugih vrednih metala iz topioničkih i konvertorskih šljaka. Pri tome su korišćene različite metode: luženja različitim reagensima na atmosferskom pritisku (Anand i dr., 1980; Herreros i dr., 1998; Banza i dr., Altundogan i dr., 2004; Perek i dr., 2006; Deng i Ling, 2007; Yang i dr., 2010; Tshiongo i dr., 2011; Maosheng i dr., 2012; Nadirov i dr., 2013; Chen i dr., 2014; Urošević i dr., 2015), luženje na povišenim pritiscima i temperaturama (Anand i dr., 1983; Li i dr., 2008), luženje u prisustvu mikroorganizama (Carranza i dr., 2009; Kaksonen i dr., 2011), ultrazvučno luženje (Bese i dr., 2007), oksidaciono ili redukciono prženje i naknadno luženje vodom ili nekim drugim reagensom (Anand i dr., 1981; Sukla i dr., 1986; Tumen i Bailey, 1990; Altundogan i Tumen, 1997; Ziyadanogullari, 2000; Arslan i Arslan, 2002; Bulut i saradnici, 2007) i svakako flotacijska koncentracija (Bruckard i dr., 2004; Sarrafi i dr., 2004; Das i dr., 2010; Tong i dr., 2014; Dimitrijević i dr., 2014; Dimitrijević i dr., 2016). Ipak, od pobrojanih metoda, ako se izuzme flotacijska koncentracija koja se primenjuje i na industrijskom nivou, najviše su ispitivane dve metode: metoda direktnog luženja različitim reagensima na atmosferskom pritisku i metoda sulfatizacionog prženja i naknadnog luženja prženaca vodom.

3.1. Luženje šljake različitim reagensima

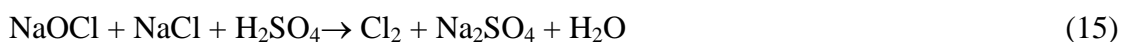
Anand i saradnici (1980) su ispitivali izdvajanje Cu, Ni i Co iz konvertorske šljake i šljake fleš peći koje su dobijene iz metalurškog kombinata bakra Ghatsila (Indija). Konvertorska šljaka sadržala je 4,03% Cu, 1,99% Ni i 0,48% Co, a šljaka fleš peći 1,76% Cu, 0,28% Ni i 0,19% Co. Eksperimenti su izvedeni u troglrom reakcionom balonu sa grejnom oblogom, zapremine 500 mL, koji je bio opremljen mehaničkom mešalicom, kondenzatorom i termometrom. Luženje šljake vršeno je železo(III)-hloridom, a ispitivan je veliki broj parametara: brzina mešanja, vreme i temperatura luženja, koncentracija Fe^{3+} -jona, odnos čvrsto:tečno i veličina čestica. Ispitivane brzine mešanja bile su 0, 100, 200 i 300 min^{-1} . Nađeno je da brzina mešanja nije toliko bitna za izluženje vrednih metala (izluži se oko 83% Cu, 19% Ni i 17% Co) ali je samo mešanje

suspenzije jako značajno. Bez mešanja izluženja Cu, Ni i Co iz konvertorske šljake bila su 55%, 14,5% i 9%, respektivno. Uticaj vremena luženja na ekstrakciju ispitivanih metala ispitivan je na 85°C sa stehiometrijski potrebnom količinom FeCl₃, pri odnosu Č:T = 1:10, sa veličinom čestica -150 μm i pri brzini mešanja od 200 min⁻¹. Izluženja metala iz konvertorske šljake praćena su posle 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 i 180 minuta. Najintenzivnije rastvaranje metala odvija se u prvih 15-30 minuta reakcije, a nakon toga lagano raste. Tako se za 15 minuta rastvori 79% Cu, 8% Ni i 11% Co. Ipak, za dalja ispitivanja usvojeno je vreme reakcije od 150 minuta. Odnos Č:T, variran od 10-40% čvrstog u suspenziji, nije uticao na izluženje metala. Uticaj temperature je ispitivan od sobne temperature do 100°C. Očekivano, najveća izluženja postignuta su na 100°C: 90% Cu, 23,5% Ni i 23% Co. Dok su izluženja Cu i Ni konstantno rasla sa porastom temperature, kod Co značajnije izluženje zabeleženo je tek iznad 55°C. Veličina čestica je takođe uticala na izluženja metala. Utvrđeno je da se sa smanjivanjem veličine čestica lagano povećavaju izluženja Ni i Co. Kod bakra, ovaj trend je uočen za opseg od 420 do 350 μm, a zatim sa daljim opadanjem veličine čestica do 105 μm izluženje Cu značajno raste i dostiže vrednost od 83%. Autori smatraju da je pri veličini čestica šljake između 150 i 105 μm većina sulfidnih/oksidnih faza bakra oslobođeno iz šljake. Time je omogućen pristup oksidansu tj. železu(III) i to se odražava i na povećano rastvaranje bakra. Luženje 10 g konvertorske šljake sa 200 mL rastvora pri različitim koncentracijama železa(III), od 1,2 do 2,4 g, pokazalo je da porast koncentracije oksidansa dovodi do blagog povećanja u rastvaranju Cu, Co i Ni. Luženjem 10 g šljake sa 100 mL rastvora, u kome je 1,53 g železa(III), izluži se 92% Cu, 23% Ni i 24% Co.

Ispitivanja sa šljakom fleš peći pokazala su da je ova šljaka inertnija od konvertorske šljake. 20 g šljake fleš peći (-150 μm) luženo je 3 časa na 100°C, pri odnosu Č:T = 1:10 i pri brzini mešanja od 200 min⁻¹. Sa rastvorom u kome je bilo 4,1 g Fe³⁺-jona (5x više od stehiometrijski potrebne količine) rastvoreno je samo 54% Cu, 32% Ni i 26% Co. Takođe, utvrđeno je da je za oslobađanje čestica Cu, Ni i Co iz ove šljake potrebno finije mlevenje. Iz frakcije -53 μm izluženo je 71% Ni, 54% Cu i 44% Co. Ispitivanjem uticaja vremena, od 3 do 12 časova, nađeno je da se maksimalno izluženje bakra postiže za 3 časa i da se posle toga ne menja. Izluženje nikla raste od

34% na 44%, a kobalta od 26% do 31% sa povećanjem vremena luženja od 3 na 6 časova. Dalje povećanje vremena nije imalo uticaja na izluženje ovih metala.

Ekstrakciju bakra iz šljake plamene peći (1,23% Cu i 32,24% Fe) i šljake fleš peći (1,61% Cu i 35,80% Fe), topionica Refimet i Chuquicamata u Čileu, ispitivali su [Herreros i dr. \(1998\)](#). XRD analizom identifikovani su fajalit i magnetit kao dve glavne kristalne faze u obe šljake. Osnovu šljake činila je staklasta faza od Fe-Ca-Al-K silikata sa tragovima Zn i Cu. Bakar je uglavnom bio prisutan u obliku sfernih inkluzija sastavljenih od halkozina, bornita i malih količina metalnog bakra. Rezultati analiza SEM-EDS i EPMA¹⁸ pokazali su da Cu praktično nije prisutan u magnetitu (< 0,1%), dok je oko 0,3% prisutan u silikatnoj fazi kod obe šljake. Ovo ukazuje da oko 80% Cu, prisutnog u obe šljake, može biti ekstrahovano selektivnim luženjem sulfida bakra iz njih. Eksperimenti luženja šljaka vršeni su hlorom koji je generisan in situ, u rastvoru, reakcijom između komercijalnog natrijum-hipohlorita i hlorovodonične ili sumporne kiseline:

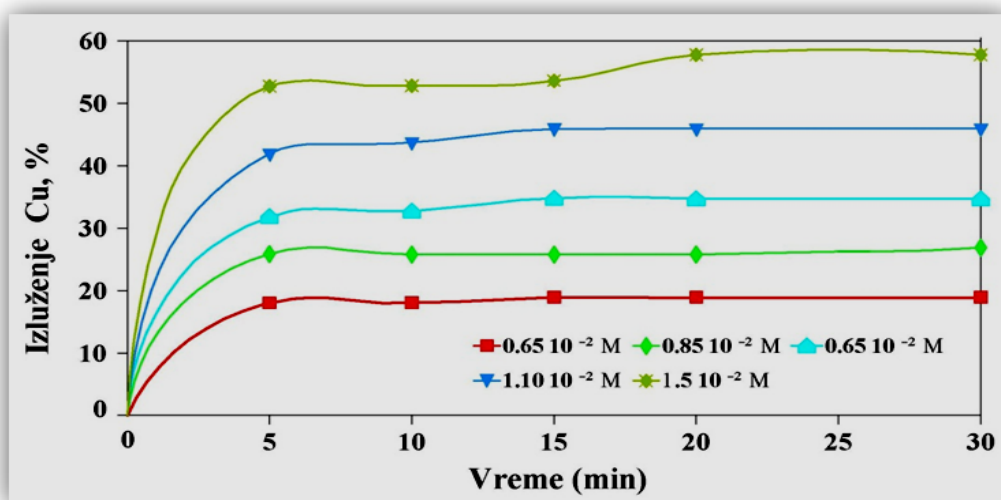


Primećeno je da pri ovim reakcijama dolazi do gubitka 4-14% Cl₂ u prvih 5 minuta usled zasićenja hlorom sloja gasa iznad rastvora, u reakcionom sudu u kome još nije dodata šljaka. Nakon toga koncentracija Cl₂, takođe bez prisustva šljake, bila je skoro konstantna (sa gubitkom ispod 5%) tokom 30 minuta koliko je bilo predviđeno vreme za luženje šljake u ovom istraživanju. Eksperimenti luženja izvođeni su 5 minuta posle pripreme rastvora pri čemu je 20 g šljake dodavano u 1200 mL rastvora, a za analizu na Cu i Fe uzimano je po 10 mL rastvora na svakih 5 minuta.

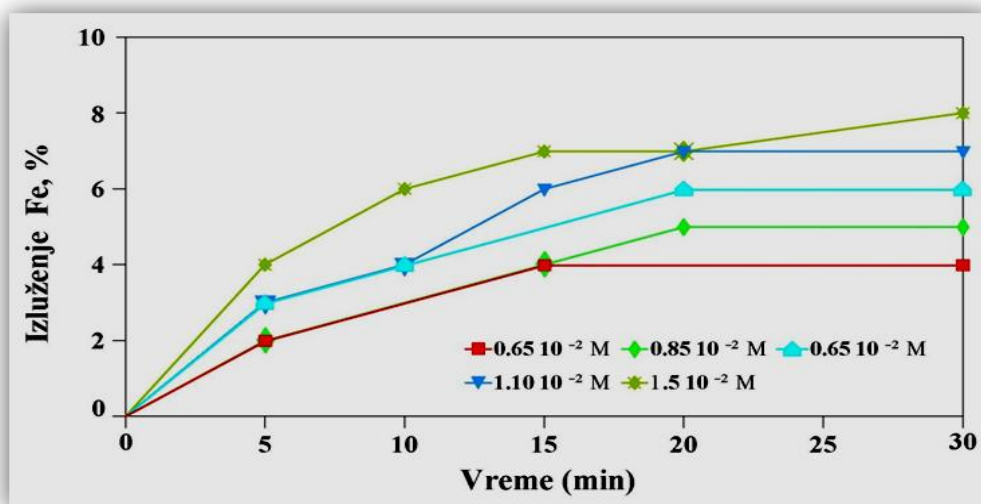
Veličina čestica šljake pokazala se kao najbitniji parametar luženja. Utvrđeno je da su za veličine čestica ispod 20 μm sve sulfidne faze oslobođene pa se izluženje bakra kretalo između 80 - 90% dok je izluženje železa bilo između 4 – 8%, za obe šljake. Za čestice iznad 40 μm izluženje bakra iz Refiment šljake neznatno opada ali značajno opada iz Chuquicamata šljake (uslovi ispitivanja: 20°C, 600 min⁻¹, pH = 1,2, 3·10⁻²

¹⁸ SEM-EDS – skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzivnim spektrometrom
EPMA – mikroanaliza elektronskom sondom

mol/L Cl_2). Uticaj ukupne koncentracije hlora generisanog reakcijom (14) na rastvaranje bakra i železa prikazan je na slikama 25 i 26.



Slika 25. Uticaj početne koncentracije hlora na rastvaranje bakra (20°C, 600 min⁻¹, pH = 1,2, medijum HCl, šljaka plamene peći)



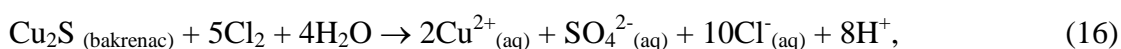
Slika 26. Uticaj početne koncentracije hlora na rastvaranje železa (20°C, 600 min⁻¹, pH = 1,2, medijum HCl, šljaka plamene peći)

Kao što se vidi sa slike 25 rastvaranje bakra je vrlo brzo i praktično se završava u prvih 5 minuta reakcije u oblasti koncentracija 0,65-1,50 · 10⁻² mol/L Cl_2 . Sa povećanjem početnih koncentracija hlora u rastvoru rastvaranje bakra raste, ali prestaje nakon približno 5 minuta, dok rastvaranje železa takođe raste ali prestaje tek nakon 20 minuta (slika 26). Ovo ukazuje da se železo iz silikatne faze lagano rastvara u kiselom

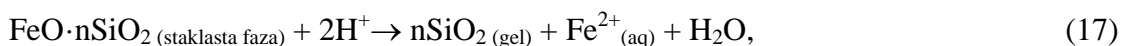
medijumu za luženje. Shodno tome, kratko vreme rastvaranja od 5 minuta je optimalno za selektivnost procesa luženja. Ispitivanjem uticaja tipa kiseline korišćene za nastajanje hlorida (HCl ili H₂SO₄) pokazalo je da se postižu slična izluženja bakra, dok je izluženje železa veće kad se koristi sumporna kiselina. Uticaj temperature na izluženja Cu i Fe ispitan je na 7, 20 i 45°C pri koncentraciji Cl₂ od 2,8·10⁻² mol/L, na pH 1,13 i brzini mešanja od 600 min⁻¹. Temperatura nije imala bitnijeg uticaja na izluženje bakra što je ukazalo da je luženje bakarnih vrsta iz šljake kontrolisano transportom mase. Na izluženje železa temperatura je imala značajniji uticaj jer je izluženje Fe između 7 i 20°C bilo 5% dok je na 45°C izluženje bilo 17%. To je ukazalo da je luženje na sobnoj temperaturi optimalno za selektivnost procesa. Različite koncentracije natrijum-hlorida (1,8, 2,7 i 3,6 mol/L) dodavane u lužni rastvor nisu bitno uticale na izluženja Cu i Fe.

Nakon eksperimenata luženja autori su analizirali čvrste ostatke od luženja, istim tehnikama koje su korišćene kod originalnih šljaka. XRD analizom lužnih ostataka takođe je utvrđeno postojanje fajalita i magnetita, u relativno istim količinama kao u originalnim šljakama. Nijedna druga kristalna faza, za koju bi se moglo pretpostaviti da može nastati kao produkt luženja, nije detektovana. Mikroskopska ispitivanja su takođe potvrdila da lužni ostaci imaju iste strukturne karakteristike kao originalne šljake. Autori na kraju zaključuju da se za vreme luženja šljake hlorom odvijaju tri različita procesa:

a – rastvaranje čestica sulfidnog bakra



b – rastvaranje železa iz silikatne matrice kiselinom nastalom prethodnom reakcijom



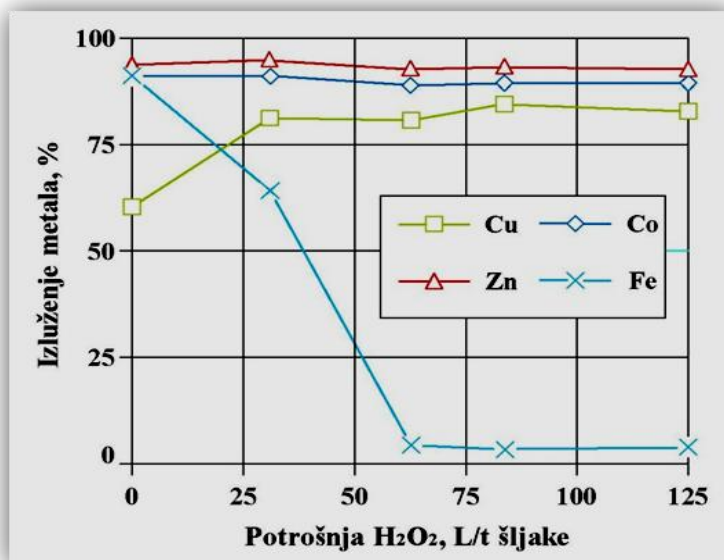
c – oksidacija Fe²⁺ iz prethodne reakcije hlorom u rastvoru



[Banza i drugi \(2002\)](#) ispitivali su izdvajanje bakra iz šljake oksidacionim luženjem i solventnom ekstrakcijom. Za ispitivanje su koristili kompozitni uzorak od šljake odlagane u slojevima, u dužem vremenskom periodu, iz topionice bakra u Lubumbashi (Demokratska Republika Kongo). Mineraloška analiza je pokazala da je šljaka fajalitne strukture i da je više od 80% bakra u obliku sulfida. Kobalt je fino raspršen u matrici

šljake, dok je cink prisutan u obliku ferita i silikata. Sadržaj onih metala u šljaci čije je izluženje praćeno iznosio je: 1,43% Cu, 0,72% Co, 8,90% Zn i 20,70% Fe. Luženje samlevene šljake (-100 μm) sumpornom kiselinom i vodonik-peroksidom (50% zap.) vršeno je u staklenom reaktoru od 1L koji je bio opremljen elektrodom za merenje pH, kondenzatorom, termometrom i mehaničkom mešalicom, i uronjen u termostatirano vodeno kupatilo. Luženje šljake sumpornom kiselinom vršeno je na pH 2 u 10%-tnoj suspenziji, sa potrošnjom kiseline od 500 kg/t šljake, na različitim temperaturama (24, 60, 70 i 80°C). Značajno povećanje izluženja metala odigrava se sa povećanjem temperature od 24 na 60°C, što je naročito izraženo kod bakra. Daljim povećanjem temperature od 60 na 80°C izluženje metala zanemarljivo raste. Filtriranje pulpe nakon luženja na 24 i 60°C bilo je veoma teško zbog prisustva silikagela. Sadržaj SiO_2 u lužnim rastvorima varirao je između 3 i 8 g/L u zavisnosti od koncentracije kiseline. Najbolji rezultati luženja dobijeni su na 80°C pri čemu je rastvoreno oko 60% Cu, 90% Co, 90% Zn i 90% Fe, za dva časa.

Oksidaciono luženje šljake izvedeno je pri konstantnom protoku H_2O_2 koji je variran od 0 do 125 L/t šljake. Ispitivanja na 70°C, pri istim uslovima koji su primenjeni i pri luženju sa H_2SO_4 pokazala su da je optimalna količina H_2O_2 62,5 L/t šljake (slika 27).



Slika 27. Izluženje metala iz bakarne šljake pri oksidacionom luženju sa različitim količinama vodonik-peroksida u sumporno kiselom rastvoru (10% čvrstog, veličina čestica: 100% -100 μm , pH 2,5, temperatura: 70°C, vreme luženja: 120 min)

Autori navode da se oksidacija sulfida Cu i oksida/sulfata Fe odvija prema reakcijama:



i da je potrošnja H_2O_2 veća od stehiometrijske, potrebne za oksidaciju CuS i FeSO_4 po reakcijama (19) i (21). Bez dodavanja H_2O_2 filtriranje pulpe je otežano zbog nastajanja silikagela po reakciji:



Dodavanje vodonik-peroksida u pulpu dovodi do opadanja rastvaranja železa sa blizu 90% do ispod 5%, dok se izluženje bakra povećava od 60 na 85%. Na izluženje Co i Zn dodatak H_2O_2 u pulpu nema uticaja.

Još jedan od ispitivanih faktora bio je potencijal pulpe. Pri oksidacionom luženju sa 35 L $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{h} \cdot \text{t})$ izmereni potencijali pulpe na 15, 30, 60, 90 i 120 min iznosili su: 292, 358, 434, 622 i 645 mV. Pri ovom eksperimentu utvrđeno je da je vreme luženja od 180 min potrebno zbog uklanjanja silikagela i železa u obliku getita. Što se tiče izluženja Cu, Co i Zn ono raste do 120 min, a nakon toga, do 180 min, gotovo da se ne menja. Međutim, kod železa je uočeno da rastvaranje naglo raste u prvih 10 min reakcije, onda znatno opada između 15 i 90 min, a nakon toga vrlo sporo opada do 180 min. Ovo je povezano sa potencijalom pulpe čija je vrednost iznad 600 mV kad je vreme reakcije luženja veće od 90 min. Detaljnija ispitivanja su pokazala da porast potencijala, u opsegu od 450 do 650 mV (dodatkom H_2O_2), dovodi do značajnog povećanja rastvaranja bakra, uz istovremeno opadanje rastvaranja železa. Pored toga, luženje na većim potencijalima značajno smanjuje vreme reakcije luženja. Tako se 65% Cu izluži, za 180 min na 450 mV, a za samo 60 min na 659 mV. Na pH 2 i 70°C oksidacionim luženjem šljake ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) rastvori se više od 80% Cu, 90% Co, 90% Zn i 5% Fe. Pri tome, lužni rastvor sadrži ispod 0,5 g/L Si. Nakon filtracije, lužni rastvori su tretirani ekstrakcijom tečnost - tečnost korišćenjem klasičnih ekstragenasa: LIX 984 za bakar i D2EHPA (di-2-etil heksil fosforna kiselina) za kobalt i cink.

Luženje konvertorske šljake iz topionice "Ergani Copper Plant" (Turska) ispitivali su [Altundogan i saradnici \(2004\)](#). Iz izdrobljene i samlevene šljake za ispitivanje je

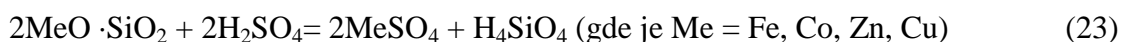
izdvojena frakcija -74 μm . XRD analiza je pokazala da su glavne mineralne faze u šljaci fajalit (Fe_2SiO_4) i magnetit (Fe_3O_4), uz neznatno prisustvo halkozina (Cu_2S). Hemijskom analizom ove šljake određen je sledeći sadržaj metala: 0,45% Co, 4,36% Cu, 52,18% Fe i 0,64% Zn.

Luženje šljake vršeno je na 25°C u termostatu sa vodenim kupatilom, tako što je 1g šljake lužen sa 100 mL rastvora za luženje, pri brzini mešanja od 400 min^{-1} i vremenu luženja od 120 min. Za luženje su korišćeni rastvori $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0-3 mol/L) i H_2SO_4 (0,1-1,0 mol/L) u cilju određivanja najpogodnijeg sastava koji obezbeđuje optimalno izluživanje metala. Rezultati su pokazali da, iako izluženje metala raste sa porastom koncentracije sumporne kiseline, izluženje bakra ostaje nisko kad se šljaka luži samo kiselinom. Tako je pri maksimalnoj koncentraciji kiseline (1 mol/L) ekstrakcija metala iz šljake bila: 20,5% Cu, 66,6% Co, 62,1% Fe i 65,7% Zn. Pri istim eksperimentalnim uslovima u prisustvu 0,3 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ rastvoreno je 81,15% Cu, 12,0% Co, 3,15% Fe i 10,27% Zn. Rezultati dobijeni luženjem šljake samo kiselinom pokazuju da sa povećanjem koncentracije kiseline raste i izluženje metala dok je pri luženju šljake kiselinom i dihromatom uočeno da sa porastom koncentracije dihromata, od 0,0025 mol/L do 0,3 mol/L, značajno raste samo izluženje Cu. Izluženja Co, Zn i Fe pri tom opadaju i najniža su pri najvećoj koncentraciji dihromata. Ovo se pripisuje prisustvu Cu u sulfidnoj fazi, a Co, Zn i Fe u fajalitu i magnetitu. Autori smatraju da se čestice šljake sa silikatnom i feritnom rešetkom pasiviraju adsorpcijom jona $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i/ili HCrO_4^- , dok minerali bakra ne podležu ovakvoj pasivaciji jer su u izdvojenim fazama. Pri visokim koncentracijama dihromata, u jako kiseljoj sredini, moguće je formiranje nerastvornih kalijum-železo hromatnih jedinjenja kao što su $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ i $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. U zaključku, autori navode da prikazanu metodu luženja, obzirom da obezbeđuje visoko izluženje bakra uz ograničenu kontaminaciju lužnih rastvora železom, treba dalje razvijati.

[Perek i saradnici \(2006\)](#) bavili su se luženjem bakarne šljake zaostale iz prošlih vremena, iz regiona Kure u Turskoj. Ova šljaka, složenog mineraloškog sastava sa preovlađujućim fajalitom (60-65%) i vustitom (15-17%), sadržala je 1,24% Cu, 0,53% Co i 53,16% Fe. Direktno luženje šljake vršeno je sumpornom kiselinom različitih koncentracija (20-120 g/L), na različitim temperaturama (20-90°C) i vremenima luženja (1-8 h), pri odnosu čvrsto:tečno = 1:10 i brzini mešanja suspenzije od 400 min^{-1} .

Dvočasovnim luženjem šljake sa 20 g/L H₂SO₄ na različitim temperaturama (20, 40, 60 i 90°C) utvrđeno je da porast temperature (iznad 40°C) dovodi do opadanja rastvaranja bakra, tako da se može smatrati da temperatura nije značajan parametar za ekstrakciju Cu. Uticaj vremena luženja na 60°C pokazao je da se nakon prvog časa luženja rastvaranje Cu, Co i Fe više bitno ne menja. Uticaj koncentracije sumporne kiseline ispitivan je dvočasovnim luženjem na 60°C. Pokazano je da sa povećanjem koncentracije kiseline raste i rastvaranje posmatranih metala. Pri najvećoj koncentraciji kiseline od 120 g/L registrovano je najveće rastvaranje metala: 78% Cu, 90,2% Co i 71,5% Fe. Autori navode da se pri navedenim uslovima rastvori 72,2% šljake ali da metoda nije selektivna i da zahteva veliki utrošak sumporne kiseline za razaranje kompaktne silikatno-oksidge strukture šljake.

Luženje šljake sumpornom kiselinom po reakciji (23) dovodi do nastajanja silikagela koji često ometa ekstrakciju metala i filtraciju pulpe, a izaziva i poteškoće u kasnijim fazama prečišćavanja lužnih rastvora i elektrolitičke ekstrakcije.



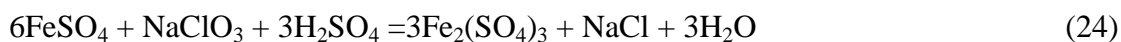
Deng i Ling (2007) su proučavali ekstrakciju Cu, Co i Fe iz konvertorske šljake nastale pirometalurškom proizvodnjom bakra. Sadržaj ispitivanih metala u šljaci bio je 2,33% Cu, 0,44% Co i 51,04% Fe, pri čemu je najveća količina bakra bila prisutna u obliku sulfida (68,91%), dok je kobalt bio prisutan najviše u silikatnoj fazi (77,01%). Autori su primenili originalnu eksperimentalnu proceduru tretirajući konvertorsku šljaku koncentrovanom sumpornom kiselinom na sledeći način. Odmerena masa samlevene šljake pomešana je sa malom zapreminom vode i u tako formiranu suspenziju brzo je sipana koncentrovana kiselina, uz mešanje. Pri tome dolazi do jake egzotermne reakcije u smeši šljaka-kiselina-voda. Koncentrovana kiselina agresivno "napada" minerale u šljaci uz oslobađanje velike količine toplote. Rezultat toga je da temperatura reakcione smeše naglo raste pa višak vode iz suspenzije razložene šljake isparava i suštinski dobija se suv produkt razlaganja šljake. Ovaj produkt se ostavlja da odstoji neko vreme pre luženja vodom, a nakon toga se podvrgava dvočasovnom luženju vodom na 85°C. Brojni uticajni faktori ispitani su da bi se utvrdili optimalni uslovi ekstrakcije metala iz šljake. Pri ispitivanju uticaja veličine čestica šljake (-0,246+0,147; -0,147+0,104 i -0,074+0 mm) i količine kiseline (50, 90, 100, 120, 150 i

200% od stehiometrijske količine) utvrđeno je da se veća izluženja Cu i Co postižu sa najsitnijim česticama šljake i da izluženja značajno rastu sa porastom količine kiseline do 120%. Pri odnosu $H_2O/šljaka = 1$, na $75^\circ C$, količini kiseline od 120% i vremenu od 90 min iz najsitnije frakcije šljake ekstrahovano je preko 90% Co i blizu 80% Cu. Serija eksperimenata urađena je takođe da se ispita uticaj temperature odstožavanja (starenja) produkata razlaganja šljake sa 120%-tnom količinom kiseline. Odstožavanje je vršeno 90 min na temperaturama od 20 do $250^\circ C$. Nađeno je da ekstrakcija metala iz šljake raste sa porastom temperature na kojoj se vrši odstožavanje. Ekstrakcija Co naglo raste do $75^\circ C$ i usporava se na višim temperaturama dok ekstrakcija Cu i Fe konstantno raste sa porastom temperature. Ono što je još važnije, to je, da se odstožavanjem na visokim temperaturama poboljšava razdvajanje čvrste od tečne faze i smanjuje adsorpcija metala na silikagelu. Odnos voda/šljaka tokom razlaganja šljake sumpornom kiselinom takođe utiče na ekstrakciju metala. Najbolji rezultati se postižu kad je taj odnos 1:1. Previše vode stvara poteškoće u taloženju, filtriranju i ispiranju lužnog ostatka zbog formiranja želatinoznih produkata, a to dovodi do gubitka metala sa ostatkom. Malo vode sprečava da se kiselina i šljaka homogeno izmešaju i da svi minerali budu izloženi dejstvu kiseline.

Nakon utvrđivanja optimalnih parametara digestije šljake (120% stehiometrijske količine H_2SO_4 , voda/šljaka = 1:1, $75^\circ C$, 90 min) dobijeni produkt lužen je vodom. Rezultati su pokazali da se najveće izluženje Co i Cu postiže vrućom vodom na $80^\circ C$ (testirane temperature: 25, 55 i $80^\circ C$) i da se maksimalno izluženje postiže između 60 i 80 min odvijanja reakcije. Pri utvrđenom optimalnom odnosu Č:T = 1:5, na $80^\circ C$, pri brzini mešanja od 200 min^{-1} , za 60 min iz šljake se izluži 92% Co i 84% Cu. Iako su postignuti rezultati zadovoljavajući autori ističu da ima prostora za povećanje izluženja bakra. Fazna analiza lužnog ostatka pokazala je da je više od 90% nerastvorenog Co prisutno u nerastvorenom magnetitu dok je gubitak na bakru uglavnom vezan za nerastvorene sulfide u lužnom ostatku. Na osnovu ovoga očigledno da je ključ za dalje povećanje ekstrakcije Co i Cu razlaganje magnetita i oksidacija sulfida. U tom smislu autori su vreme razlaganja, odnosno odstožavanja šljake sa kiselinom, produžili na 15 dana, omogućavajući duže vreme delovanja kiseline na magnetit i oksidaciju sulfida vazduhom. Tretmanom šljake na ovaj način ekstrahovano je 98% Co i 93% Cu. Iz

lužnih rastvora bakar je izdvajan cementacijom sa železom, a kobalt cementacijom manganom ili barijum-sulfidom.

Yang i drugi (2010) su pokušali da razviju novu ekonomičnu metodu za selektivno izdvajanje Co, Cu i Zn iz topioničke šljake i da reše problem formiranja silikagela tokom procesa luženja. Za selektivno luženje šljake koristili su sumpornu kiselinu sa natrijum-hloratom. NaClO₃ je korišćen kao efikasan oksidans koji izgleda da delotvorno inhibira nastajanje silikagela jer železo(II), koje se generiše kiselinskim luženjem fajalita, lako oksiduje do železa(III), po jednačini (24). Kalcijum-hidroksid je korišćen za neutralizaciju i taloženje silicijum-dioksida i hidroksida železa(III), u suspenziji pre filtracije, po reakcijama od (25)-(27).

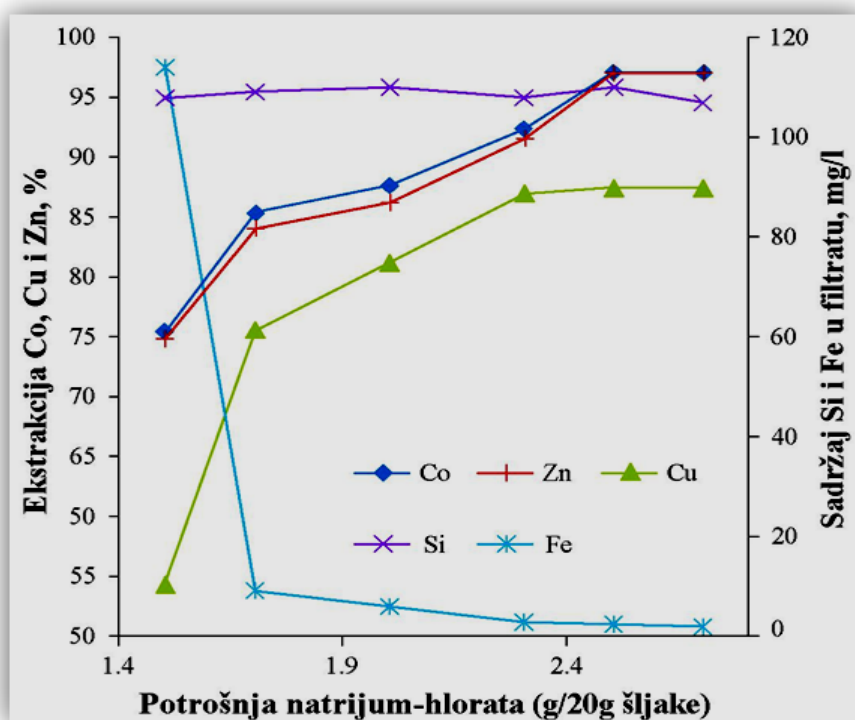


Hemijsko ponašanje i izdvajanje Co, Cu, Zn, Fe i Si tokom luženja pažljivo je praćeno pod uticajem četiri ključna faktora: koncentracije H₂SO₄ i NaClO₃, pH lužnog rastvora, temperature i vremena reakcije. Ispitivanje je izvedeno sa topioničkom šljakom iz topionice bakra u Guangdong provinciji u Kini. XRD analizom, fajalit je identifikovan kao glavna komponenta u šljaci, dok je bakar bio prisutan uglavnom u obliku sulfida. Kobalt i cink su bili ravnomerno zastupljeni u šljaci kao feriti i silikati. Sadržaj ispitivanih metala u šljaci je bio: 4,09% Co, 1,35% Cu, 1,70% Zn, 28,43% Fe i silicijuma 15,38%. Eksperimenti su rađeni sa frakcijom šljake -180 μm, tako što je 20 g šljake luženo odgovarajućim količinama kiseline i oksidansa, uz održavanje pH pulpe na oko 2, više od jednog časa. Za izvođenje reakcija luženja na zadatoj temperaturi korišćen je termostatski vodenim kupatilom. Luženje šljake vršeno je sa stehiometrijski potrebnom masom kiseline (15,2 g) ali je utvrđeno da se bolje iskorišćenje Co i Cu postiže korišćenjem 17,6 g kiseline sa 20 g šljake. Povećanje mase kiseline iznad 17,6 g povoljno utiče na proces izluživanja metala ali zahteva i veću potrošnju Ca(OH)₂ za neutralizaciju, uz neminovno povećanje mase lužnog ostatka.

Prisustvo železa(II) u lužnom rastvoru ima negativan uticaj na iskorišćenje baznih metala koji se mogu "ko-precipitirati" sa železo(II)-hidroksidom, tokom neutralizacije.

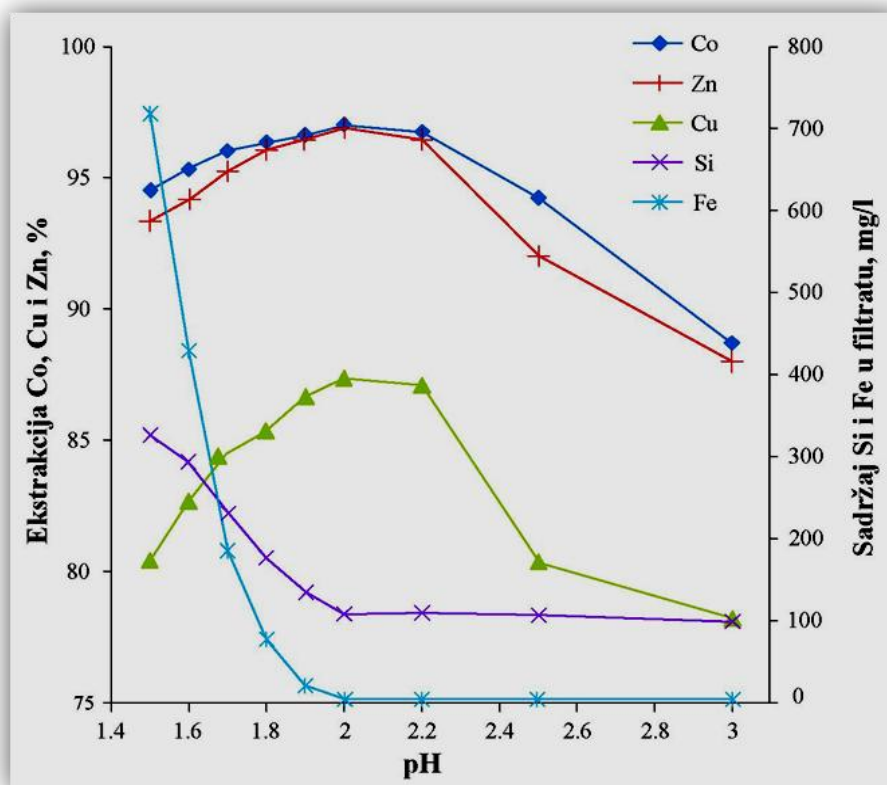
Zbog toga je u ovom radu i primenjen oksidans – NaClO_3 sa namerom da se, što je više moguće, minimizira sadržaj Fe(II) u lužnom rastvoru oksidacijom Fe(II) do Fe(III) . Oksidacija železa(II) do železa(III) očito poboljšava finalnu valorizaciju metala iz šljake. Testiranje uticaja NaClO_3 izvršeno je kroz seriju eksperimenata tročasovnim luženjem 20 g šljake sa 17,6 g kiseline, na 95°C uz dodatak 1,5-1,7-2,0-2,3-2,5 i 2,7 g hlorata. Utvrđeno je da većoj potrošnji NaClO_3 odgovara i veće izluženje Co, Zn i Cu. Sadržaj silicijuma u filtratu je bio konstantan, a sadržaj železa je drastično opadao već pri 1,7 g NaClO_3 . Najbolji rezultati, pri ispitivanim uslovima, postignuti su sa 2,5 g natrijum-hlorata (slika 28) pa su dalji eksperimenti rađeni sa ovom masom oksidansa.

Ispitivanjem uticaja temperature ($65\text{-}100^\circ\text{C}$) pokazano je da je najbolje luženje vršiti na 95°C , dok je optimalno vreme luženja, od tri časa, utvrđeno ispitivanjem vremena trajanja reakcije u opsegu od 0,5 do 5 časova. Sprovedena ispitivanja pokazala su da je izdvajanje bakra iz šljake niže od izdvajanja kobalta i cinka, što se pripisuje mineraloškoj formi bakra u šljaci. Sadržaj silicijuma u svim lužnim rastvorima bio je nizak (oko 100-110 mg/L) i konstantan jer je Si istaložen železom(III) u stadijumu neutralizacije. Tako, oksidaciono luženje i precipitacija obezbeđuju veoma dobru selektivnost za "bazne" metale.



Slika 28. Uticaj potrošnje natrijum-hlorata na selektivnost luženja

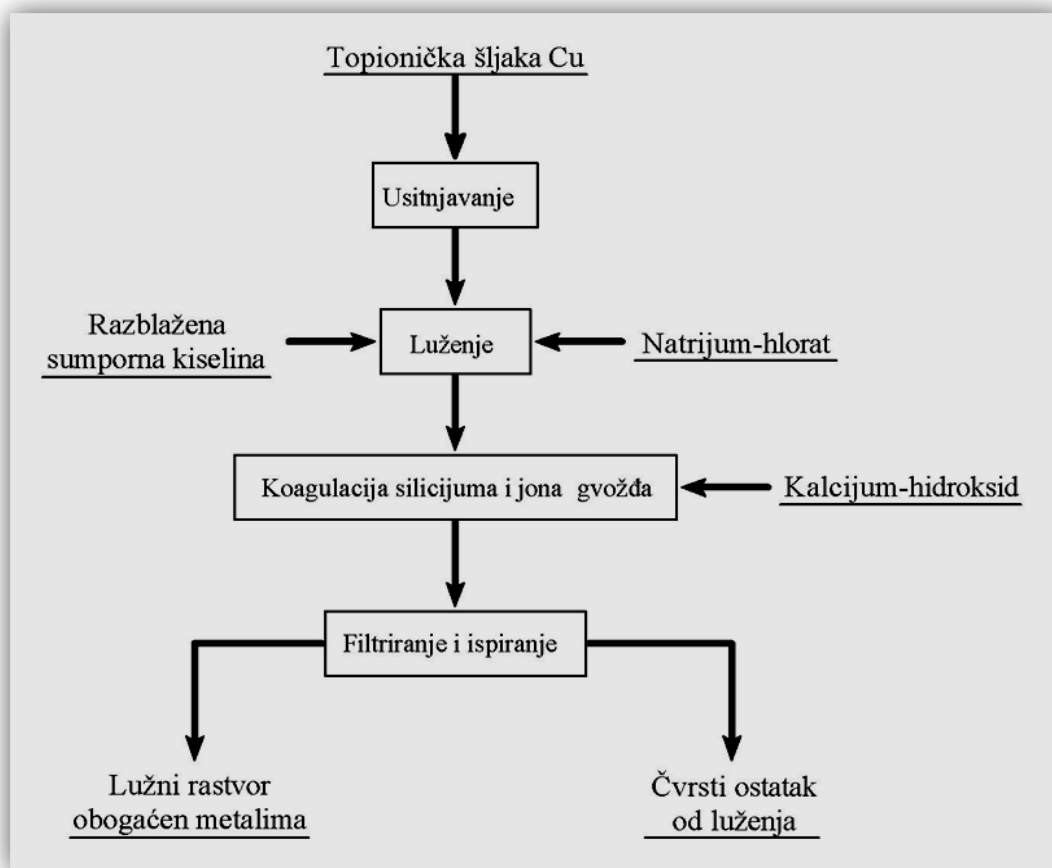
Najvažniji faktor koji utiče na uklanjanje Fe i Si iz lužnog rastvora i ukupno iskorišćenje metala je pH krajnjeg lužnog rastvora (na kraju luženja). Eksperimenti su pokazali da se od izmerenih krajnjih pH vrednosti (1,5-1,6-1,7-1,8-1,9-2,0-2,2-2,5-3,0) maksimalna iskorišćenja Co, Zn i Cu postižu na pH=2 dok se koncentracija Si približava svom minimumu (slika 29). Na pH=2 krajnjeg lužnog rastvora, nizak sadržaj železa u lužnom rastvoru je posledica taloženja natrijum-jarozita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$).



Slika 29. Uticaj pH krajnjeg lužnog rastvora na selektivnost luženja

Nakon utvrđivanja optimalne vrednosti za pH krajnjeg lužnog rastvora autori su testirali i reagense za neutralizaciju: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i NaOH . Bitnijih razlika između sadržaja jona metala u lužnim rastvorima nakon neutralizacije kalcijum- odnosno natrijum-hidroksidom nije bilo. Međutim, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se pokazao kao svrsishodniji reagens u taloženju oksida železa i silicijuma jer je pored nastajanja gipsa koprecipitacijom i jeftiniji reagens. Tokom stadijuma neutralizacije 4,3 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je lagano dodavano u pulpu uz održavanje pH pulpe na oko 2 najmanje jedan čas i sa stalnim praćenjem tokom celog procesa. Prikazani proces luženja i selektivnog taloženja obezbeđuje ekstrakciju 98% Co, 97% Zn i 89% Cu iz šljake uz samo 3,2% Si i 0,02% Fe u lužnom

rastvoru. Šematski prikaz selektivne ekstrakcije vrednih metala iz šljake prikazan je naslici 30. Yang i drugi (2010) smatraju da je predložena metoda sa procedurom jednostavna i ekonomična i da može biti primenljiva u industriji valorizacije vrednih metala iz topioničke šljake.



Slika 30. Šematski prikaz selektivnog luženja vrednih metala iz šljake

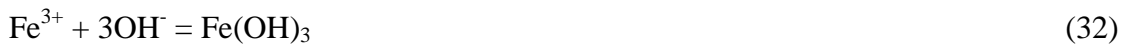
Uticaj načina odnosno brzine hlađenja šljake može uticati na izdvajanje metala iz šljake. Tshiongo i saradnici (2010) ispitivali su ovaj uticaj na topioničkoj šljaci iz Water-Jacket peći koja je sadržala 0,2% Cu, 1,7% Co, 5% Zn, 0,9% PbO i 27% FeO. Ispitivanja su vršena na četiri različita uzorka. Prvi uzorak (Š1) činila je originalna topionička šljaka. Ostala tri uzorka dobijena su zagrevanjem originalne šljake u peći za žarenje, do temperature topljenja bakra (1200-1300° C), a onda hlađenjem različitim brzinama: brzim hlađenjem u hladnoj vodi (Š2), hlađenjem na vazduhu (Š3) i sporim hlađenjem u peći za žarenje (Š4). U vodi granulirana šljaka (Š2) je amorfne strukture sa 4-6% kristalne faze dok su ostale šljake tokom hlađenja oko 80% iskristalisale.

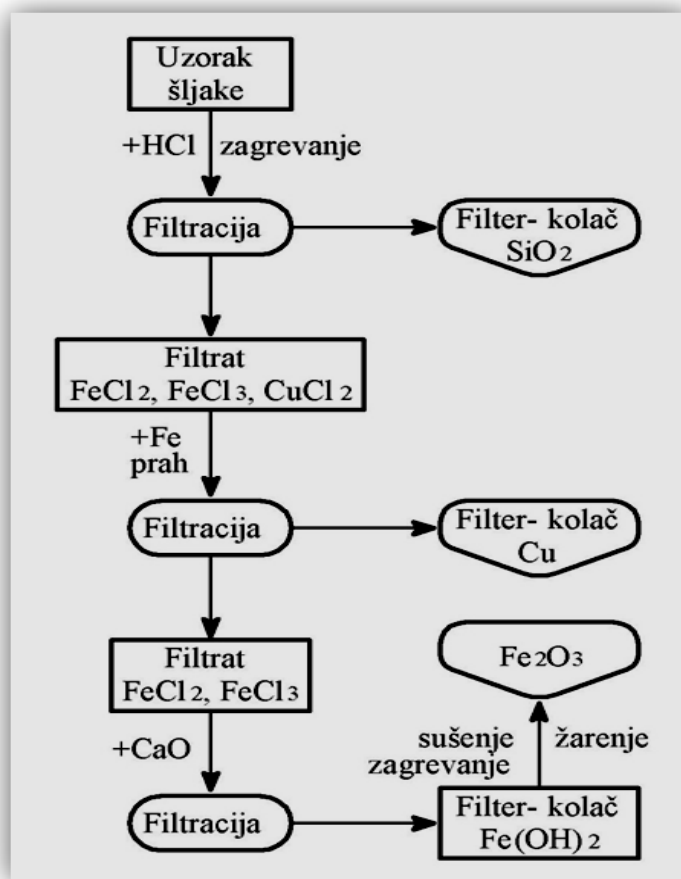
Eksperimenti su izvedeni sa šljakom usitnjenom na $-212 \mu\text{m}$, pri odnosu čvrsto:tečno = 1:10 i brzini mešanja od 500 min^{-1} . Ispitivan je uticaj pH lužnog rastvora (0, 3 i 12), temperature (25, 40, 60 i 80°C) i vremena luženja (20, 40, 60, 120 i 1200 min). Kao reagens za luženje korišćena je azotna kiselina (HNO_3 na pH=0 i pH=3) i amonijum-hidroksid (NH_4OH na pH=12).

Visok stepen ekstrakcije metala postignut je luženjem originalne šljake (Š1) azotnom kiselinom na pH=0. Rastvoreno je 46% Cu, 95% Co, 86% Zn, 92% Pb i 79% Fe. Ovo je bio i jedini eksperiment u kome je rastvaranje svih metala bilo iznad 45%. Međutim, problem je neselektivnost jer je rastvoreno 79% Fe koje može biti problematično pri prečišćavanju lužnih rastvora. Granulisana šljaka dobijena brzim hlađenjem vodom (Š2) lužena je amonijačnim rastvorom na pH=12. Pokazano je da se može izlužiti do 90% Cu uz minimalno rastvaranje ostalih metala (ispod 1%). Proces je selektivan i može poslužiti za razdvajanje bakra od ostalih baznih metala. Ovakvo ponašanje autori pripisuju koncentrisanju bakra na obodu granula šljake u odnosu na ostale bazne metale koji su skoncentrisani u središnjem delu granula. Pri luženju šljake hlađene na vazduhu (Š3), pri istim uslovima kao kod (Š2), utvrđeno je nisko izluženje svih baznih metala, od 22-36%, uz nisko izluženje železa od 5%. Šljaka sporo hlađena u peći (Š4), lužena na pH=12 pri različitim temperaturama, pokazala se kao najinertnija. Samo 2% Cu izluženo je iz ove šljake na 80°C . Na kraju, autori zaključuju da je brzo hlađena šljaka pogodna za selektivno izluženje bakra dok je sporo hlađena šljaka pogodnija za odlaganje na deponije jer se iz njene kristalne strukture mnogo sporije izlužuje bakar.

Različite hidrometalurške tehnike su opsežno ispitivane u cilju valorizacije vrednih metala iz šljake. Razlog za to je što hidrometalurgija postaje perspektivna metoda iz više razloga: procesi su jednostavni i kratki, troškovi ulaganja i poslovanja su niski, dodatna vrednost produkata je visoka, obim proizvodnje je fleksibilan. Međutim, za sada još uvek postoje neki ograničavajući faktori za razvoj procesa za valorizaciju vrednih metala iz topioničkih šljaka. Na primer, nisko iskorišćenje glavnih komponenti šljake; teškoće u revalorizaciji metala koji su prisutni u različitim hemijskim formama, kao recimo CuS i CuO; obično se prisutne komponente i njihov međusobni odnos u bakarnim šljakama razlikuje usled različitih tehnika proizvodnje i dr. Imajući ovo u vidu, [Chen i dr. \(2012\)](#) su razmatrali integralno iskorišćenje vrednih komponenti iz

šljake koja je dobijena u topionici bakra, u kineskoj provinciji Yunnan. Hemijskom i mineraloškom analizom je utvrđeno da šljaka sadrži približno 40% Fe, 30% SiO₂ i 0,9% Cu. Autori su sebi postavili za cilj da iz šljake izdvoje Fe i SiO₂ kao najzastupljenije komponente, kao i Cu koji je prisutan u obliku CuO i CuS i čije izdvajanje iz šljake tradicionalnim metodama (flotacija) nije efikasno. Za ispitivanje, šljaka je usitnjena na -5 mm i 200 g šljake luženo je koncentrovanom hlorovodoničnom kiselinom (35%) variranjem ključnih parametara (odnos čvrsto:tečno, brzina mešanja, koncentracija kiseline, reakciono vreme i temperatura) bitnih za efikasno izdvajanje ciljanih komponenti iz šljake. Eksperimentalnu proceduru autori su predstavili na slici 31, a reciklažu vrednih metala opisali su sledećim reakcijama:



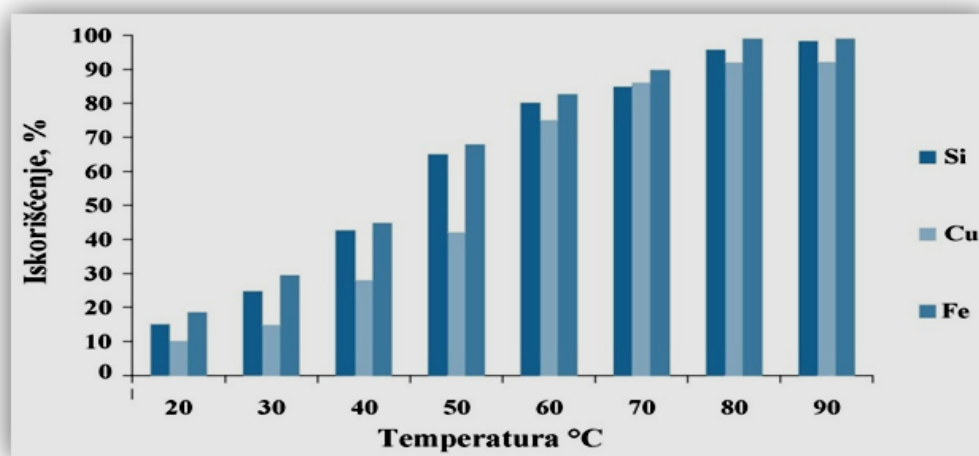


Slika 31. Šematski prikaz eksperimentalne procedure (Chen i dr., 2012)

Kako prikazuje slika 31, SiO_2 može biti ekstrahovan iz uzorka šljake filtracijom, jer SiO_2 ne reaguje sa rastvorom HCl. Bakar koji egzistira u šljaci kao CuO i CuS se prevodi u Cu(II) -jone, u kiselom filtratu. Za razliku od SiO_2 , za ekstrakciju bakra potrebno je izvršiti redukciju bakra(II) dodatkom železa u prahu. Reakcija neutralizacije izvodi se dodavanjem CaO u lužni rastvor da bi se ostvarilo taloženje Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 i Cu(OH)_2 (nastaje od neredukovanog bakra). Glavna komponenta filtrata, nakon dodavanja CaO , je CaCl_2 koji se može zagrevanjem koncentrisati do zasićenog rastvora i koji je dobar materijal za rafinerije. Na kraju železo može biti reciklirano kao Fe_2O_3 sušenjem i žarenjem hidroksidnog taloga.

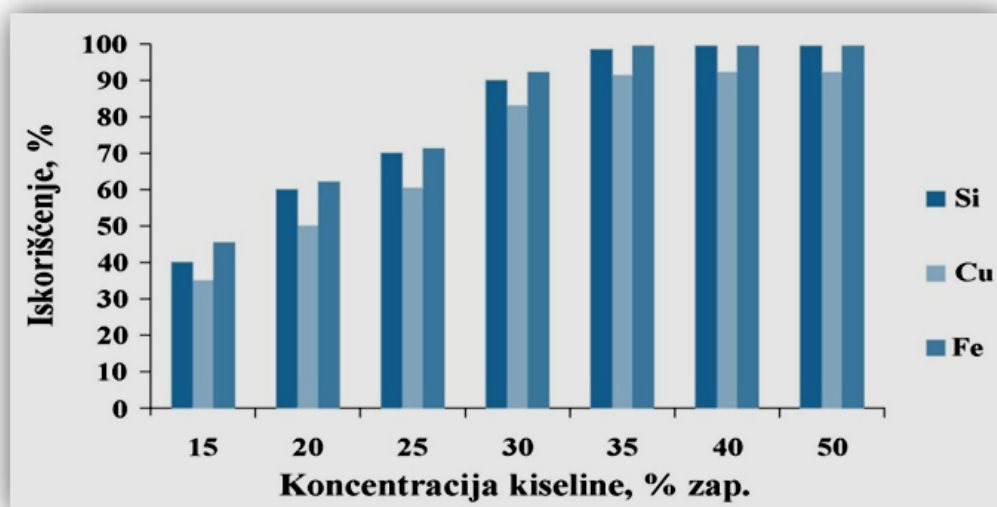
Ispitivanje odnosa čvrsto:tečno izvedeno je na $80\text{--}90^\circ\text{C}$ sa 35% HCl, pri brzini mešanja od 500 min^{-1} i vremenu trajanja reakcije od 2 časa. Praćeno je iskorišćenje SiO_2 , Fe i Cu iz sledećih suspenzija: 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 i 1:25. Niže iskorišćenje (oko 70%) utvrđeno je samo u najgušćoj suspenziji (Č:T = 1:5) zbog nedovoljne količine

rastvora za luženje, dok su u ređim suspenzijama iskorišćenja bila slična i velika (~ 90-100%). Iz ekonomskih razloga odnos Č:T = 1:10 usvojen je kao optimalan. Mešanje suspenzije, koje je usko povezano sa odnosom Č:T, pokazalo je da velika brzina mešanja povećava verovatnoću kontakta između čestica i rastvora i obezbeđuje bolju i stabilniju ekstrakciju. Uticaj temperature ispitivan je u opsegu od 20 do 90°C, dvočasovnim luženjem šljake 35% kiselinom, pri brzini mešanja od 500 min⁻¹. Kako prikazuje slika 32 iskorišćenja praćenih elemenata značajno rastu sa porastom temperature i najveća su na 90°C, mada se vrlo malo razlikuju od onih postignutih na 80°C. Uočava se, sa slike, da su iskorišćenja bakra uvek nešto niža od iskorišćenja Si i Fe jer sigurno dolazi do malog gubitka bakra, kada se prilikom taloženja železa istalože i neredukovani joni bakra(II).



Slika 32. Uticaj temperature na iskorišćenje silicijuma, bakra i železa

Ispitivanjem uticaja vremena trajanja reakcije (30 – 240 min) utvrđeno je da se optimalno iskorišćenje Si (kao SiO₂), Fe i Cu postiže za 120 min i da se nakon toga ne menja. Pri ispitivanju uticaja koncentracije kiseline (HCl: 15, 20, 25, 30, 35, 40 i 50%) utvrđeno je da samo visoke koncentracije kiseline obezbeđuju efikasno iskorišćenje. Ovo je prikazano na slici 33 sa koje se može videti da je optimalna koncentracija za luženje šljake 35% HCl.



Slika 33. Uticaj koncentracije hlorovodonične kiseline na iskorišćenje Si, Cu i Fe

Od ostalih parametara, [Chen i dr. \(2012\)](#) su utvrdili da je za taloženje bakra iz rastvora cementacijom sa prahom železa potrebna 2,5 puta veća količina železa od stehiometrijski potrebne. Ovo se objašnjava činjenicom da se, osim bakra, i drugi metali prisutni u šljaci i rastvoreni kiselinom redukuju železom. Reakcije neutralizacije sprovedene su u cilju iskorišćenja železa iz rastvora neutralizacijom u obliku $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ili $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zbog reakcije izmene sa bakrom). Nakon sušenja $\text{Fe}(\text{OH})_2$ na visokim temperaturama i oksidacijom do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ žarenjem se dobija hematit, Fe_2O_3 . Međutim, odlučujući faktor za efikasno iskorišćenje železa neutralizacijom je pH vrednost. Nađeno je da održavanje pH na 8,5 obezbeđuje iskorišćenje 98% Fe. Autori napominju da svi rezultati dati u radu pokazuju da je maksimalno iskorišćenje bakra oko 91-92% i da je uvek manje od iskorišćenja Fe i Si. Dva su potencijalna razloga za ovo: prvi - železo ne može da istaloži sav bakar jer su u rastvoru prisutni i drugi metalni joni; drugi - bakar prisutan u obliku CuO ne reaguje sve vreme sa kiselinom po reakciji 28 već se luženje oksida bakra odvija i po reakciji 35, gde se HCl adsorbuje na površini oksida oslobađajući nešto vode u hidratacionoj sferi HCl .



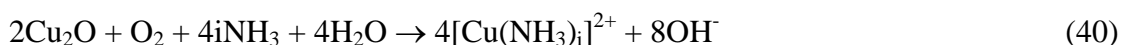
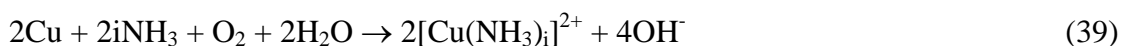
Generalno ovo istraživanje je pokazalo da se pri utvrđenim optimalnim uslovima iz topioničke šljake može valorizovati 98% SiO_2 , 99% Fe i 91% Cu.

Izdvajanje vrednih metala iz šljake topionice bakra Balkhash (Kazahstan) ispitivali su [Nadirov i saradnici \(2013\)](#). XRD analizom uzorka šljake utvrđene su sledeće komponente: SiO₂, Fe₂O₃, FeO, ZnO, CaO, MgO, CuS, Cu₅FeS₄, CuFeS₂, ZnS i Al₂O₃. Sadržaji metala čija je ekstrakcija iz šljake praćena iznosili su: 36,41% Fe, 5,92% Zn i 2,20% Cu. Eksperimenti su izvedeni tako što je 10 g šljake (-74 μm) pomešano sa 20 g amonijum-hlorida, a onda je ova mešavina podvrgavana termičkom tretmanu u peći prethodno zagrejanom do željene temperature (280, 300 odnosno 320°C). Pri ovom tretmanu izdvajao se amonijak (i vodena para) koji je adsorbovan u vodi i tako dobijena amonijačna voda je korišćena u eksperimentima za podešavanje pH rastvora. Produkt termičkog tretmana mešavine šljaka-NH₄Cl je lužen vodom na sobnoj temperaturi, a imajući u vidu različitu rastvorljivost pojedinih komponenti u produktu i različite pH vrednosti hidratacije metala. Uticaj vremena i temperature termičkog tretmana na gubitak mase šljake nakon luženja vodom pokazao je da se povećanjem vremena i temperature smanjuje masa šljake. Najbolji rezultati (oko 45% smanjenja mase) postignuti su tretmanom na 320°C u trajanju od 120 min, za ispitivani vremenski interval 20-140 min. Izluženja Zn i Cu takođe su najveća (85-90%) iz mešavine dobijene zagrevanjem 120 min na 320°C. Međutim, izluženje železa sa 35% za 120 min raste na 42% za 140 min.

Da bi se povećalo izluženje železa produženo je vreme termičkog tretmana i utvrđeno je da se na 320°C za 300 min rastvori oko 90% železa. Autori smatraju da je ovo vrlo važna činjenica koja se može koristiti za selektivno izdvajanje Zn, Cu i Fe iz topioničke šljake. U tom smislu izveden je dvostadijalni termički tretman. Prvo je šljaka po opisanoj proceduri termički tretirana (sa NH₄Cl) 120 min. Proizvod termičkog procesa je izlužen vodom, a čvrsti ostatak od luženja je ponovo podvrgnut termičkom tretmanu. Rezultat dvostadijalnog termičkog tretmana je da se u prvom stadijumu izluži oko 90% Zn i Cu i oko 35% Fe. U drugom stadijumu (320°C, 160 min) iz lužnog ostatka rastvori se 82% Fe, dok je ukupno izluženje železa, uzimajući u obzir i prvu fazu, 88,3%. Za izdvajanje metala iz lužnog rastvora autori su, nakon filtracije i odvajanja čvrstog ostatka, u filtrat dodavali H₂O₂ i vršili zagrevanje da bi se železo(II) oksidovalo do železa(III). pH vrednosti filtrata su podešavane dodavanjem amonijačne vode, dobijene iz termičkog tretmana, sledećim redosledom: 4, 5,5, 7 i 10. Formirani talozi, Fe(OH)₃, Cu(OH)₂, Zn(OH)₂, Ca(OH)₂ i Mg(OH)₂, su zasebno filtrirani i sušeni

do konstantne mase. Konačno izdvajanje metala iz šljake u rastvor bilo je: 91,5% Zn, 89,7% Cu i 88,3% Fe.

Chen i dr. (2014) su ispitivali izdvajanje bakra iz topioničke šljake oksidacionim luženjem na atmosferskom pritisku. Kao oksidacioni agens koristili su amonijum-persulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, a kao kompleksirajući agens amonijak, NH_3 . Proces luženja bakra iz šljake prikazali su sledećim reakcijama:



gde je $i = 1\sim 4$.

Rezultati su pokazali da su optimalni parametri luženja: odnos čvrsto:tečno = 1:4, temperatura 35°C, vreme luženja 180 min, količina amonijum-persulfata 40% od mase šljake koja se luži i koncentracija amonijaka 11 mol/L. Pod ovim optimalnim uslovima izluženje bakra je bilo 81,7%.

3.2. Sulfatizaciono prženje šljake i luženje dobijenih prženaca

Šljaka je inertna, teško rastvorna sirovina, iz koje je ekstrakcija vrednih metala direktnim luženjem često nepotpuna i pored korišćenja jakih oksidanasa za luženje. Zato su brojna istraživanja sprovedena korišćenjem kombinovane metode prženje - luženje. Osnovna ideja ove metode je da se pogodnim reagensima (H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), na odgovarajućoj temperaturi, izvrši najpre sulfatizacija šljake, čime se prisutna jedinjenja bakra i drugih metala (oksidi, sulfidi) prevode u sulfate, i da se nastala sulfatna jedinjenja izluže pogodnim reagensom, najčešće vodom, i tako vredni metali prevedu u rastvor.

Sukla i dr. (1986) sprovedli su detaljno istraživanje na konvertorskoj šljaci iz topionice Ghatsila (Bihar, Indija) koja je sadržala 4,03% Cu, 1,98% Ni, 0,48% Co i 38,32% Fe i sledeće mineralne faze: CuO ; Cu_2O ; Fe_3O_4 i Fe_2SiO_4 . U istraživanju su

ispitivani parametri koji utiču na stepen izluženja navedenih metala: temperatura prženja, vreme trajanja prženja, koncentracija sulfatizacionih agenasa, uticaj dvostadijalnog prženja i uticaj veličine čestica. Kao sulfatizacioni agensi za prženje korišćeni su amonijum-sulfat i sumporna kiselina, a luženje prženaca je vršeno vodom.

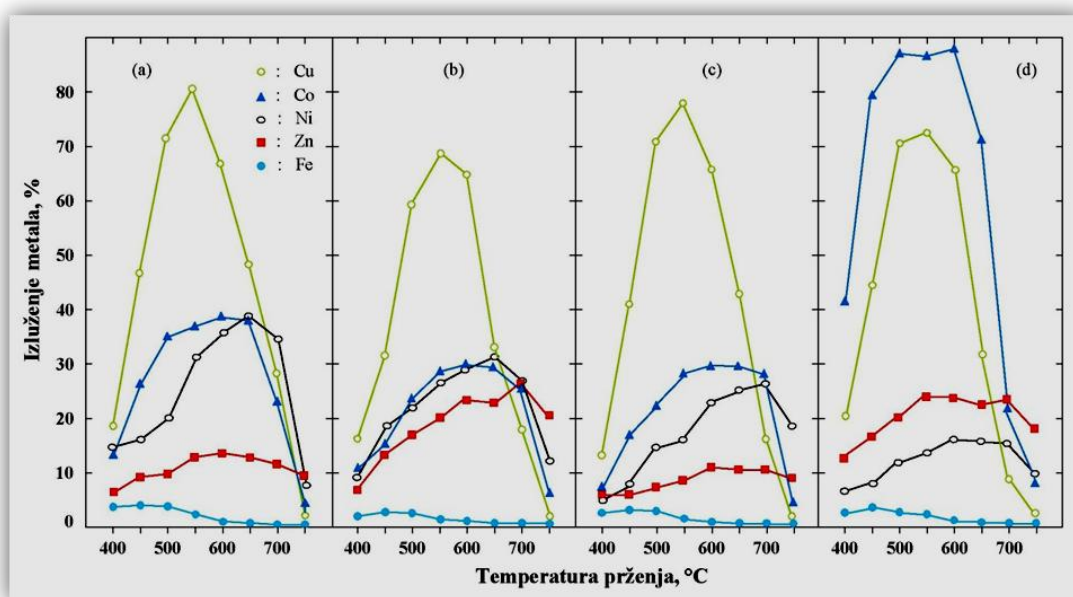
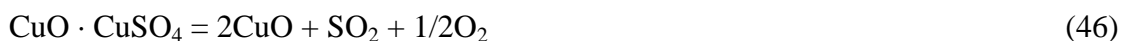
Autori su utvrdili da se optimalni rezultati postižu sulfatizacijom sa 2,5 puta većom količinom amonijum-sulfata od stehiometrijske, na 400°C u trajanju od 60 minuta, sa frakcijom šljake -75 µm. Pri tome su postignuta sledeća izluženja: 85% Cu, 85% Co, 80% Ni i 37% Fe. Kada je sulfatizacija vršena sumpornom kiselinom, optimalni rezultati su dobijeni sa stehiometrijskom količinom ovog reagensa, na 150°C u trajanju od 60 minuta i sa frakcijom šljake takođe -75 µm. Postignuta su veća izluženja, preko 95% Cu, Co i Ni i 70% Fe. Ako se sprovede dvostadijalno prženje, prvo u trajanju od 60 minuta na 150°C, a drugo u trajanju od 90 minuta na 650°C, izluženje železa smanjuje se na 1,5%, uz izluženja Cu, Co i Ni od 95, 100 i 75%, respektivno. Kao alternativu dvostadijalnom prženju sa H₂SO₄, koje se izvodi da bi se maksimalno smanjilo rastvaranje železa iz šljake, autori predlažu hemijsko taloženje železa. Korišćenjem amonijaka ili 20% krečne suspenzije, na pH = 2,5 - 3,0, uklanja se 90% Fe iz lužnog rastvora bez bitnog uticaja na valorizaciju Cu, Co i Ni.

Tumen i Bailey (1990) su ispitali ekstrakciju Cu, Co, Ni, Zn i Fe iz konvertorske šljake i šljake plamene peći, na četiri uzorka iz topionice Ergani (Turska) za primarnu proizvodnju bakra i topionice IMI James Bridge (Engleska) za sekundarnu proizvodnju bakra. Sulfatizaciono prženje ovih šljaka izvedeno je, da bi se olakšalo rastvaranje korisnih metala iz šljake, korišćenjem pirita (-63 µm) kao agenasa za sulfatizaciju. Mehanizam sulfatizacije komponenata šljake sa piritom prikazan je sledećim reakcijama:



Prženje šljake vršeno je u širokom opsegu temperatura od 400 do 750°C sa intervalom promene temperature od 50°C (slika 34). Autori navode da su temperature razlaganja sulfata posmatranih metala, Fe, Zn, Cu, Co i Ni, 480, 600, 650, 735 i 848°C,

respektivno. Razlaganje sulfata bakra, koji je najzastupljeniji korisni metal u šljaci, može se prikazati sledećim reakcijama:



Slika 34. Uticaj temperature prženja na izluženje metala:

a,b – primarna konvertorska šljaka (uzorak 1 i 2) iz topionice Ergani, c – primarna šljaka plamene peći iz topionice Ergani, d – sekundarna šljaka plamene peći iz topionice James Bridge + pirit (odnos pirit/šljaka = 0,1). Uslovi ispitivanja: veličina čestica -63 μm , vreme prženja 120 min, vreme luženja 15 min, sobna temperatura, gustina pulpe 10% čvrstog.

Bakar-oksisulfat i njegov dalji produkt dekompozicije, bakar-oksid, imaju ograničenu rastvorljivost u vodi. Takođe je moguće i nastajanje ferita po reakciji:



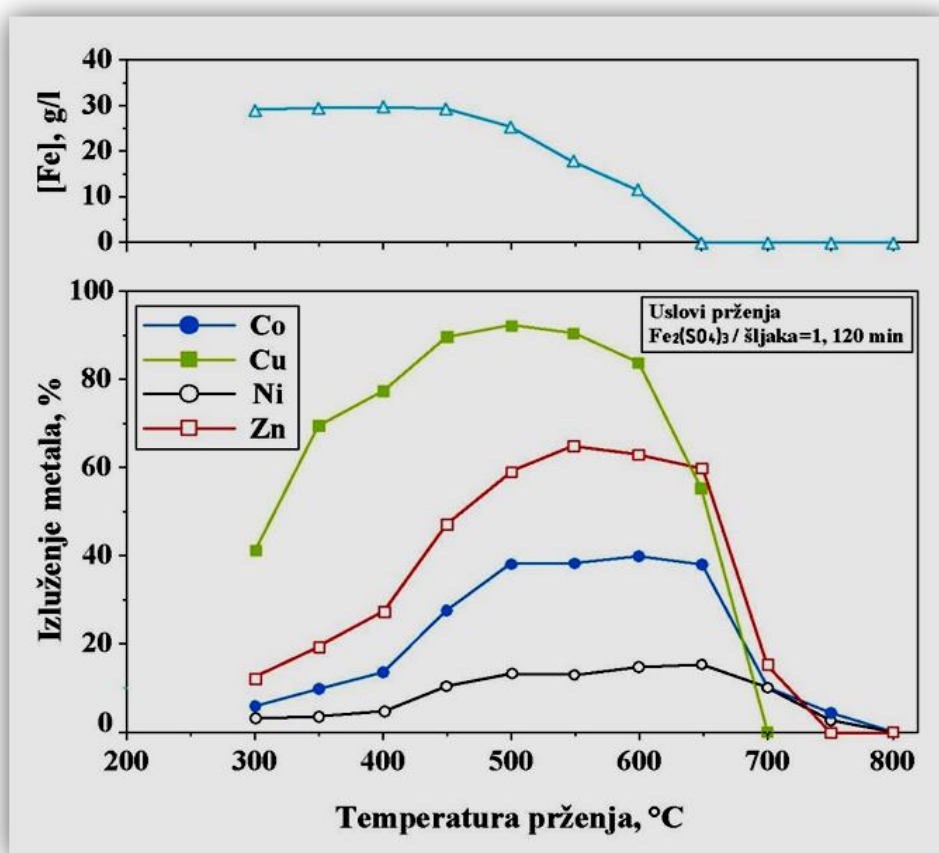
I ostali sulfati posmatranih metala podležu sličnim procesima. Ovo daje mogućnosti da se menjanjem uslova prženja šljake ograniči rastvaranje železa iz šljake i time izbegne onečišćenje lužnih rastvora. Tražeći optimalne uslove za maksimalno izdvajanje korisnih metala iz pomenutih šljaka [Tumen i Bailey \(1990\)](#) su ispitali veliki broj parametara: temperaturu prženja, vreme prženja, odnos pirit/šljaka, vreme predprženja, veličinu čestica, temperaturu luženja, vreme luženja i gustinu pulpe. Pri

odnosu pirit/šljaka = 0,10 i vremenu prženja od dva časa, kod svih uzoraka uočeno je da izluženje bakra iz prženaca (sobna temperatura, vreme luženja 15 minuta, gustina pulpe 10%) raste do temperature prženja od 550°C, kad se postiže maksimum. Daljim povećanjem temperature dolazi do opadanja izluženja bakra, a kod ostalih ispitivanih metala slično ponašanje se uočava na temperaturama od 600 do 700°C. Takvo ponašanje je posledica razlaganja sulfata metala i nastajanja teško-rastvornih oksida. Tako na temperaturama 650 i 700°C rastvaranje železa opada do nule. Daljim ispitivanjem utvrđeno je da je 550°C optimalna temperatura prženja pa su dalja ispitivanja izvođena na toj temperaturi. Ispitujući odnos pirit/šljaka u opsegu od 0 do 1, pri već pomenutim uslovima, utvrđeno je da se najbolji rezultati postižu pri odnosu pirit/šljaka = 0,25 (mešanjem 1,25 g FeS₂ i 5,00 g šljake). Iz primarne šljake, pri tim uslovima, izluži se oko 88% Cu, 53% Co, 40% Ni, 27% Zn i 2% Fe.

Pri ispitivanju uticaja vremena prženja šljake u opsegu od 30 do 240 minuta konstatovano je da se nakon 120 minuta, izluženja ispitivanih metala više ne menjaju. Predprženja šljake na 550°C, i nakon toga prženje šljake sa piritom na istoj temperaturi, dalo je zanimljive rezultate. Vreme predprženja šljake takođe je varirano u opsegu od 30 do 240 minuta, kao i samo prženje. Ovaj uticaj pre svega se pokazao značajnim kod izluženja bakra. Naime, utvrđeno je da se 95% bakra može ekstrahovati iz prženca koji su dobijeni dvostadijalno: jednočasovnim predprženjem i nakon toga jednočasovnim prženjem sa piritom. Direktnim dvočasovnim prženjem sa piritom iz prženca se ekstrahuje 90% Cu.

Kod uticaja veličine čestica, kako je i očekivano, najveća izluženja metala postižu se iz najsitnije frakcije koja je ispitivana (-63 μm). Što se tiče parametara luženja, kod ispitivanja uticaja temperature na ekstrakciju metala iz šljake, od sobne temperature do temperature ključanja, nije uočena bitnija razlika u ekstrakciji Cu, Co i Fe. Zbog toga su eksperimenti i izvođeni na sobnoj temperaturi. Pri ispitivanju uticaja vremena luženja, praćena je takođe ekstrakcija Cu, Co i Fe. Izluženje ovih metala najveće je u prvih 5 minuta a nakon toga lagano raste do 15 minuta i posle toga se više ne menja sa vremenom. Uticaj gustine pulpe (od 5 do 40%), koja je takođe bila ispitivani parametar, pokazao je da se najbolja ekstrakcija metala postiže u ređim pulpama (5 i 10%). Povećanjem gustine pulpe iznad ovih vrednosti dovođilo je do opadanja izluženja metala.

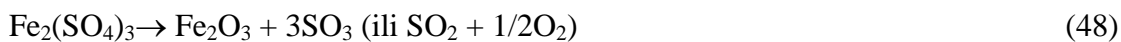
Valorizaciju Cu, Co, Ni i Zn iz konvertorske šljake dobijene iz topionice bakra Etibank Ergani Copper Work (Maden, Turska) ispitivali su [Altundogan i Tumen \(1997\)](#). Šljaka sa sadržajem 2,60% Cu, 0,36% Co, 0,045% Ni, 0,425% Zn i 52,0% Fe, u kojoj su detektovane mineralne faze bile fajalit, magnetit i kovelin, usitnjena je ispod 74 μm i pržena sa $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (oko 79% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Prženac je lužen 30 minuta vodom na 25°C, uz mešanje i sa gustom suspenzije od 20%. Sulfatizacija šljake vršena je u širokom temperaturskom intervalu od 300 do 800°C, uz praćenje uticaja porasta temperature prženja na svakih 50°C (slika 35).



Slika 35. Uticaj temperature prženja konvertorske šljake sa železo(III)-sulfatom na izluženje metala iz dobijenih prženaca (20% čvrstog, 30 min, 25°C)

Utvrđeno je da se maksimalno izluženje bakra postiže iz prženaca dobijenih dvočasovnim prženjem na 500-550°C pri jediničnom odnosu šljaka/železo(III)-sulfat. Povećanje temperature dovodi do opadanja izluženja Cu ali i Co, Ni, Zn i Fe. [Altundogan i Tumen \(1997\)](#) navode da se efikasna sulfatizacija šljake železo(III)-sulfatom odvija pod dejstvom SO_3 (ili smeše $\text{SO}_2 + \text{O}_2$) koji nastaje razlaganjem sulfata

železa na temperaturi iznad 480°C. Razlaganje sulfata železa i reakcije sulfatizacije prikazali su sledećim reakcijama:



gde je M – metal.

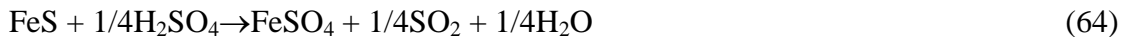
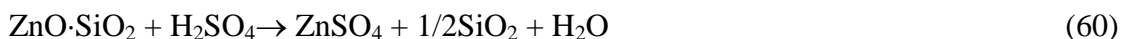
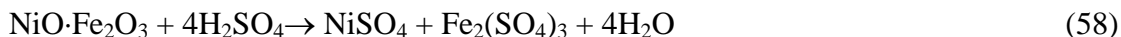
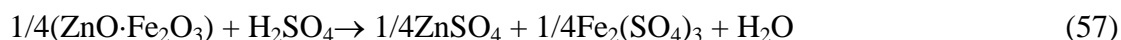
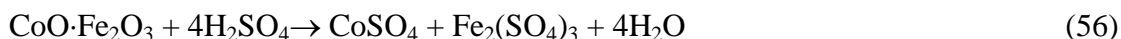
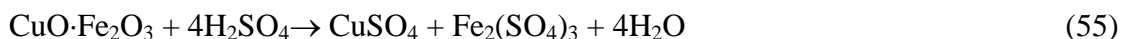
Povećanje odnosa železo(III)-sulfat/šljaka sa 1 na 2,5 dovodi do blagog povećanja izluženja metala. Iz prženca dobijenog dvočasovnim prženjem na 500°C izluženo je 95% Cu, 40% Co, 27% Ni, 65% Zn i 40% Fe.

U nameri da povećaju izluženje Co, Ni i Zn i spreče izluženje Fe iz prženca Altundogan i Tumen su izveli još jednu seriju eksperimenata. Proizvod prženja, dobijen prženjem šljake na 650°C (2 časa, železo(III)-sulfat/šljaka = 1), lužen je sumpornom kiselinom različitih koncentracija, u 20%-noj suspenziji sa mešanjem, na 25 i 75°C. Najbolji rezultati postignuti su pri koncentraciji od 1000 g kiseline/kg prženca pri vremenu luženja od četiri časa. Pri ovim uslovima bakar (98%) i cink (93%) se skoro potpuno rastvaraju što nije slučaj sa kobaltom (69%) i niklom (57%), dok se rastvaranje železa drastično smanjuje (6,7%).

Ekstrakciju bakra i kobalta iz flotacijskog koncentrata i konvertorske šljake, proizvedenih u Ergani Copper Co. u Etibanku (Turska), ispitivao je [Ziyadanogullari \(2000\)](#). Ovde su prikazani samo rezultati dobijeni na šljaci. Konvertorska šljaka sa sadržajem 2,4% Cu, 0,38% Co, 50,30% Fe i 2,92% S, usitnjena je na 0,140 mm i sušena 24 časa na 110°C. Istraživanje je izvedeno u tri stadijuma: (1) sulfurizacija u teflonskom reaktoru interakcijom gas-čvrsto u autoklavu, (2) prženje sulfurizacionog produkta iz autoklava i (3) luženje prženca vodom. Sulfurizacija šljake rađena je jedan čas u autoklavu na 130°C. Za sulfurizaciju je korišćena šmeša H₂S + H₂O dobijena od 25 mL H₂SO₄ + 25 mL H₂O + 15 g FeS. Nakon sulfurizacije uzorci su prženi na 600°C, a prženje je trajalo 1, 2, 3, 4, 5, 6 ili 7 časova. Istraživanje je pokazalo da se najbolji rezultati postižu tretmanom 100 g šljake sa 25 g H₂O + 6 g H₂S i prženjem 6 časova na

600°C. Pri tim uslovima iz prženca se izluži 99,2% Cu i 98,8% Co. Železo zaostaje u čvrstom ostatku od luženja jer se na 600°C prevodi u okside nerastvorne u vodi.

Arslan i Arslan (2002) su svoje istraživanje sprovedeli na mešavini formiranoj od šljake fleš peći i konvertorke šljake iz topionice Black Sea Copper Works (Turska), koja je sadržala 2,64% Cu, 0,095% Co, 0,67 Zn i 47,2% Fe. Autori su sprovedeli dve eksperimentalne procedure. Po prvoj, šljaka je pržena sa sumpornom kiselinom (odnos kiselina/šljaka = 3/1) na izabranoj temperaturi i dobijeni prženac lužen je toplom vodom (70°C) jedan čas, pri brzini mešanja 400-450 min⁻¹. Po drugoj proceduri dobijeni prženac je podvrgavan termalnom razlaganju od 0,5-4 časa, na temperaturama od 600 do 700°C. Nakon toga dobijeni produkt lužen je rastvorom sumporne kiseline (20 g/L) na 70°C, jedan čas, pri brzini mešanja 400-450 min⁻¹. Reakcije konstituenata šljake pri prženju sa sumpornom kiselinom prikazane su sledećim jednačinama:



Autori su utvrdili da se najbolji rezultati postižu dvočasovnim prženjem šljake na 150°C. Pri ovim uslovima, luženjem prženca, rastvori se 87% Cu, 87% Co, 93% Zn i 84% Fe. Potpuno rastvaranje bakra iz prženca ostvaruje se dvočasovnim prženjem šljake na 300°C, ali pri tome rastvaranje ostalih metala opada na ispod 50%. Potpuno rastvaranje bakra ostvaruje se i tročasovnim prženjem šljake na 250°C. Prženci dobijeni na ovoj temperaturi, po drugoj proceduri, podvrgavani su termalnoj dekompoziciji na 600, 650 i 700°C. Ovakva procedura sprovedena je da bi se na ovim temperaturama

železo prevelo u nerastvorne okside i time zadržalo u čvrstom ostatku, čime bi se izbeglo onečišćenje lužnih rastvora železom. Dvočasovno termalno razlaganje na 650°C dovodilo je do potpunog izostanka rastvaranja železa ali je dovodilo i do značajno manjeg rastvaranja korisnih metala. Tako, pri polučasovnom termalnom razlaganju na 650°C, rastvaranje bakra opada na 92% (sa 100% na 250°C), a nakon dva časa na 78%. Pri tome je rastvaranje kobalta bilo 66%, a cinka 41%. Autori smatraju da je ovo najprihvatljivije rešenje za tretman šljake jer se uz nešto manja izluženja korisnih metala izbegava onečišćavanje lužnih rastvora železom, čije uklanjanje iz rastvora zahteva dodatne troškove.

Izdvajanje bakra i kobalta iz šljake otkrivene u regionu Kure (Turska) ispitivao je [Bulut \(2007\)](#). Reprezentativni uzorak šljake sa 0,98% Cu, 0,49% Co i 51,47% Fe bio je složenog mineraloškog sastava sa preovlađujućim fajalitom (60-65%) i vustitom (FeO, 15-17%). Šljaka je usitnjena ispod 0,1 mm i tretirana na dva načina: hidrometalurški (direktno kiselinsko luženje) i piro-hidrometalurški (pečenje sa kiselinom + luženje toplom vodom). Direktno luženje šljake vršeno je sa različitim koncentracijama kiseline od 20 do 120 g/L. Rezultati su pokazali da se sa povećanjem koncentracije kiseline povećava i rastvaranje Cu, Co i Fe. Najbolji rezultati postignuti su dvočasovnim luženjem šljake sa 120 g/L kiseline na 60°C, pri odnosu čvrsto:tečno = 1:10 i brzini mešanja od 600 min⁻¹. Pri ovim uslovima izluženo je 78% Cu, 90,2% Co i 71,5% Fe i pri tome se masa šljake smanjila za 72,2%. Nedostatak ovog procesa bio je neselektivnost. Kod piro-hidrometalurškog tretmana, 3 g šljake je mešano sa odgovarajućom količinom kiseline i prženo u laboratorijskoj mufl peći zagrejanom na odgovarajućoj temperaturi. Dobijeni prženac je hlađen do sobne temperature i lužen sa 300 mL tople vode (70°C), jedan čas pri brzini mešanja od 450 min⁻¹. Rezultati su pokazali da se jednočasovnim prženjem na 200°C, pri odnosu kiselina:šljaka = 3:1, iz prženca izluži 73,7% Co, 78,9% Cu i 98,5% Fe dok se ukupna masa šljake smanji za 50%. Dodatna ispitivanja izvedena su da bi se obezbedila selektivnost procesa odnosno da se obezbedi rastvaranje samo Co i Cu, a da Fe ostane nerastvorno u čvrstom ostatku od luženja. Iz tih razloga vršeno je jednočasovno prženje na 200°C pri odnosu kiselina:šljaka = 1,5:1. Dobijeni prženci podvrgavani su termalnoj dekompoziciji na različitim temperaturama (500, 550, 600, 650, 700°C). Najbolji rezultati postignuti su dekompozicijom na 600°C u trajanju od dva časa. Pri tim uslovima rastvoreno je 63%

Cu, 43% Co i 4% Fe. Uprkos efikasnom smanjenju železa u lužnom rastvoru dolazi i do smanjenog rastvaranja kobalta i bakra. Ipak, autori smatraju da prikazana pirohidrometalurška metoda daje prihvatljiva iskorišćenja metala.

Davno odložena šljaka iz topioničke prerade bakra, u regionu Kure (Turska), bila je predmet istraživanja [Peraka i saradnika \(2007\)](#). Ova šljaka sadržala je 1,24% Cu, 0,53% Co i 53,16% Fe, a kao glavne mineralne faze detektovani su fajalit (Fe_2SiO_4) i vustit (FeO), 60-65% i 15-17%, respektivno. Flotacijskom koncentracijom ove šljake dobijen je koncentrat sa ~10,7% Cu, uz iskorišćenje od 76,7%, dok je 92,6% Co zaostalo u flotacijskoj jalovini zbog slabe flotabilnosti jedinjenja kobalta prisutnih u šljaci. Zbog toga su šljaka i jalovina od flotiranja šljake pržene sa piritom, a dobijeni prženci su luženi vodom 1 čas na 70°C, pri brzini mešanja od 450 min⁻¹. Uticaj temperature prženja šljake na rastvaranje Cu, Co i Fe je ispitivan pri odnosu pirit/šljaka 1/2, 1/1, 2/1 i 3/1, praćenjem promena na svakih 50°C pri jednočasovnom prženju u temperaturnom intervalu 400-600°C. Rezultati su pokazali da se maksimalna ekstrakcija bakra od 60% postiže na 450°C i da sa daljim povećanjem temperature opada. Međutim, povećanjem temperature na 500°C povećava se ekstrakcija kobalta što je naročito izraženo pri povećanju količine pirita za sulfatizaciju. Utvrđeno je da se iz prženca dobijenog prženjem šljake 1 čas na 500°C, pri odnosu pirit:šljaka = 3:1, može izlužiti oko 83,5% Co, 38% Cu i 15% Fe, kada se luženje vrši vrućom vodom sa dodatkom 10g/L H_2SO_4 . Iz prženca dobijenog prženjem jalovine od flotiranja šljake, pri istim uslovima, luženjem vrućom vodom sa dodatkom 20g/L H_2SO_4 rastvoreno je 86,5% Co, 31,4% Cu i 22,4% Fe. Autori su poredeći hemijske sastave čvrstog ostatka od luženja prženaca i materijala za šaržu u industriji gvožđa i čelika konstatovali da se lužni ostatak može koristiti u ovoj industriji (50-65% Fe u šarži, 61% Fe u lužnom ostatku) i da je samo sadržaj sumpora (2,36% S) nešto veći od opsega prihvatljivog za šaržu (0,05-2,0% S).

3.3. Kratka analiza prikazanih istraživanja

Bakarne šljake su generalno inertan otpadni produkt topioničke prerade koncentrata bakra. Međutim, sadržaj Cu, a često i Co, Zn i Ni, u odbačenim šljakama čini ih često kvalitetnijim sirovinama od ruda koje se danas eksploatišu¹⁹. Zato je i cilj prikazanih istraživanja bio naći kako na najjednostavniji i ekonomski isplativ način iskoristiti ove metale iz šljake. Iz prikazanog literaturnog pregleda može se zaključiti da se šljake plamenih i fleš peći (topioničke šljake) teže rastvaraju/razlažu od konvertorskih šljaka odnosno da je valorizacija bakra i pratećih metala iz topioničkih šljaka manja. Ovo je uslovljeno "mineralogijom" korisnih komponenti u šljaci, njihovom veličinom i disperzivnošću. Kod topioničkih šljaka, bakar je raspršen u šljaci u obliku finih najčešće sfernih čestica. Za njegovu efikasnu valorizaciju iz šljake potrebno je najfinije mlevenje (ispod uobičajenih 74 μm) da bi se oslobodile sulfidne faze u kojima je Cu najčešće prisutan. Takođe je uočeno da je izluženje bakra iz šljake veće kada su i drugi metali (Zn, Co, Ni) prisutni u značajnijim količinama.

Generalno, ne može se reći koja je od dve prikazane metode efikasnija u iskorišćenju bakra. Direktno luženje, kao jednostavnija metoda, efikasno je kada se koriste ili visoke koncentracije jakih oksidanasa ili koncentrovane kiseline na temperaturama od 80-100°C. Metoda prženje – luženje omogućava bolju selektivnost procesa (razdvajanje Cu od Fe) i najčešće korišćenje vode kao reagensa za luženje. Problem je što je ovde reč o visokotemperaturnim procesima (500-600°C). U tabeli 10 dato je poređenje između hidro- i piro-metalurških metoda na osnovu nekih karakterističnih razmatranja u ekstraktivnoj metalurgiji ([Virolainen, 2013](#)).

¹⁹Ovo se pre svega odnosi na ogromne količine deponovanih šljaka nastalih u prošlom veku.

Tabela 10. Usporedna analiza hidro- i piro-metalurgije (+ prednost, - nedostatak)

Karakteristika	Hidrometalurgija	Pirometalurgija
Nastajanje sumpor-dioksida	+	-
Emisija gasova u atmosferu	+	-
Ispuštanje zagađenih voda u životnu sredinu	-	+
Potrošnja energije	+	-
Tretman niskoprocentnih i kompleksnih sirovina	+	-
Tretman visokoprocentnih (bogatih) ruda	-	+
Kapitalni troškovi	+	-
Operacioni troškovi	-	+
Kontrola emisije	+	-
Obim operacija	-	+
Selektivnost/čistoća produkta	+	-

Zagovornici primene hidrometalurških metoda ističu da su one pogodnije, naročito sa ekološkog aspekta. Međutim, činjenica je da se problem zagađenja pre svega vazduha kod pirometalurških metoda prebacuje na zagađenje voda kod hidrometalurških metoda ako se ne primenjuje adekvatan tretman otpadnih gasova/voda. Konkretno, izbor bolje metode za valorizaciju metala iz bakarne šljake zavisi od samog sastava šljake²⁰ i on mora da bude potkrepljen eksperimentalnim istraživanjima. Naime, iako se većina šljaka (topioničke i konvertorske) sastoji pre svega od fajalita i magnetita u silikatnoj osnovi, rezultati istraživanja dosta variraju u pogledu iskorišćenja bakra i pratećih metala. Ovo traži dodatne napore istraživača da bi se došlo do konkretnog rešenja tj. tehnološkog procesa za valorizaciju metala iz topioničkih šljaka.

²⁰Kako je već rečeno, sastav šljake zavisi od tipa peći, procesa proizvodnje i ulaznog koncentrata.

3.4. Literatura

Altundogan H.S., Boyrazli M., Tumen F., A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 465-467.

Altundogan H.S., Tumen F., Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 44 (1997) 261-267.

Anand S., Das R.P., Jena P.K., Reduction-roasting and ferric chloride leaching of copper converter slag for extracting copper, nickel and cobalt values, *Hydrometallurgy*, 7 (1981) 243-252.

Anand S.S., Kanta Rao P., Jena P.K., Recovery of metal values from copper converter slags by ferric chloride leaching, *Hydrometallurgy*, 5 (1980) 355-365.

Anand S., Sarveswara Rao K., Jena P.K., Pressure leaching of copper converter slag using dilute sulphuric acid for the extraction of cobalt, nickel and copper values, *Hydrometallurgy*, 10 (1983) 305-312.

Arslan C., Arslan F., Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 1-7.

Banza A.N., Gock E., Kongolo K., Base metals recovery from copper smelter slag by oxidizing leaching and solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 63-69.

Beş A.V., Effect of ultrasound on the dissolution of copper from copper converter slag by acid leaching, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14 (2007) 790-796.

Bruckard W.J., Somerville M., Hao F., The recovery of copper, by flotation, from calcium-ferrite- based slag made in continuous pilot plant smelting trials, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 495-504.

Bulut G., Perek K.T., Gul A., Arslan F., Onal G., Recovery of metal values from copper slags by flotation and roasting with pyrite, *Minerals & Metallurgical Processing*, 24 (2007) 13-18.

Carranza F., Romero R., Mazuelos A., Iglesias N., Forcat O., Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests, *Hydrometallurgy*, 97 (2009) 39-45.

Chen M., Han Z., Wang L., Recovery of valuable metals from copper slag by hydrometallurgy, *Applied Mechanics and Materials*, 402 (2012) 35-40.

Chen M., Zhu X., Han Z., Ning P., Ma Y., Copper from Copper Smelting Slag by Oxidation Leaching, *Applied Mechanics and Materials*, 477-478 (2014) 1413-1418.

-
- Das B., Mishra B.K., Angadi S., Pradhan S.K., Prakash S., Mohanty J., Characterization and recovery of copper values from discarded slag, *Waste Management & Research*, 28 (2010) 561-567.
- Deng T., Ling Y., Processing of copper converter slag for metal reclamation. Part I: extraction and recovery of copper and cobalt, *Waste Management & Research*, 25 (2007) 440-448.
- Dimitrijević M.D., Urošević D.M., Janković Z.D., Milić S.M., Recovery of copper from smelting slag by sulphation roasting and water leaching, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(1) (2016) 409–421.
- Dimitrijević M.D., Urošević D.M., Milić S, Urošević T, Copper extraction from copper smelter slag roasting with pyrite or flotation tailings followed by water leaching, *Mining and Metallurgy Engineering Bor*, 4 (2014) 157-164.
- Herreros O., Quiroz R., Manzano E., Bou C., Vinals J., Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching, *Hydrometallurgy*, 49(1998) 87-101.
- Kaksonen A.H., Lavonen L., Kuusenaho M., Kolli A., Närhi H., Vestola E., Puhakka J.A., Tuovinen O.H., Bioleaching and recovery of metals from final slag waste of the copper smelting industry, *Minerals Engineering*, 24 (2011) 1113–1121.
- Li Y., Perederiy I., Papangelaki V.G., Cleaning of waste smelter slags and recovery of valuable metals by pressure oxidative leaching, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 607–615.
- Nadirov R.K., Syzdykova L.I., Zhussupova A.K., Usserbaev M.T., Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment, *International Journal of Mineral Processing*, 124 (2013) 145–149.
- Perederiy I., Dissolution of Valuable Metals from Nickel Smelter Slags by Means of High Pressure Oxidative Acid Leaching, Ph. D. Thesis, Graduate Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto, 2011.
- Perek K.T., Bulut G., ÖnalG., Extraction of metals from copper slags of Küre by roasting and leaching, XXIII International Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey, 3-8 september, 2006, vol. 2, pp. 1425-1429.
- Sarrafi A., Rahmati B., Hassani H.R., Shirazi H.H.A., Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 457-459.
- Sukla L.B., Panda S.C., Jena P.K., Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 16 (1986) 153-165.

Tshiongo N., Mbaya R.K.K., Maweja K., Leaching kinetics of Cu, Co, Zn, Pb and Fe from copper smelting slags cooled in different ways after tapping, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 6th Southern African Base Metals Conference 2011, 463-476.

Tumen F., Bailey N.T., Recovery of metal values from copper smelter slags by roasting with pyrite, *Hydrometallurgy*, 25 (1990) 317-328.

Tong X., Han B., Ren S., Yang B., Recovery of Copper from Copper Smelter Slag by Flotation, *Applied Mechanics and Materials*, 496-500 (2014) 406-409.

Urošević D.M., Dimitrijević M.D., Janković Z.D., Antić D.V., Recovery of copper from the copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 51(1) (2015) 73–82.

Virolainen S., Hydrometallurgical recovery of valuable metals from secondary raw materials, Ph. D. Thesis, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland (2013) p. 16.

Yang Z., Rui-lin M., Wang-dong N., Hui W., Selective leaching of base metals from copper smelter slag, *Hydrometallurgy*, 103 (2010) 25–29.

Ziyadanogullari B., Recovery of Copper and Cobalt from Concentrate and Converter Slag, *Separation Science and Technology*, 35 (2000) 1963-1971.

4. CILJ RADA

Ekstrakcija bakra i drugih vrednih metala (Zn, Ni, Co...) iz različitih šljaka ispituje se već tridesetak godina. Prva istraživanja rađena su sa konvertorskim šljakama bogatim na bakru, da bi se sa padom sadržaja bakra u rudi istraživanja usmerila na ekstrakciju bakra i pratećih metala iz topioničkih šljaka (šljake plamenih i fleš peći). Bakarna šljaka je kompleksna sirovina koja se pretežno sastoji od silikata, sulfida, oksida i nešto metalnog bakra i železa pri čemu se prisutni minerali bakra ili njihove smeše razlikuju od šljake do šljake. Iz tih razloga vršena su brojna istraživanja u cilju iznalaženja najefikasnijeg načina za izdvajanje bakra i ostalih vrednih metala iz šljake. Najveći broj istraživanja usmeren je na tri metode: flotacijsku koncentraciju, luženje na atmosferskom pritisku i sulfatizaciono prženje-luženje. Od navedenih metoda samo se flotacijska koncentracija primenjuje na industrijskom nivou i slična je flotaciji sulfidnih ruda.

Pošto se flotacijska koncentracija šljake plamene peći iz Rudarsko-topioničarskog basena Bor pokazala neefikasnom, zbog niskog iskorišćenja bakra (do 40%), primarni cilj ove doktorske disertacije bio je da se utvrdi kojom se od metoda, direktno luženje ili sulfatizaciono prženje-luženje, može postići što potpunija ekstrakcija bakra iz topioničke šljake. Iz ovoga proističu ostali specifični ciljevi vezani za karakterizaciju šljake i definisanje i ispitivanje parametara značajnih za ekstrakciju bakra. U tom smislu direktno luženje šljake ispitano je luženjem u sulfatnim i hloridnim rastvorima. Radni parametri luženja koji su ispitani u cilju utvrđivanja optimalne ekstrakcije bakra iz šljake bili su: koncentracija sumporne kiseline, hlorovodonične kiseline, železo(III)-sulfata i vodonik-peroksida, brzina mešanja, temperatura, odnos čvrsto:tečno, način dodavanja vodonik-peroksida. Kod metode sulfatizaciono prženje-luženje ispitan je uticaj količine sumporne kiseline za prženje, vreme i temperatura prženja, uticaj vremena i temperature vode za luženje i odnos čvrsto:tečno. Pored toga ispitan je sulfatizacioni potencijal pirita i flotacijske jalovine. Utvrđivanje optimalnih parametara sa stanovišta maksimalnog izluženja bakra i minimalnog izluženja železa iz šljake omogućilo je da se sagleda mogućnost primene ispitivanih metoda za ekstrakciju bakra iz topioničke šljake i da se utvrdi koja je metoda efikasnija.

5. EKSPERIMENTALNI DEO

5.1. Materijali i metode

Većina eksperimenata izvedena je sa šljakom plamene peći iz Topionice bakra u Boru. Šljaka je izuzeta sa linije drobljenja (100% -12,5 mm) pre ulaska u mlinsku sekciju flotacije. Prvo je drobljena u laboratorijskoj valjkastoj drobilici do granulacije 100% -3,35 mm, a nakon toga mlevena u laboratorijskom "ABBE" elipsoidnom mlinu sa kuglama. Jalovina od flotiranja bakarne šljake, korišćena u nekoliko eksperimenata, uzorkovana je sa linije za odlaganje definitivne jalovine. Samlevena šljaka i jalovina šljake podvrgnute su mokrom prosejavanju na standardnoj garnituri sita tipa "TYLER" sa sejnom površinom od pletene žice. Za ispitivanja je izdvojena šljaka klase krupnoće 99% -0,075 mm i jalovina šljake 93,8% -0,075 mm (-75 μm , 200 mesh).

Rendgenska difrakciona analiza (RDA) korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzorka šljake, prženaca i lužnog ostatka. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti 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 1 s, a u opsegu od 5° do $70^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV i struji od 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

Optička mikroskopija šljake rađena je na sprasanim i komadastim uzorcima. Uzorci su zatopljeni u hladnopolimerizujuću akrilnu smolu trgovačkog naziva "SIMGAL" (autopolimerizujući metil-metakrilat), izbrušeni i fino ispolirani. Kvalitativna mineraloška analiza rađena je pod polarizacionim mikroskopom za odbijenu svetlost u vazduhu, sa indentifikacijom rudnih i nerudnih minerala. Mikroskopija je rađena na mikroskopu "CARL ZEISS" za propuštenu i odbijenu svetlost, model AXIOSKOP 40, sa uređajem za mikrofotografiju. Uvećanje objektiva je od 10 do 50 puta.

Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS) korišćena je za određivanje sadržaja bakra, železa i cinka u lužnim rastvorima nakon luženja šljake ili prženaca. Određivanja su vršena na plamenom atomsko-apsorpcionom spektrofotometru "PERKIN ELMER", model 403. Rastvori za analizu uvode se u plamen vazduh–

acetilen gde joni bivaju prevedeni u aerosol uz stvaranje slobodnih atoma Cu, Fe, Zn. Slobodni atomi apsorbuju energiju određene talasne dužine koju za svaki ispitivani elemenat emituje posebna lampa, sa šupljom katodom izrađenom od elementa koji se ispituje. Apsorpcija u plamenu vazduh-acetilen vršena je na sledećim talasnim dužinama: $\lambda = 324,8$ nm za Cu, $\lambda = 248,4$ nm za Fe i za Zn, $\lambda = 213,8$ nm. Na osnovu oslabljenja prvobitnog energetskog zraka, koje je peoporcionalno koncentraciji elementa koji se određuje, utvrđuje se sadržaj Cu, Fe i Zn.

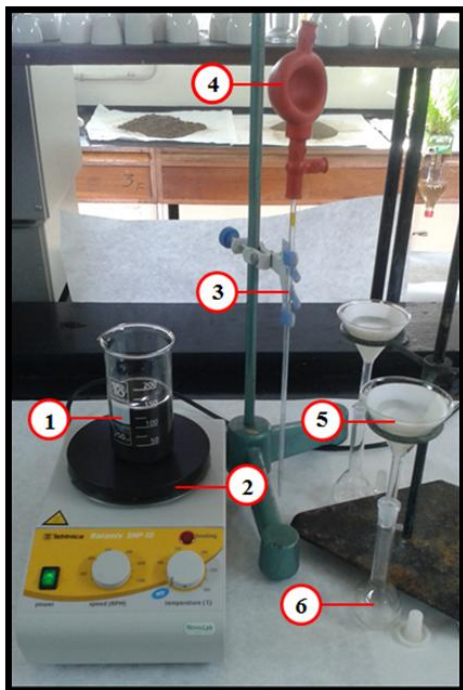
pH vrednost krajnjih lužnih rastvora, dobijenih luženjem prženaca, merena je pH-metrom "JENVAY", model 3510 sa kombinovanom elektrodom istog proizvođača.

U svim eksperimentima za pripremu rastvora za luženje korišćeni su reagensi p.a. kvaliteta i to: H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ g/cm³, 96%), HCl ($\rho = 1,18$ g/cm³, 36,2%), H_2O_2 ($\rho = 1,11$ g/cm³, 30%), H_3PO_4 ($\rho = 1,70$ g/cm³, 85%), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (22,4% Fe, Fe(II) < 0,1%). Pored toga korišćena su dva otpadna produkta – koncentrat pirita i flotacijska jalovina. Koncentrat pirita iz Flotacije Veliki Krivelj i flotacijska jalovina sa starog flotacijskog jalovišta u Boru su prosejani i takođe izdvojeni u istoj klasi krupnoće -75 μm .

5.2. Eksperimentalna procedura i aparatura

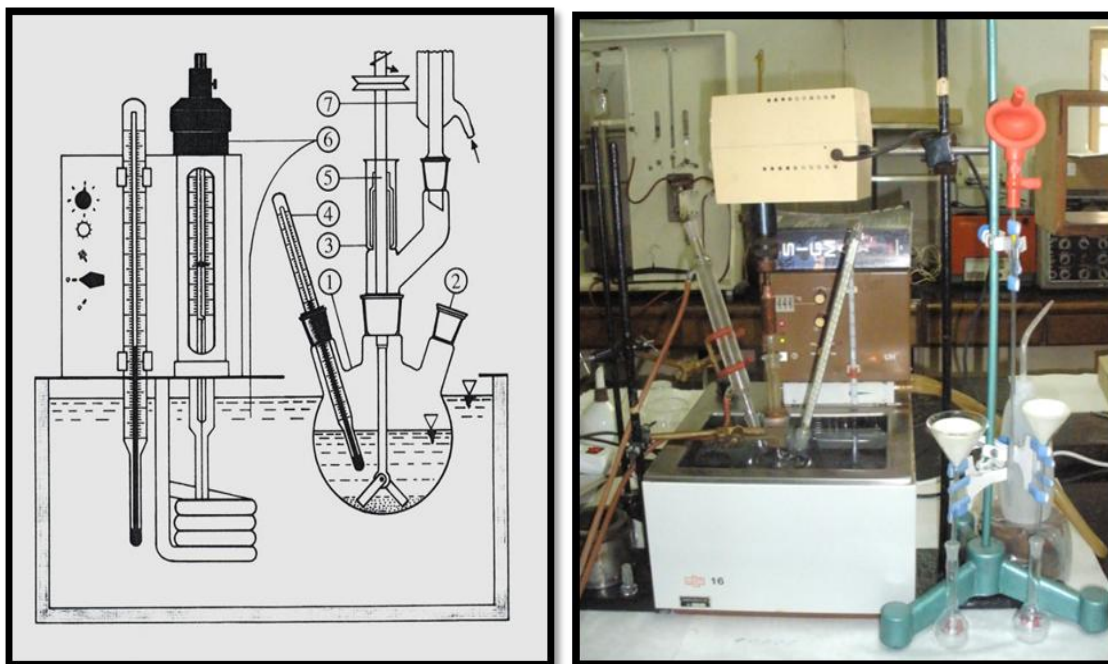
5.2.1. Metoda direktnog luženja

Eksperimenti luženja su izvođeni u staklenom šaržnom reaktoru (laboratorijska čaša) zapremine 250 mL u kome je 5,00 g šljake (jalovine šljake) luženo sa 150 mL lužnog rastvora. Većina eksperimenta je rađena na sobnoj temperaturi, pri brzini mešanja od 350 min⁻¹, korišćenjem magnetne mešalice (slika 36). Ispitivanje uticaja temperature izvođeno je u trogrlom staklenom šaržnom reaktoru (trogrli balon) koji je bio opremljen: staklenom mešalicom leptirastog tipa koja obezbeđuje mešanje reakcione smeše, kondenzatorom radi sprečavanja isparavanja lužnog rastvora i termometrom radi kontrolisanja temperature same reakcione smeše (ujedno i otvor za uzorkovanje).



Slika 36. Aparatura za luženje na sobnoj temperaturi: 1 - stakleni reaktor sa reakcionom smešom, 2 – magnetna mešalica sa obrtnim magnetnim poljem i analognom regulacijom brzine mešanja i temperature, 3 – pipeta od 1 mL, 4 – gumena propipeta, 5 – levak sa kvantitativnim filter papirom, 6 – normalni sud od 50 mL.

Ovako opremljen reaktor uronjen je u termostatorano vodeno kupatilo u kome je održavana konstantna temperatura ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) na željenoj vrednosti (slika 37). Rastvor za luženje je najpre ulivan u reaktor, a nakon postizanja željene temperature rastvora dodavana je šljaka (jalovina šljake) i uključivana mešalica sa kontrolisanim brojem obrtaja (350 min^{-1}). Od tog trenutka praćena je reakcija luženja sa vremenom. Vreme luženja bilo je 180 (120) minuta. U tačno određenim vremenskim intervalima (5, 15, 30, 60, 90, 120 i 180 min) vršeno je uzorkovanje 1 mL rastvora koji je filtriran i kompletiran u normalni sud od 50 mL, a za analizu bakra i železa metodom AAS. Treba naglasiti da uzorkovanje treba vršiti pažljivo. To podrazumeva da se pre uzorkovanja isključi mešalica i sačeka da se suspenzija "umiri" a onda da se vrši uzorkovanje rastvora, bliže površini i bliže zidu reakcionog suda. Takođe, kada se luženje vrši vodonik-peroksidom mora da se uzorkuje malo veća zapremina rastvora od predviđene, da se sačeka da mehurići kiseonika izađu iz rastvora, a onda da se tačno odpipetira 1 mL uzorkovanog rastvora.



Slika 37. Aparatura za luženje na različitim temperaturama: 1. trogrli reakcioni balon, 2. otvor za uzorkovanje, 3. vodilica sa hidrauličnim zaptivačem i vertikalnim nastavkom, kontrolni termometar, 5. staklena mešalica, 6. termostat sa vodenim kupatilom, 7. kondenzator.

5.2.2. Metoda prženje – luženje

Ovi eksperimenti su izvođeni tako što je u keramičkim lončićima izmereno 5,00 g šljake i izmešano sa odgovarajućom količinom sumporne kiseline, pirita ili flotacijske jalovine. Zatim je ova smesa pržena na odgovarajućoj temperaturi u laboratorijskoj peći za žarenje koja je zagrejana na željenoj temperaturi. Standardni eksperimentalni uslovi podrazumevali su temperaturu prženja od 350°C , vreme prženja od jednog časa, hlađenje i usitnjavanje prženca i luženje destilovanom vodom na odgovarajućoj temperaturi, u vremenu od 30 minuta, pri brzini mešanja od 350 min^{-1} . Eksperimenti luženja na sobnoj temperaturi izvođeni su u staklenom reaktoru luženjem prženca sa 150 mL rastvora za luženje, na magnetnoj mešalici (slika 36), dok su eksperimenti na zadatim temperaturama izvođeni u aparaturi za luženje prikazanoj na slici 37 i po već opisanoj proceduri. Nakon svakog eksperimenta luženja prženca na sobnoj temperaturi, suspenzija (pulpa) je filtrirana pomoću vakuuma na Bihnerovom levku sa guč bocom priključenom na vodenu pumpu vezanu na slavinu vodovoda. Za filtriranje je korišćen

kvantitativni filter papir Munktell (žuta traka). Čvrsti ostatak je ispiran tri puta sa malom količinom destilovane vode, dobijeni filtrat je kompletiran u normalne sudove od 250 mL i analiziran na bakar i železo metodom AAS. Zbog povremene pojave taloga u filtracionim rastvorima oni su pre analize zakišeljavani sa sumpornom kiselinom (1 mL). Svi eksperimenti rađeni su dva puta, a ako je bilo potrebno i više puta radi postizanja potrebne tačnosti odnosno reproduktivnosti rezultata.

Eksperimentalna istraživanja (luženje i prženje – luženje) izvedena su u laboratorijama odseka za Tehnološko inženjerstvo Tehničkog fakulteta u Boru. Priprema uzoraka, optička mikroskopija i hemijske analize uzoraka i lužnih rastvora rađene su u laboratorijama Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor. XRD analize su vršene u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu.

5.3. Obrada rezultata

Izluženje, odnosno rastvaranje bakra (odnosno železa) iz uzorka topioničke šljake izračunavano je u procentima (%). Posledica je razlaganja šljake pri luženju različitim reagensima (kislina, H₂O₂) ili pri luženju vodom prženaca, dobijenih na povišenim temperaturama prženjem šljake sa kiselinom (piritom, jalovinom). Izluženje bakra, X_{Cu}, u (%), izračunavano je kao odnos između sadržaja bakra u analiziranim lužnim rastvorima, [Cu]_A i ukupnog sadržaja bakra u praškastom uzorku određene mase šljake koja se podvrgava luženju, [Cu]_š:

$$X_{Cu} = ([Cu]_A \cdot R / [Cu]_š) \cdot 100, (\%) \quad (65)$$

Prilikom izračunavanja izluženja treba uzeti u obzir razblaženje rastvora, R²¹. Sledeći primer prikazuje proračun izluženja bakra, a na sličan način izračunava se i izluženje železa. Sadržaj bakra u šljaci je 0,97%. Masa šljake od 5,00 g koja je podvrgavana luženju u svakom eksperimentu sadrži $5,00 \cdot 0,97/100 = 0,0485$ g Cu. Pošto se luženje odvija u rastvoru zapremine 150 mL znači da bi u 1 L lužnog rastvora bilo $[Cu]_š = 0,323$ g/L, prema proporciji: $0,0485 : 150 = [Cu]_š : 1000$. Ako je nakon određenog vremena luženja, AAS analizom u krajnjem lužnom rastvoru, utvrđeni

²¹ Razblaženje je 50X jer se analizira 1 mL rastvora koji je kompletiran u normalni sud od 50 mL.

sadržaj bakra bio recimo $[Cu]_A = 0,0025$ g/L onda izluženje bakra u ovom slučaju iznosi:

$$X_{Cu} = [(0,0025 \cdot 50) / 0,323] \cdot 100 = 38,70\% \quad (66)$$

Kod praćenja reakcije sa vremenom, za stepene izluženja $>30\%$ treba uraditi i korekciju zapremine. Naime prilikom proračuna treba imati u vidu da se zapremina rastvora za luženje smanjuje na 149, 148, 147, 146 i 145 mL zbog uzorkovanja na 30, 60, 90, 120 i 180 min. Iz tih razloga za izračunavanje stepena izluženja korišćena je sledeća korekciona formula (Georgiou i Papangelakis, 1998²²) prilagođena prikazanoj eksperimentalnoj proceduri:

$$X_{M,i} = \frac{\left(V - \sum_{i=1}^{i-1} v_i \right) C_{M,i} + \sum_{i=1}^{i-1} v_i C_{M,i}}{m(c_M/100)} \quad (67)$$

gde je:

$X_{M,i}$ – stepen izluženje metala (Cu, Fe) u nekom vremenu određen u i -tom uzorku lužnog rastvora,

V – početna zapremina rastvora za luženje (mL),

v_i – zapremina i -tog uzorka lužnog rastvora koji se izuzima (pipetira) za analizu (mL),

$C_{M,i}$ – koncentracija metala M (Cu, Fe) određena u i -tom uzorku analiziranog lužnog rastvora metodom AAS (mg/mL) u koju je uključeno i razblaženje rastvora R ($C_{M,i} = C_{M,i,AAS} \cdot R$),

m – početna masa topioničke šljake koja se dodaje u reaktor (mg), c_M – koncentracija metala u šljaci (%).

²² Georgiou D., Papangelakis V.G., Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics, Hydrometallurgy, 49 (1998) 23–46.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. Karakteristike uzoraka šljake plamene peći i jalovine od flotiranja ove šljake

Hemijski sastav ispitivanih uzoraka šljake i jalovine šljake, određen korišćenjem različitih analitičkih metoda, prikazan je u tabeli 11.

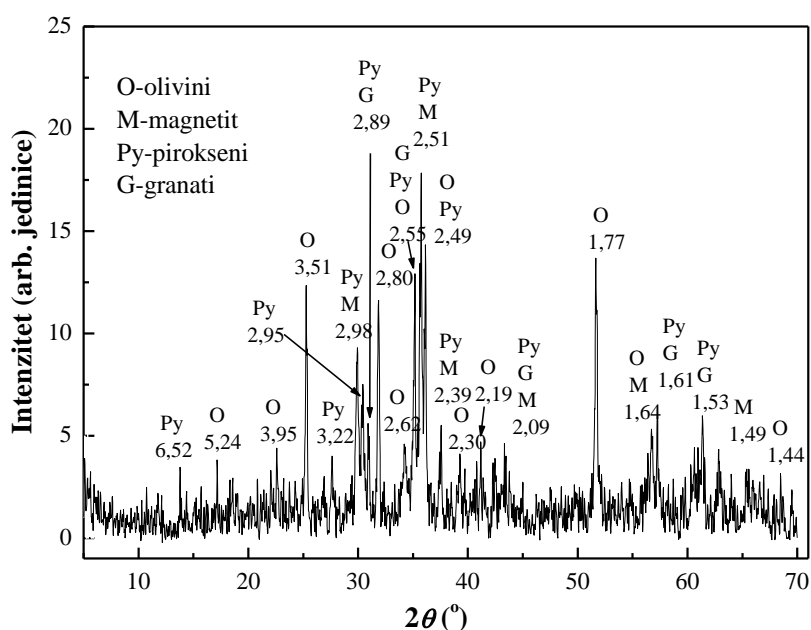
Tabela 11. Hemijska analiza uzorka šljake i jalovine šljake, klase -75 μm

Element ili jedinjenje	Sadržaj, %		Analitička metoda
	Cu - šljaka	Jalovina Cu - šljake	
Cu - ukupni	0,97	0,59	AAS
Cu - oksidni	0,15	0,058	PO
Cu - sulfidni	0,82	0,53	R
SiO ₂	33,75	34,62	G
Al ₂ O ₃	3,78	3,93	ICP-AES
Fe ₂ O ₃	8,05	1,10	R
FeO	33,80	34,44	V
Fe ₃ O ₄	9,39	10,60	A-Fe ₃ O ₄
Fe - ukupno	39,09	35,19	V
CaO	6,00	4,79	AAS
MgO	1,16	1,02	AAS
K	0,72	1,04	AAS
Na	0,18	0,35	AAS
Pb	0,10	0,033	AAS
Mo	0,016	0,022	ICP-AES
Co/Ca	0,012	3,42	AAS
Ni	< 0,0020	0,007	AAS
Cr	0,029	0,035	ICP-AES
Sn	0,0052	< 0,001	ICP-AES
As	0,032	0,017	ICP-AES
Zn	0,79	0,89	AAS
Mn	0,041	0,043	AAS
Ag	1,1 g/t	0,9 g/t	FA
Au	ND g/t	< 0,05 g/t	FA

AAS – atomska apsorpciona spektrofotometrija, V – volumetrija, PO – polarografija, R – računski obračun, G – gravimetrija, ICP-AES – atomska emisiona spektroskopija sa induktivno kuplovanom plazmom, A-Fe₃O₄ – analizator magnetita, FA - kupelacija; ND – nije detektovano.

Poredeći sastav šljake i jalovine šljake može se zaključiti da između njih nema bitnijih razlika i da su osnovne komponente kod oba uzorka železo i silicijum-dioksid. Ako se analizira sadržaj ukupnog bakra u šljaci (0,97%) i jalovini šljake (0,59%) dolazi

se do dve neosporne činjenice: oba ova otpadna produkta sadrže značajno više bakra od ruda koje se trenutno eksploatišu u Boru; iskorišćenje bakra iz šljake flotacijskom koncentracijom je jako nisko (~39%). Suštinski, ove dve činjenice definisale su cilj istraživanja ove doktorske disertacije. Pošto je hemijska analiza šljake i jalovine šljake pokazala da nema bitnijih razlika između njih dalja karakterizacija rađena je samo za uzorak šljake. Rendgenska difrakciona analiza (RDA) spraošenog uzorka šljake prikazana je na slici 38.

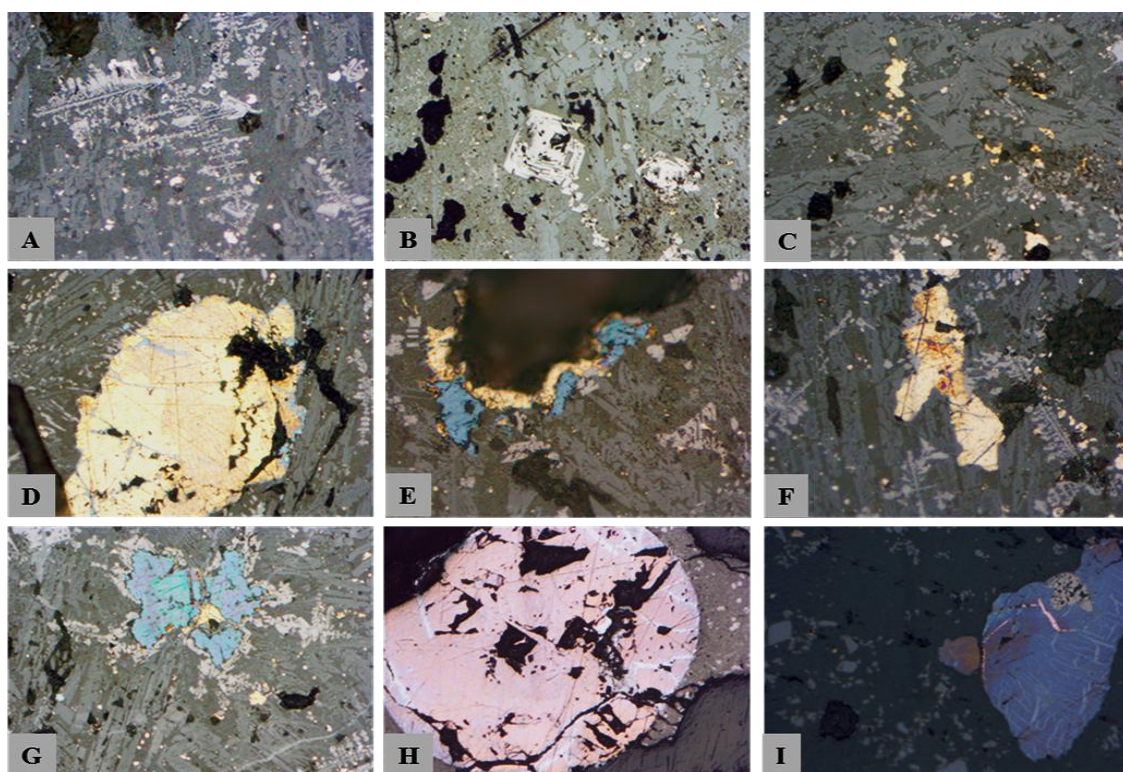


Slika 38. XRD analiza uzorka šljake (-75 μm)

U analiziranom uzorku utvrđeno je prisustvo sledećih minerala (faza): magnetit, olivini, pirokseni, granati. Najzastupljeniji minerali su magnetit (Fe_3O_4) i olivini ($(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$), manje pirokseni, dok je prisustvo granata upitno jer ne postoji ni jedna slobodna refleksija ovih minerala, već se one preklapaju sa postojećim mineralima. Od olivina dominantan je fajalit (Fe_2SiO_4). Od piroksena prisutan je diopsid ($(\text{Mg,Fe})(\text{Ca,Na,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$) i/ili enstatit-ferosilit serija ($(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$), a ukoliko postoje granati almandin ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) i/ili pirop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$).

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mineraloških analiza može se konstatovati da je šljaka izgrađena od fajalita i ferita koji grade osnovu u koju su uprsrane sitne čestice magnetita, pirita, halkopirita, halkozina, bornita, bakrenca i elementarnog (samorodnog) bakra. Fajalit (silikati železa) je zastupljen u vidu pritkastih kristalića, što ukazuje na proizvod topljenja rude tj. šljaku. Feriti (razni oksidi železa), takođe ukazuju na

produkt topljenja rude. Zastupljeni su u vidu skeletnih kristala (dendrita). Magnetit se javlja pretežno samostalno. Javlja se u formi kocke i u radijalno zrakastim, a ređe u nepravilnim oblicima. Od svih sulfidnih minerala pirit je najzastupljeniji i javlja se u vidu hipidiomorfnih zrna, uglavnom samostalan (slobodna zrna) ili srastao sa jalovinom. Od minerala bakra javljaju se halkopirit, halkozin i bornit. Halkopirit se javlja u sitnim nepravilnim formama, retko srastao sa piritom i jalovinom, dok su pojedina zrna prožeta halkozinom ili srasla sa halkozinom i bornitom. Halkozin se ređe javlja u sitnim zrnima slobodan, već je srastao sa halkopiritom i jalovinom. Bornit se javlja u vidu ksenomorfnih zrna. U tim zrnima se vidi transformacija halkopirita u bornit, a bornita u halkozin odnosno bakrenac. Elementarni (samородni) bakar se retko uočava i to u vidu sitnih žilica i zrnastih formi. Mikrografije uzorka šljake prikazane su na slici 39.



Slika 39. Optička mikroskopija uzorka šljake plamene peći: A - dendriti ferita, uvećanje 200x; B - magnetit u formi kocke, uvećanje 200x; C - zrna pirit u fajalitskoj osnovi, uvećanje 200x; D - zrno halkopirita u fajalitskoj osnovi, prožeto halkozinom, uvećanje 200x; E - sraslaci halkozina, halkopirita i jalovine, uvećanje 500x; F - halkopirit u fajalitsko-forsteritskoj osnovi, uvećanje 500x; G - bakrenac u fajalitsko-forsteritskoj osnovi, uvećanje 200x; H - bornit, uvećanje 100x; I - elementarni bakar u bakrencu, uvećanje 200x; (Odbijena svetlost, vazduh, II N).

6.2. Direktno luženje šljake plamene peći i jalovine od flotiranja ove šljake

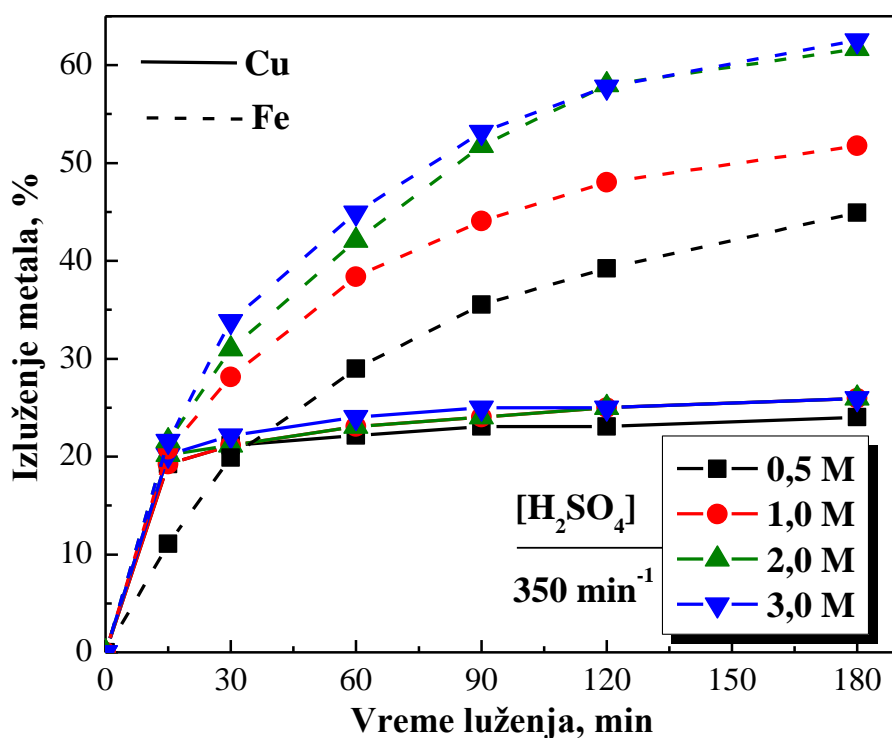
6.2.1. Luženje u sulfatnim rastvorima

6.2.1.1. Uticaj koncentracije sumporne kiseline

Ovaj uticaj je ispitivan luženjem bakarne šljake i jalovine od flotiranja šljake (5,00 g) rastvorima u kojima je početna koncentracija sumporne kiseline varirana u opsegu od 0,5 – 3,0 M, pri brzini mešanja suspenzije od 350 min^{-1} . Dobijeni rezultati prikazani su u tabelama 12 i 13 i na slikama 40 i 41.

Tabela 12. Uticaj početnih koncentracija H_2SO_4 na izluženje Cu i Fe iz šljake

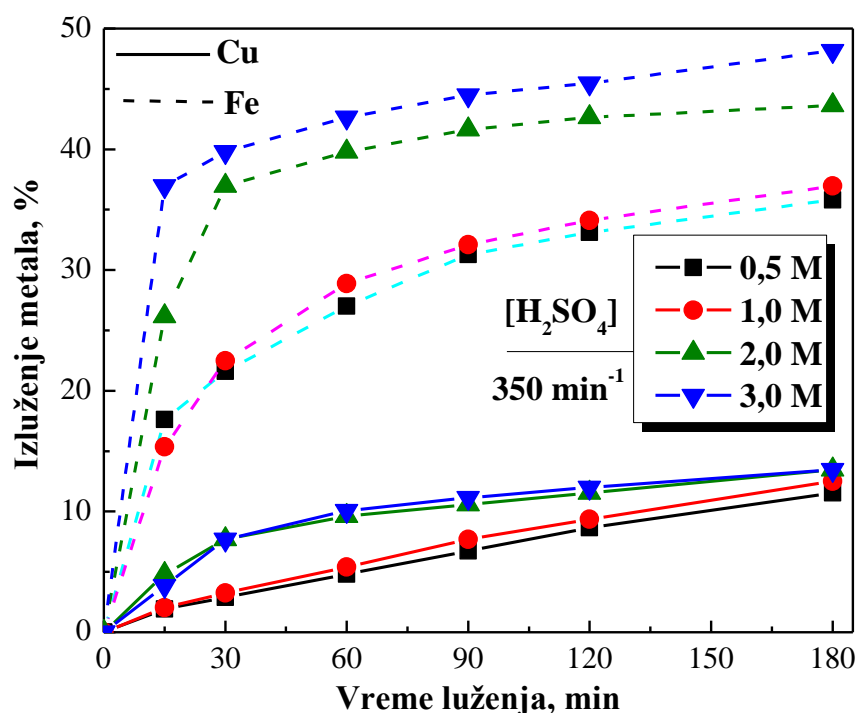
Vreme (min)	Izluženje bakra, %				Izluženje železa, %			
	Koncentracija H_2SO_4				Koncentracija H_2SO_4			
	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M
15	19,23	19,23	20,19	20,19	11,09	20,75	21,60	21,60
30	21,15	21,15	21,15	22,15	19,90	28,14	30,98	33,83
60	22,15	23,08	23,08	24,04	29,00	38,37	42,07	44,91
90	23,08	24,04	24,04	25,00	35,53	44,06	51,75	53,16
120	23,08	25,00	25,00	25,00	39,23	48,03	57,99	57,79
180	24,04	25,96	25,96	25,96	44,91	51,75	61,68	62,53



Slika 40. Izluženje bakra i železa iz šljake praćeno sa vremenom u funkciji koncentracije H_2SO_4

Tabela 13. Uticaj početnih koncentracija H_2SO_4 na izluženje Cu i Fe iz jalovine šljake

Vreme (min)	Izluženje bakra, % Koncentracija H_2SO_4				Izluženje železa, % Koncentracija H_2SO_4			
	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M
15	1,92	2,05	4,81	3,85	17,62	15,35	26,15	36,95
30	2,88	3,24	7,69	7,69	21,62	22,48	36,95	39,80
60	4,81	5,39	9,62	10,08	27,00	28,87	39,80	42,64
90	6,73	7,69	10,58	11,15	31,27	32,11	41,64	44,48
120	8,65	9,36	11,54	12,00	33,11	34,11	42,64	45,48
180	11,54	12,50	13,46	13,46	35,80	36,95	43,64	48,17

**Slika 41.** Izluženje bakra i železa iz jalovine šljake praćeno sa vremenom u funkciji koncentracije H_2SO_4

Zajednička karakteristika i za šljaku i za jalovinu šljake je da je izluženje železa mnogo veće od izluženja bakra. Takođe, sa slika 40 i 41 se uočava da veće izluženje bakra prati i veće izluženje železa i obrnuto. Preciznije rečeno, veće izluženje bakra i železa uočeno je kod šljake nego kod jalovine šljake. Tako je kod šljake maksimalno izluženje bakra 26%, a železa 62,5%, dok su kod jalovine šljake ove vrednosti 13,5% Cu i 48% Fe. Carranza i drugi (2009) su utvrdili da je u jalovini od flotiranja šljake većina prisutnih vrsta koje sadrže bakar okludovano u šljaci i time nedostupno za interakciju sa kolektorom. Zbog toga je jalovina šljake sa stanovišta luženja nepovoljnija sirovina budući da je kroz proces flotacijske koncentracije deo dostupnih

sulfidnih minerala bakra izflotirao. Ako se pogleda hemijski sastav šljake i jalovine šljake (tabela 11) onda se može reći da izluženi bakar iz jalovine šljake pretežno potiče od izluženja oksidnih minerala bakra (~10%) koji ne flotiraju. Niska izluženja bakra kako iz šljake tako i iz jalovine šljake ukazuju da sumporna kiselina nije pogodan reagens za luženje ovih sirovina, na sobnoj temperaturi. Ovo je u skladu sa rezultatima [Banze i saradnika \(2002\)](#) koji su utvrdili da se luženjem bakarne šljake sumpornom kiselinom (500 kg/t šljake) na 24°C izluži 21% Cu i 52% Fe, a da je maksimalno izluženje Cu i Fe, postignuto na 80°C, bilo 60% i 90% respektivno. [Perek i drugi \(2006\)](#) su ustanovili da se luženjem bakarne šljake na 60°C, pri koncentraciji sumporne kiseline od 120 g/L, ekstrahuje 78% Cu i 71,5% Fe. [Canbazoglu i drugi \(2006\)](#) su luženjem jalovine od flotiranja mešavine šljake fleš peći i konvertorske šljake, sumpornom kiselinom koncentracije 144 g/L, ustanovili da je ekstrakcija bakra i železa 36,98% i 54,12% na 22°C, dok su na 96°C ove vrednosti iznosile 55,22 i 82,99%, respektivno. S druge strane [Deng i Ling \(2007\)](#) su luženjem konvertorske šljake razblaženom sumpornom kiselinom postigli izluženje bakra preko 90%, za 90 min luženja i sa količinom kiseline dva puta većoj od stehiometrijske.

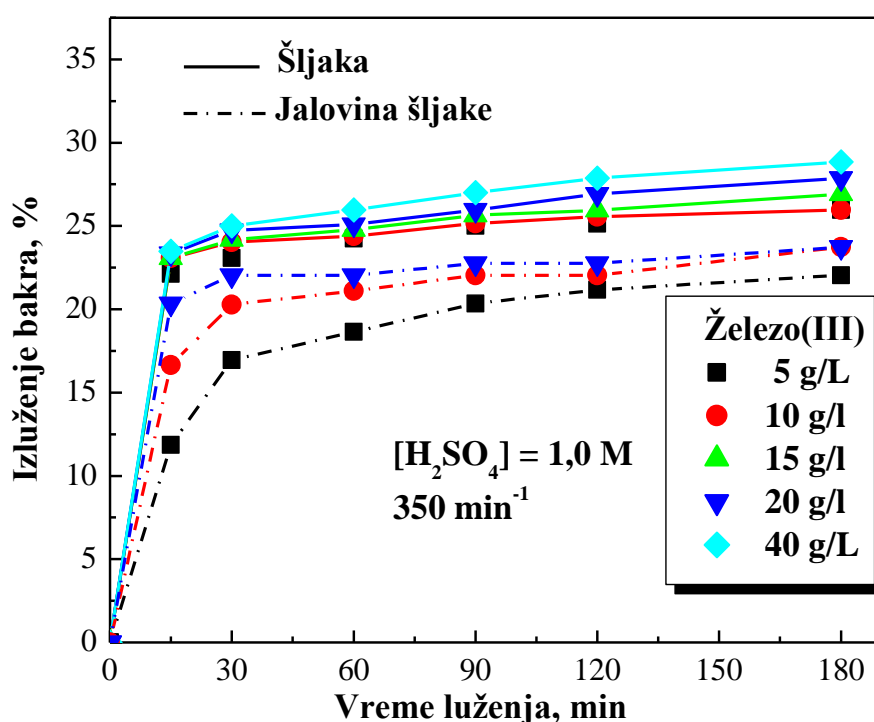
Generalno, rezultati ovih (tabele 12 i 13 i slike 40 i 41) i drugih istraživanja pokazuju da sumporna kiselina nije selektivni reagens i da je efikasnija u rastvaranju železa.

6.2.1.2. Uticaj koncentracije železo(III)-jona

Joni železa(III) kao oksidans često su korišćeni za oksidaciju refraktornih sirovina. U ovom radu luženje šljake i jalovine šljake vršeno je železo(III)-sulfatom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) u 1 M rastvoru sumporne kiseline pri čemu je koncentracija železa(III) varirana u opsegu od 5,0 do 40,0 g/L. Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 14 i na slici 42. Izluženje bakra iz šljake je nisko, jako slično za sve ispitivane koncentracije i kreće se u opsegu 26 – 29%. Pri tome je uočljivo da se najviše bakra rastvori u prvih 30 minuta luženja. Ovako nisko izluženje bakra uslovalo je da se luženje jalovine šljake ispita za tri koncentracije jona železa(III): 5,0; 10,0 i 20,0 g/L. Pri tome su dobijeni nešto niži stepeni izluženja bakra (22-24%) sa krivama sličnog oblika kao kod luženja šljake (slika 42).

Tabela 14. Uticaj početnih koncentracija jona železa(III) na izluženje Cu iz šljake i jalovine šljake

Vreme (min)	Bakarna šljaka					Jalovina šljake		
	Izluženje bakra, %					Izluženje bakra, %		
	Koncentracija železa (III), g/L					Koncentracija železa (III), g/L		
	5	10	15	20	40	5	10	20
15	22,12	23,08	23,08	23,35	23,48	11,86	16,64	20,34
30	23,08	24,04	24,18	24,73	25,00	16,95	20,28	22,03
60	24,25	24,40	24,78	25,09	25,96	18,64	21,10	22,03
90	25,00	25,15	25,64	25,96	27,00	20,34	22,03	22,76
120	25,14	25,56	25,93	26,92	27,88	21,17	22,03	22,76
180	25,96	25,96	26,92	27,88	28,85	22,03	23,73	23,73

**Slika 42.** Izluženje bakra i železa iz šljake i jalovine šljake praćeno sa vremenom u funkciji koncentracije železo(III)-jona

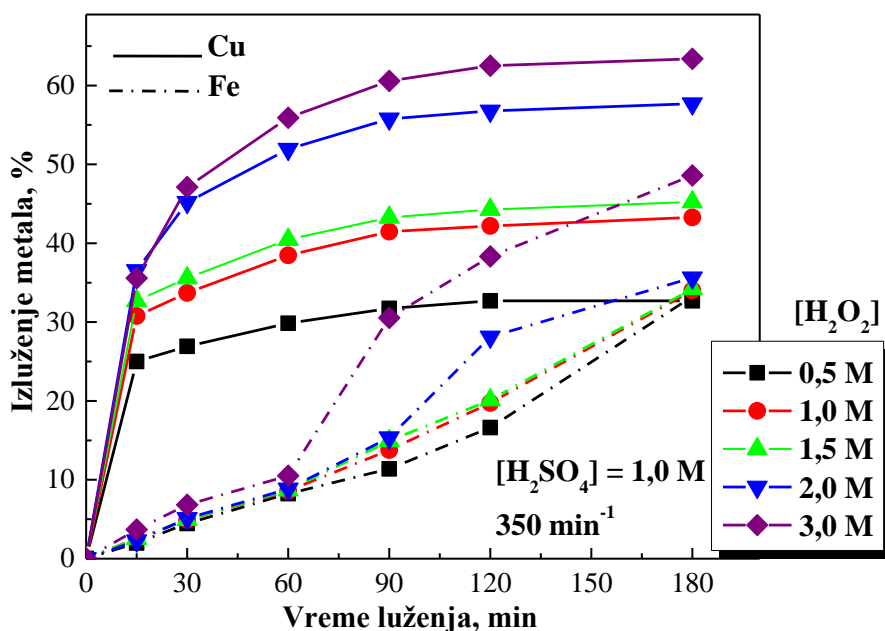
Poredeći slike 40 i 42 može se uočiti sličan oblik krivi rastvaranja bakra iz šljake i gotovo identičan stepen rastvaranja bakra kako sumpornom kiselinom tako i jonima železa(III). Ovo ukazuje na sličan, nizak, potencijal ova dva reagensa u rastvaranju bakarne šljake na sobnoj temperaturi.

6.2.1.3. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida

Pošto luženje rastvorima sumporne kiseline i železo(III)-sulfata nije dalo zadovoljavajuće rezultate u pogledu izluženja bakra izvedene su nove serije eksperimenata upotrebom vodonik-peroksida kao jakog oksidansa. U tu svrhu vršena je oksidacija šljake i jalovine šljake u 1M rastvorima sumporne kiseline sa različitim početnim koncentracijama vodonik peroksida (0,5-3,0 M). Rezultati ispitivanja prikazani su u tabelama 15 i 16 i na slikama 43 i 44.

Tabela 15. Uticaj početnih koncentracija H_2O_2 na izluženje Cu i Fe iz šljake (1,0 M H_2SO_4)

Vreme (min)	Izluženje bakra, % Koncentracija H_2O_2					Izluženje železa, % Koncentracija H_2O_2				
	0,5 M	1 M	1,5 M	2 M	3 M	0,5 M	1 M	1,5 M	2 M	3 M
15	25,00	30,77	32,69	36,54	35,57	1,99	2,56	2,56	2,27	3,69
30	26,92	33,69	35,58	45,19	47,12	4,45	4,90	4,95	5,10	6,82
60	29,85	38,46	40,46	51,92	55,92	8,25	8,60	8,70	8,86	10,51
90	31,73	41,46	43,27	55,77	60,58	11,38	13,78	14,93	15,35	30,53
120	32,69	42,19	44,27	56,77	62,50	16,62	19,75	20,12	28,13	38,32
180	32,69	43,27	45,23	57,70	63,38	33,24	34,01	34,23	35,62	48,60

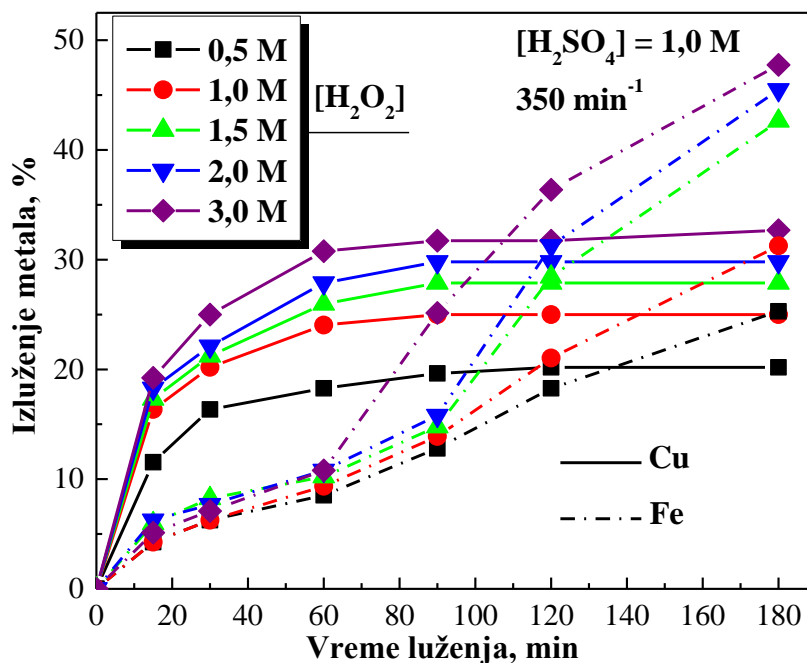


Slika 43. Izluženje bakra i železa iz šljake praćeno sa vremenom u funkciji koncentracije vodonik-peroksida u 1,0 M H_2SO_4

Sa slike 43 i iz tabele 15 se vidi da su izluženja bakra iz šljake u prisustvu H_2O_2 značajnija i da sa povećanjem koncentracije oksidansa izluženje bakra raste. Krajnji stepeni izluženja bakra bili su 57,7% i 63,4% za koncentracije peroksida 2,0 i 3,0 M. Ova izluženja su dvostruko veća od onih postignutih luženjem sumpornom kiselinom ili železom(III). Izluženje bakra peroksidom iz jalovine šljake (tabela 16, slika 44) je približno upola manje i za najveću koncentraciju peroksida iznosi 32,7%, ali je i ova vrednost dosta veća od onih postignutih luženjem sumpornom kiselinom ili železo(III)-sulfatom.

Tabela 16. Uticaj početnih koncentracija H_2O_2 na izluženje Cu i Fe iz jalovine šljake (1,0 M H_2SO_4)

Vreme (min)	Izluženje bakra, % Koncentracija H_2O_2					Izluženje železa, % Koncentracija H_2O_2				
	0,5 M	1 M	1,5 M	2 M	3 M	0,5 M	1 M	1,5 M	2 M	3 M
15	11,54	16,35	17,31	18,27	19,23	4,26	4,26	5,96	6,25	5,12
30	16,35	20,19	21,23	22,12	25,00	6,25	6,25	8,24	7,67	7,10
60	18,27	24,04	25,96	27,88	30,77	8,53	9,35	10,23	10,80	10,80
90	19,63	25,00	27,88	29,81	31,73	12,79	13,88	14,78	15,80	25,15
120	20,19	25,00	27,88	29,81	31,73	18,27	21,04	28,43	31,27	36,38
180	20,19	25,00	27,88	29,81	32,69	25,30	31,27	42,64	45,48	47,75



Slika 44. Izluženje bakra i železa iz jalovine šljake praćeno sa vremenom u funkciji koncentracije vodonik-peroksida u 1,0 M H_2SO_4

Što se tiče izluženja železa ono je dosta niže od bakra kod oba uzorka (šljake i jalovine šljake). Međutim, ova konstatacija važi samo u prvih 60 (90) min luženja. Nakon toga stepeni izluženja železa počinju da rastu, pre svega kod jalovine šljake, ali se ovaj efekat ispoljava i kod šljake pri najvećoj koncentraciji peroksida. Nakon 60 min luženja, rastvori se 10,5% Fe iz šljake i 10,8% Fe iz jalovine šljake dok su ove vrednosti nakon 180 min luženja 48,6 i 47,8%, respektivno (za 3M H₂O₂). Moguće objašnjenje za ovu pojavu bilo bi da je bakar prisutan u formi koja je podložnija oksidaciji peroksidom od železa. Kada je rastvaranje dostupnog bakra iz šljake odnosno jalovine skoro pri kraju (60 min) onda se peroksid troši prvenstveno na oksidaciju železa. Što je više železa u rastvoru to je reakcija brža jer dolazi do katalitičkog razlaganja H₂O₂ na O₂ i H₂O kroz oksido-redukциони proces izazvan oksido-redukcionim parom Fe³⁺/Fe²⁺ (reakcije 68, 69 i 70). Pri tome većoj potrošnji peroksida odgovara i veće izluženja železa (Dimitrijević i dr., 1999; Urošević i dr., 2011).



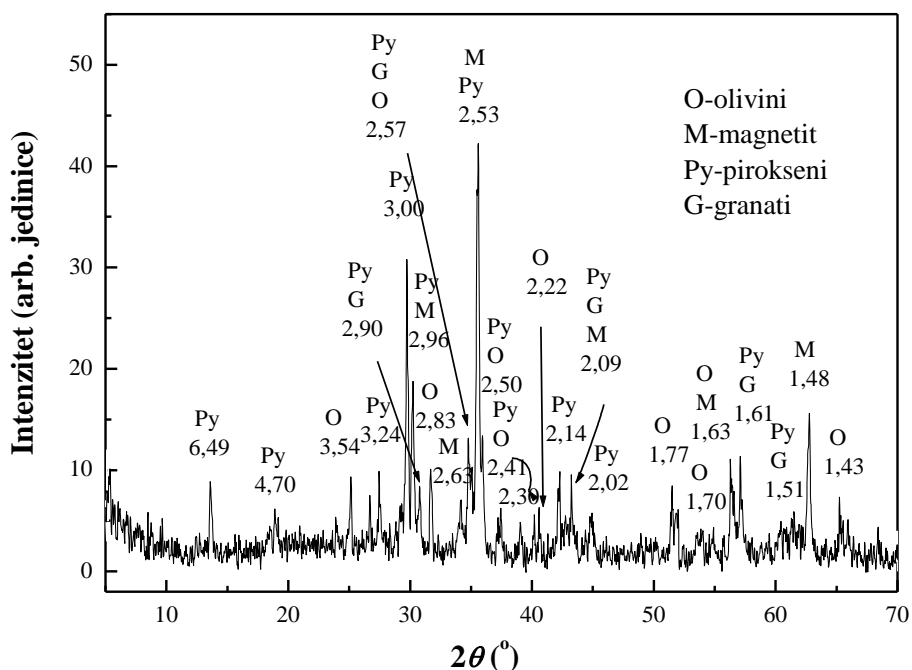
Zbog toga što su stepeni izluženja bakra mnogo niži kod jalovine šljake efekat naglog povećanja izluženja železa je mnogo više izražen kod ovog uzorka. Pored toga duplo niže izluženje bakra iz jalovine šljake ukazuje da je bakar koji je zaostao u jalovini prvenstveno zarobljen u železo-silikatnoj strukturi čime je otežan ili onemogućen pristup oksidansa. Maksimalno postignuti stepeni izluženja bakra (sa 3M H₂O₂) od ~63% za šljaku i ~33% za jalovinu šljake pokazuju da se i pored primene peroksida kao jakog oksidansa (E⁰ = 1,776V) ne postižu zadovoljavajuća izluženja bakra. Razlog za ovo je fina raspršenost minerala bakra u fajalitnoj osnovi. Zbog toga, iako u ispitivanom uzorku bakarne šljake (-75 μm) 68,60% mase čini najsitnija frakcija (-38+0 μm), sa najviše bakra u sebi (tabela 17), izluženja Cu su relativno niska. Očigledno da je za potpuno oslobađanje minerala bakra potrebno najfinije mlevenje šljake, što je ekonomski neisplativo. Na ovo upućuje i istraživanje [Herrerros-a i saradnika \(1998\)](#) koji su utvrdili da su u šljaci plamene peći prisutne vrste bakra zastupljene u frakcijama ispod 20 μm.

Tabela 17. Granulometrijski sastav ispitivanog uzorka bakarne šljake i sadržaj Cu u pojedinim klasama krupnoće

Klasa krupnoće (μm)	Maseno učešće, %	Sadržaj bakra, %
-75+53	13,60	0,75
-53+38	17,80	0,81
-38+0	68,60	1,07

Rendgenska difrakciona analiza lužnog ostatka (slika 45) pokazala je prisustvo istih mineralnih faza kao u uzorku šljake, ali sa izraženijim pikovima. Stepenn kristaliniteta je viši u odnosu na uzorak šljake ali je i dalje nizak. Ovo ukazuje da se čestice šljake rastvaraju bez nekih faznih transformacija ili pojava novih faza, bar što se tiče dominantno prisutnih faza.

Suprotno ovde prikazanim rezultatima gde izluženje železa iz šljake a posebno jalovine šljake naglo raste, nakon 60 min odvijanja reakcije, [Banza i dr., \(2002\)](#) su utvrdili da pri luženju šljake vodonik peroksidom ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=2,5$, 70°C) za koncentracije peroksida > 62 L/t šljake rastvaranje železa opada od ~ 90 na 5%, dok je izluženje bakra 85%. Sličan fenomen utvrdili su i [Canbazoglu i dr. \(2006\)](#) koji su iz jalovine bakarne šljake na $\text{pH}=2,5$ i pri koncentraciji H_2O_2 od 175 g/L ekstrahovali 46,58% Cu i 0,05% Fe na 25°C odnosno 49,30% Cu i 0,16% Fe na 96°C .

**Slika 45.** XRD analiza lužnog ostatka nakon luženja šljake

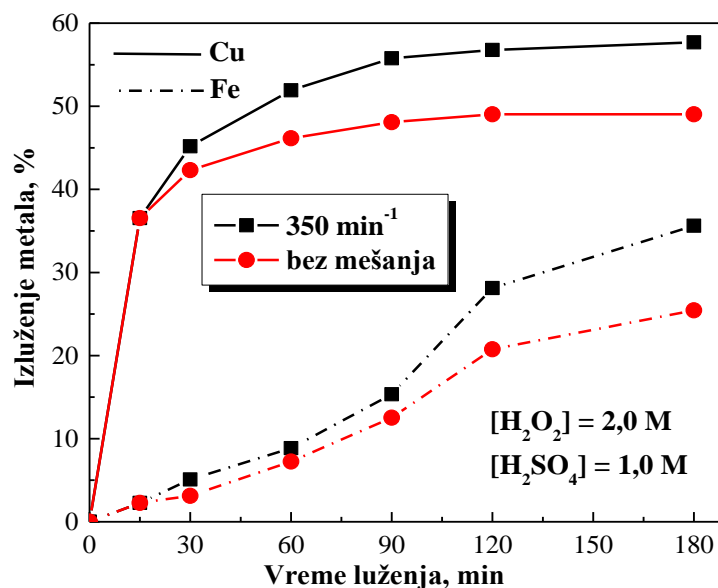
6.2.1.4. Uticaj mešanja suspenzije u sistemu H_2O_2 - H_2SO_4

Opšte je poznato da mnogi elementi i njihovi joni i jedinjenja katalizuju razlaganje H_2O_2 , ali takode i mešanje, mućkanje i slične operacije (Dimitrijević i dr., 1999). Zbog toga je ispitan uticaj mešanja da se vidi kako se pri ispitivanim uslovima to odražava na rastvaranje Cu i Fe. Urađena su dva eksperimenta, jedan bez mešanja suspenzije šljake, a drugi pri brzini mešanja od 350 min^{-1} . Rezultati su prikazani u tabeli 18 i na slici 46.

Tabela 18. Uticaj mešanja suspenzije na izluženje Cu i Fe iz šljake ($2,0 \text{ M } H_2O_2$; $1,0 \text{ M } H_2SO_4$)

Vreme (min)	Izluženje bakra, %		Izluženje železa, %	
	sa mešanjem	bez mešanja	sa mešanjem	bez mešanja
15	36,54	36,54	2,27	2,27
30	45,19	42,31	5,10	3,13
60	51,92	46,15	8,86	7,25
90	55,77	48,08	15,35	12,52
120	56,77	49,04	28,13	20,75
180	57,70	49,04	35,62	25,44

Može se videti da mešanje ima pozitivan uticaj na rastvaranje bakra ali i železa iz šljake u odnosu na rastvaranje ovih metala u mirnoj suspenziji. Razlog za ovo je verovatno taj što se mešanjem ostvaruje bolji kontakt između peroksida i šljake koja ima veliku gustinu, 3600 kgm^{-3} .



Slika 46. Uticaj mešanja suspenzije na izluženje bakra i železa iz šljake praćen sa vremenom u sistemu H_2O_2 - H_2SO_4

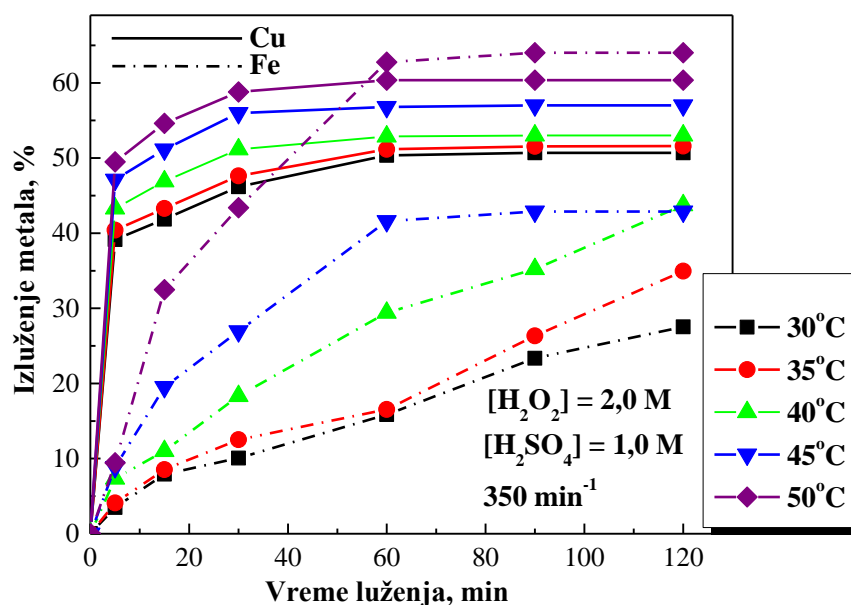
6.2.1.5. Uticaj temperature u sistemu H_2O_2 - H_2SO_4

Pošto je vodonik-peroksid nestabilan na temperaturama iznad $40^\circ C$, ovaj uticaj ispitivan je u užem temperaturnom intervalu od $30^\circ C$ do $50^\circ C$, a izabrane temperature su održavane u termostatiranom vodenom kupatilu ($\pm 0,1^\circ C$). Vreme reakcije je skraćeno na 120 min jer se iz oblika eksperimentalnih krivih vidi da se rastvaranje bakra u ovom vremenskom intervalu završava. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 19 i na slici 47.

Tabela 19. Uticaj temperature na izluženje Cu i Fe iz šljake u sistemu H_2O_2 - H_2SO_4

Vreme (min)	Izluženje bakra, %					Izluženje železa, %				
	Temperatura, $^\circ C$					Temperatura, $^\circ C$				
	30	35	40	45	50	30	35	40	45	50
5	39,15	40,40	43,29	47,12	49,50	3,50	4,10	7,33	8,87	9,44
15	41,85	43,29	46,90	51,15	54,61	7,93	8,53	11,00	19,52	32,48
30	46,18	47,62	51,17	55,99	58,80	10,06	12,53	18,33	26,94	43,39
60	50,35	51,17	52,87	56,80	60,36	15,86	16,54	29,41	41,60	62,76
90	50,69	51,55	53,00	57,00	60,36	23,36	26,34	35,23	42,88	64,02
120	50,69	51,60	53,00	57,00	60,36	27,54	34,95	43,73	42,88	64,02

Na osnovu slike 47 može se reći da temperatura nema bitnijeg uticaja na izluženje bakra iz šljake pod dejstvom kiselog rastvora vodonik peroksida. S druge strane rastvaranje železa je temperaturno osetljivije tako da na $50^\circ C$ rastvaranje železa nadmašuje rastvaranje bakra i iznosi 64,02%.



Slika 47. Izluženje bakra i železa iz šljake praćeno sa vremenom u funkciji temperature, u sistemu H_2O_2 - H_2SO_4

Dobijene vrednosti za ekstrakciju bakra se kreću u opsegu 50-60% Cu dok je na sobnoj temperaturi rastvaranje bakra bilo 57,7%. Pošto ova vrednost za ekstrakciju bakra na sobnoj temperaturi približno odgovara vrednosti od 57% Cu određenoj na 45°C postavilo se pitanje zašto je to tako. Zbog toga je urađena jedna serija eksperimenata pri istim uslovima, na sobnoj temperaturi, gde je praćena samo promena temperature suspenzije sa vremenom pri različitim koncentracijama H₂O₂. Rezultati su dati tabelarno (tabela 20).

Vizuelnim praćenjem utvrđeno je da je za koncentracije $\geq 2,0$ M H₂O₂ reakcija rastvaranja šljake burnija i da se odvija uz glasnije šištanje, usled razlaganja peroksida i oslobađanja mehurića kiseonika koji isprskavaju na zidu staklenog reaktora. Pored toga, merenja temperature suspenzije sa vremenom su pokazala da se temperatura značajnije povećava na 90/120 minuta, a to je vreme kada je u skoro svim eksperimentima utvrđeno povećano rastvaranje železa. Ovo dalje znači da povećana koncentracija Fe³⁺/Fe²⁺ u suspenziji ubrzava katalitičko razlaganje peroksida. Pošto je to egzotermna reakcija dolazi i do porasta temperature koja takođe ubrzava njegovo razlaganje (Urošević i dr., 2015).

Tabela 20. Promena temperature suspenzije sa vremenom odvijanja reakcije u funkciji koncentracije vodonik-peroksida ([H₂SO₄] = 1,0 M, 350 min⁻¹)

Koncentracija	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M	4,0 M
Vreme, min	Temperatura, °C				
0	24	24	24	23	23
15	25	25	25	25	25
30	28	27	27	27	27
60	30	31	31	36	42
90	32	35	37	51	71
120	34	38	44	42	42
150	32	34	36	34	34
180	32	32	33	31	30

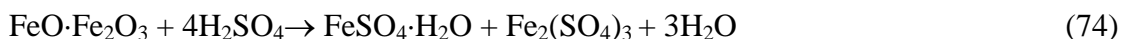
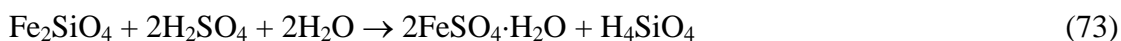
Uticaj temperature na rastvaranje jalovine šljake nije rađen jer je generalno ekstrakcija bakra dosta manja. Ekstrakciju bakra iz jalovine od flotiranja šljake kiselim rastvorom H₂O₂ radili su Canbazoglu i dr., (2006) u opsegu temperatura 25 - 96°C. Oni su utvrdili da temperatura nema bitnijeg uticaja na ekstrakciju bakra (46,58 - 49,30%), da je ekstrakcija železa zanemarljiva i da se potrošnja H₂O₂ povećava sa temperaturom.

Sam proces rastvaranja pojedinih komponenata iz topioničke šljake u sulfatnim rastvorima prikazivan je različitim reakcijama (reakcije od 19 do 23) u literaturi, a isto važi i za konvertorsku šljaku koja, osim što je bogatija bakrom, ima sličan fazni sastav kao topionička šljaka (Anand i dr., 1983; Deng i Ling, 2004; Antonijević i dr., 2004; Carranza i dr., 2009).

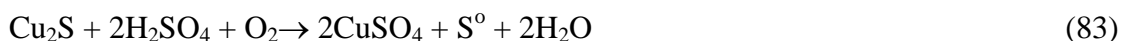
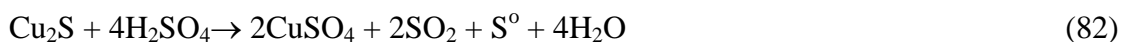
Anand i dr. (1983) su luženje konvertorske šljake pod pritiskom u razblaženoj H₂SO₄ prikazali na sledeći način:



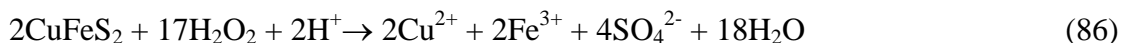
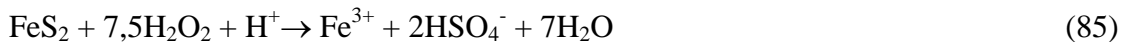
Deng i Ling (2004) su razlaganje mineralnih faza konvertorske šljake sumpornom kiselinom prikazali sledećim reakcijama:



Silicijumova kiselina nastala kiselinskim razlaganjem fajalita po reakciji (73) može se dehidrirati starenjem, dajući lako filtrabilan SiO₂ i izbegavajući formiranje neželjenog silikagela koji se pojavljuje pri direktnom luženju sumpornom kiselinom. Smatra se da nedostatak vode, viša temperatura tokom luženja i odstojevanje promovišu taloženje pre nego nastajanje silikagela. Dehidratacija se može prikazati reakcijama od (76) - (81) dok je rastvaranje bakarnih faza prikazano reakcijama od (82) – (84):



Dimitrijević i dr., (1999) i Antonijević i dr. (2004) su rastvaranje pirita (najzastupljenijeg sulfidnog minerala u šljaci) i halkopirita (takođe identifikovanog u topioničkoj šljaci) sumporno kiselim rastvorom vodonik-peroksida opisali reakcijama:



Carranza i dr. (2009) su luženje fajalita, magnetita i bakarnih faza iz konvertorske šljake pod dejstvom železa(III) prikazali reakcijama (87) – (93).



Sve navedene reakcije pokazuju svu složenost procesa luženje šljake pre svega zbog prisustva brojnih makro i mikro faza "rastvorenih" u "čvrstom rastvoru" železo-silikata.

6.2.2. Luženje u hloridnim rastvorima

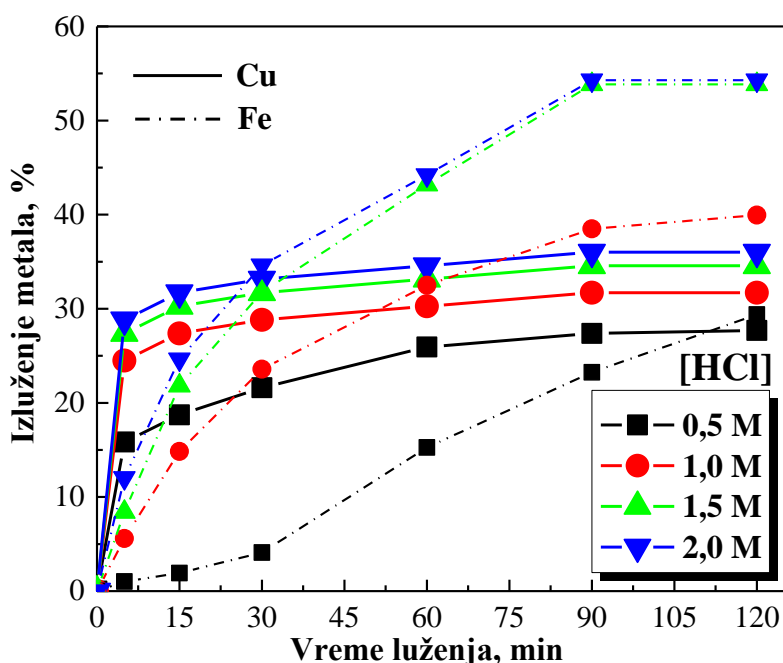
6.2.2.1. Uticaj koncentracije hlorovodonične kiseline

Ovaj uticaj je ispitivan luženjem topioničke šljake rastvorima hlorovodonične kiseline čija je koncentracija varirana u opsegu 0,5-2,0 M. Dobijeni rezultati, u tabeli 21 i na slici 48, pokazuju da je izluženje bakra relativno nisko, da se kreće od 28% do 36% i da se gotovo završava u prvih 30 odnosno 60 minuta. Izluženje železa iz šljake veće je od izluženja bakra. Oblik krivih, ako se izuzme najniža koncentracija, ukazuje da se izluženje železa praktično završava nakon 90 minuta luženja pri čemu je postignuto maksimalno izluženje od 54%.

Tabela 21. Uticaj početnih koncentracija HCl na izluženje Cu i Fe iz šljake

Vreme (min)	Izluženje bakra, % Koncentracija HCl				Izluženje železa, % Koncentracija HCl			
	0,5 M	1,0 M	1,5 M	2,0 M	0,5 M	1,0 M	1,5 M	2,0 M
5	15,85	24,50	27,38	28,82	1,02	5,59	8,40	12,02
15	18,73	27,38	30,26	31,70	1,92	14,84	21,83	24,64
30	21,61	28,82	31,70	33,14	4,09	23,58	31,76	34,62
60	25,94	30,26	33,14	34,58	15,26	32,49	43,19	44,21
90	27,38	31,70	34,58	36,02	23,24	38,49	53,84	54,28
120	27,70	31,70	34,58	36,02	29,39	39,95	53,84	54,28

Poredeći ove rezultate sa onima postignutim pri luženju šljake sumpornom kiselinom uočava se slično ponašanje i donekle sličan oblik krivih. Izluženje bakra je za oko 10% veće u HCl, dok je izluženje železa slično. Iako su hloridni rastvori poznati po agresivnosti, značajnije izluženje bakra iz šljake nije postignuto. Pored toga, dominantno je izluženje železa što je utvrđeno i od strane Banze i dr., (2002) pri luženju bakarne šljake sumpornom kiselinom.

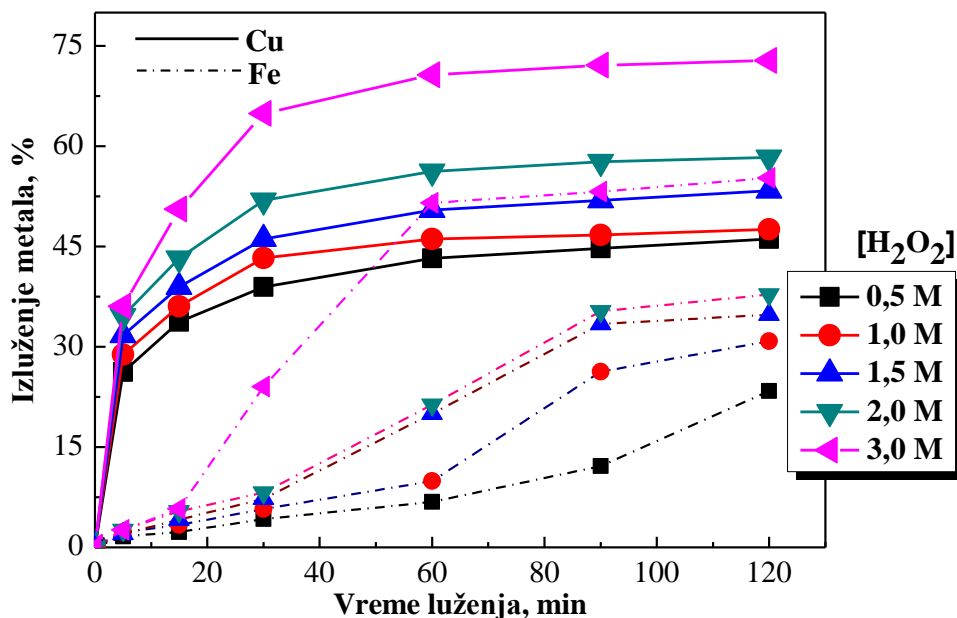
**Slika 48.** Izluženje bakra i železa iz šljake praćeno sa vremenom u funkciji koncentracije HCl

6.2.2.2. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida u 1,0 M HCl

Pošto luženjem šljake u hlorovodoničnoj kiselini, na sobnoj temperaturi, nije postignuto značajnije izluženje bakra izvedena je nova serija eksperimenata korišćenjem vodonik-peroksida kao jakog oksidansa. U tu svrhu vršena je oksidacija šljake u kiselim hloridnim rastvorima (1 M HCl) sa različitim početnim koncentracijama vodonik-peroksida (0,5-3,0 M). Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 22 i na slici 49.

Tabela 22. Uticaj početnih koncentracija H_2O_2 na izluženje Cu i Fe iz šljake (1,0 M HCl)

Vreme (min)	Izluženje bakra, % Koncentracija H_2O_2					Izluženje železa, % Koncentracija H_2O_2				
	0,5 M	1,0 M	1,5 M	2,0 M	3,0 M	0,5 M	1,0 M	1,5 M	2,0 M	3,0 M
5	26,24	28,84	31,73	34,61	36,05	1,61	2,30	2,00	2,60	2,60
15	33,73	36,05	38,94	43,26	50,59	2,30	3,37	4,13	5,41	5,80
30	38,94	43,27	46,15	51,92	64,90	4,22	5,71	7,29	8,19	24,05
60	43,26	46,15	50,48	56,24	70,67	6,82	9,93	20,00	21,32	51,51
90	44,71	46,72	51,92	57,69	72,11	12,15	26,26	33,43	35,30	53,22
120	46,15	47,59	53,36	58,33	72,83	23,40	30,86	34,79	37,85	55,26



Slika 49. Izluženje bakra i železa iz šljake praćeno sa vremenom u funkciji koncentracije vodonik-peroksida u 1,0 M HCl

Iz rezultata prikazanih tabelarno i na slici 49 se vidi da su izluženja bakra iz šljake u prisustvu H_2O_2 značajnija i da sa povećanjem koncentracije oksidansa izluženje bakra raste, od 46% za najmanju koncentraciju do 73% za najveću ispitivanu koncentraciju H_2O_2 . Ova izluženja su približno dvostruko veća od onih postignutih luženjem samo hlorovodoničnom kiselinom što ukazuje na neophodnost oksidacionog luženja šljake za postizanje bilo kakvog značajnijeg izluženja bakra. Što se tiče izluženja železa ono je niže od izluženja bakra i kreće se od 31% do 55%. Analizirajući sliku 49 stiče se utisak da značajnije rastvaranje železa počinje tek kada je rastvaranje bakra iz šljake pri kraju. Ovo navodi na zaključak da je dostupni bakar prisutan u formi koja je podložnija oksidaciji od prisutnih jedinjenja železa (Dimitrijević i dr., 2014). Pored toga čini se da intenzivnije rastvaranje železa počinje kada se dostigne neka njegova kritična koncentracija (izluženje 7-10% Fe iz šljake).

Rastvaranje bakra iz šljake najbrže je između 5-og i 30-og minuta reakcije. Sama reakcija rastvaranje šljake najintenzivnija je u prvih 60 min reakcije što se može videti kako sa slike tako i vizuelnim praćenjem procesa oksidacije. U tom periodu uočava se intenzivno razlaganje vodonik-peroksida što je praćeno oslobađenjem kiseonika, a sama suspenzija izgleda kao da ključa, naročito pri većim koncentracijama peroksida (>1.5 M). Slično ponašanje peroksida opaženo je pri oksidacionom luženju pirita u sulfatnim rastvorima (Antonijević i dr., 1997). Inače, prikazani rezultati pokazuju dosta sličnosti sa rezultatima dobijenim luženjem šljake vodonik-peroksidom u sulfatnim rastvorima (slika 43). To ukazuje na sličan mehanizam rastvaranja šljake peroksidom, kako u sulfatnim tako i u hloridnim rastvorima. Generalno, postignuto maksimalno izluženje bakra nije zadovoljavajuće, a H_2O_2 se nije pokazao kao selektivni reagens koji ne rastvara železo već samo bakar, kako je to utvrdio Banza sa saradnicima (2002).

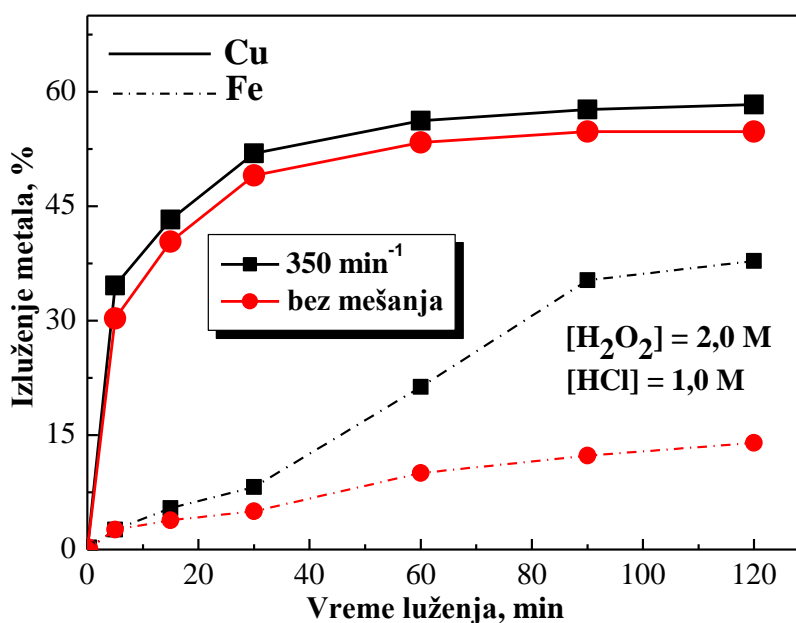
6.2.2.3. Uticaj mešanja suspenzije u sistemu $H_2O_2 - HCl$

Kako je već pomenuto, peroksid je vrlo nestabilan oksidans čije razlaganje jako katalizuju joni železa(II) i mućkanje ili mešanje. Zbog toga je ispitan uticaj mešanja suspenzije da se vidi kako se pri ispitivanim uslovima to odražava na rastvaranje Cu i Fe. Urađena su dva eksperimenta, jedan bez mešanja suspenzije šljake, a drugi pri brzini mešanja od 350 min^{-1} . Rezultati su prikazani u tabeli 23 i na slici 50. Može se videti da mešanje ima nezatno pozitivan uticaj na rastvaranje bakra ali znatniji uticaj na

rastvaranje železa iz šljake, u odnosu na rastvaranje ovih metala u "mirnoj" suspenziji. Razlog za ovo je verovatno taj što se mešanjem ostvaruje bolji kontakt između peroksida i šljake koja ima veliku gustinu, 3600 kgm^{-3} .

Tabela 23. Uticaj mešanja suspenzije na izluženje Cu i Fe iz šljake (2,0 M H_2O_2 , 1,0 M HCl)

Vreme (min)	Izluženje bakra, %		Izluženje železa, %	
	sa mešanjem	bez mešanja	sa mešanjem	bez mešanja
5	34,61	30,29	2,60	2,60
15	43,26	40,38	5,41	3,84
30	51,92	49,03	8,19	5,00
60	56,24	53,36	21,32	10,02
90	57,69	54,80	35,30	12,32
120	58,33	54,80	37,85	13,99



Slika 50. Uticaj mešanja suspenzije na izluženje bakra i železa iz šljake praćen sa vremenom u sistemu $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$

6.2.2.4. Uticaj temperature u sistemu $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl}$

Uticaj temperature ispitivan je u užem temperaturnom intervalu ($32-54^\circ\text{C}$) budući da je peroksid podložan razlaganju na temperaturama iznad 40°C (Serišev, 1984). Dobijeni rezultati (tabela 24, slika 51) pokazuju da u ispitivanom temperaturnom intervalu izluženje bakra značajnije ne raste sa porastom temperature. Krajnji stepen

izluženja Cu (za 120 min) na 32°C iznosio je 47,59%, na 48°C bio je 53,65%, dok je na 54°C registrovan blagi pad u izluženju sa vrednošću od 51,92%. Treba primetiti da je pri istim eksperimentalnim uslovima, na sobnoj temperaturi, postignut stepen izluženja bakra od 58,3%. Razlog za ovo je egzotermna reakcija razlaganja peroksida (reakcija 94, Greenwood i Earnshaw, 1984) koja dovodi do zagrevanja suspenzije (šljaka+lužni rastvor) za 20-ak i više stepeni kada se reakcija odvija na sobnoj temperaturi bez termostataranja u vodenom kupatilu.

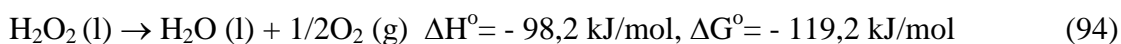
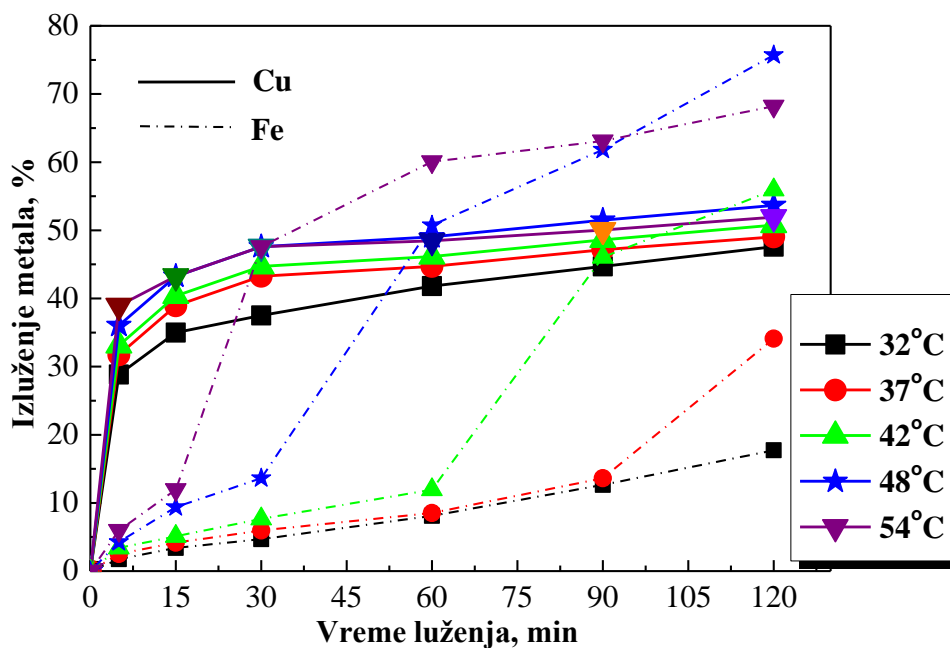


Tabela 24. Uticaj temperature na izluženje Cu i Fe iz šljake u sistemu $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl}$

Vreme (min)	Izluženje bakra, % Temperatura, °C					Izluženje železa, % Temperatura, °C				
	32	37	42	48	54	32	37	42	48	54
5	28,84	31,73	33,10	36,05	38,94	1,75	2,52	3,39	4,26	5,97
15	35,00	38,94	40,38	43,27	43,27	3,41	4,16	5,11	9,38	11,94
30	37,50	43,27	44,71	47,59	47,59	4,69	5,97	7,67	13,64	47,59
60	41,82	44,71	46,15	49,03	48,46	8,10	8,53	11,94	50,74	60,05
90	44,71	47,15	48,59	51,48	50,03	12,65	13,64	46,05	61,82	63,10
120	47,59	49,03	50,76	53,65	51,92	17,73	34,11	55,94	75,72	68,22



Slika 51. Izluženje bakra i železa iz šljake praćeno sa vremenom u funkciji temperature, u sistemu $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl}$

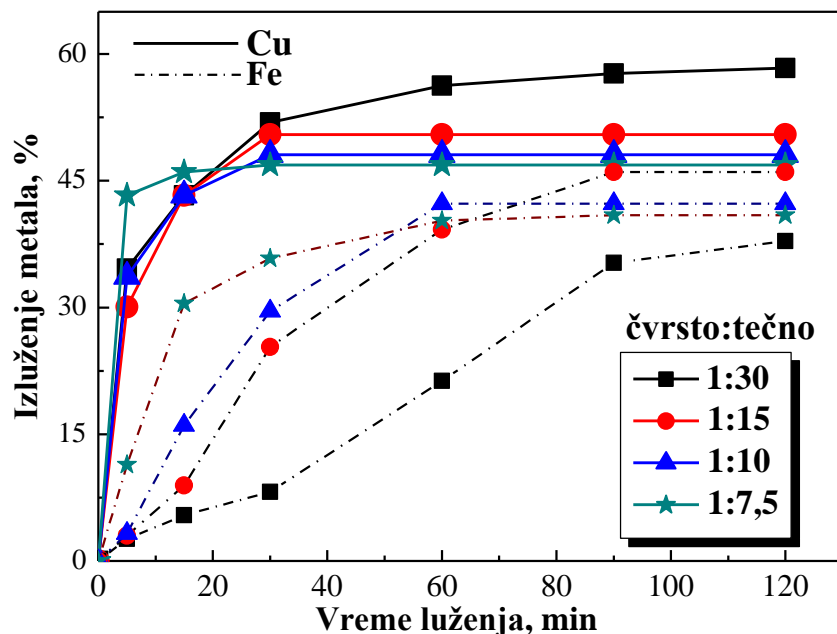
Analizirajući sliku 51 može se zaključiti da je izluženje Cu iz šljake dominantan proces sve dok se ne postigne neka kritična koncentracija jona železa u rastvoru. Nakon toga, što je više železa u rastvoru to je reakcija brža jer dolazi do katalitičkog razlaganja H_2O_2 (reakcije 68, 69, 70). Pri tome većoj potrošnji peroksida (intenzivnije izdvajanje mehurića kiseonika) odgovara i veće izluženje železa koje je opet intenzivnije sa porastom temperature (Dimitrijević i dr., 1999; Urošević i dr., 2011). Zato rastvaranje železa od 75,72% na 48°C i 68,22% na 54°C (tabela 24) značajno nadmašuje rastvaranje bakra iz šljake, koje na nevedenim temperaturama iznosi 53,65% i 51,92%. Slično ponašanje uočeno je i pri luženju šljake u sistemu $H_2O_2 - H_2SO_4$ gde je zabeleženo nešto veće izluženje Cu i nešto niže izluženje Fe. Ovo navodi na zaključak da je katalitičko razlaganje peroksida oksido-redukcionim parom Fe^{3+}/Fe^{2+} jače izraženo u sistemu $H_2O_2 - HCl$ što se odražava na nešto niže izluženje Cu u prisustvu agresivnijih hloridnih jona.

6.2.2.5. Uticaj odnosa čvrsto : tečno (Č:T) u sistemu $H_2O_2 - HCl$

Ovaj uticaj ispitivan je tako što je 5,00, 10,00, 15,00 i 20,00 g šljake rastvarano kiselim rastvorom vodonik-peroksida, na sobnoj temperaturi u vremenu od 120 min. Rezultati u tabeli 25 i na slici 52 pokazuju da je najveće izluženje Cu i najmanje izluženje Fe u najredoj suspenziji (Č:T = 1:30). Sa povećanjem mase šljake (Č:T od 1:15 do 1:7,5) izluženje Cu opada dok izluženje Fe raste. Pri tome ne postoje značajnije razlike u stepenima izluženja Cu i donekle Fe u gušćim suspenzijama.

Tabela 25. Uticaj odnosa čvrsto : tečno (Č:T) na izluženje Cu i Fe iz topioničke šljake

Vreme (min)	Izluženje bakra, % Odnos Č:T				Izluženje železa, % Odnos Č:T			
	1:30	1:15	1:10	1:7,5	1:30	1:15	1:10	1:7,5
5	34,61	30,05	33,65	43,27	2,60	2,98	3,27	11,41
15	43,26	43,27	43,27	46,05	5,41	8,95	16,06	30,49
30	51,92	50,48	48,07	46,87	8,19	25,31	29,56	35,83
60	56,24	50,48	48,07	46,87	21,32	39,22	42,28	40,29
90	57,69	50,48	48,07	46,87	35,30	46,05	42,28	40,93
120	58,33	50,48	48,07	46,87	37,85	46,05	42,28	40,93



Slika 52. Izluženje bakra i železa iz šljake pračeno sa vremenom u funkciji odnosa Č:T, u sistemu $H_2O_2 - HCl$

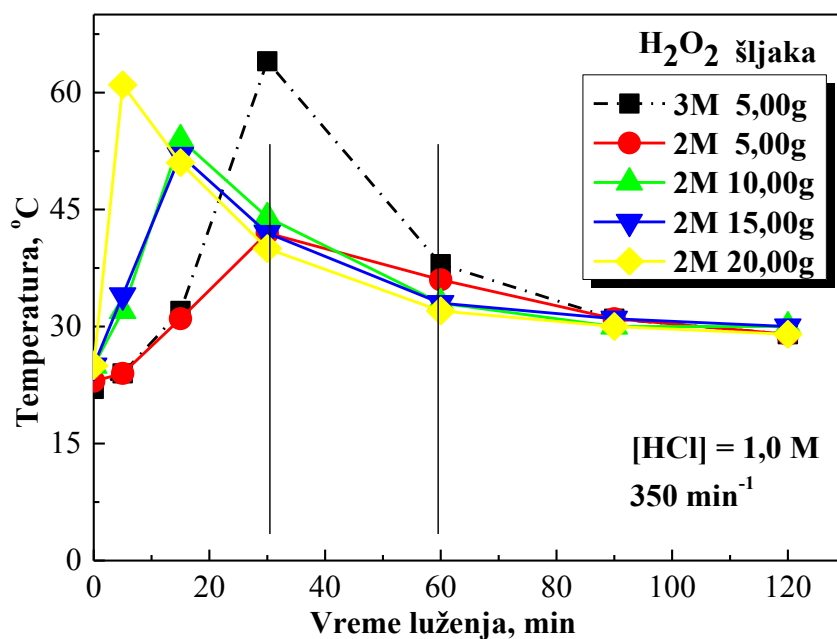
Tokom ovih eksperimenata praćene su temperature suspenzija sa vremenom. Rezultati dati u tabeli 26 i prikazani na slici 53 pokazuju da su u gušćim suspenzijama veće temperature usled veće brzine egzotermne reakcije katalitičkog razlaganja peroksida na čvrstim česticama šljake. Veće temperature suspenzije takođe su registrovane i u koncentrovanijem rastvoru vodonik-peroksida (3M) što je u skladu sa rezultatima prikazanim za sulfatne rastvore (tabela 20).

Tabela 26. Promena temperature suspenzije sa vremenom u funkciji odnosa Č:T (mase šljake u suspenziji)

Vreme (min) ↓	Temperatura suspenzije, °C				
	Masa šljake, g				
	5,00	5,00	10,00	15,00	20,00
[H_2O_2] →	3 M	2 M	2 M	2 M	2 M
0	22	23	25	25	25
5	24	24	32	34	61
15	32	31	54	52	51
30	64	42	44	42	40
60	38	36	33	33	32
90	31	31	30	31	30
120	29	29	30	30	29

Slika 53 jasno pokazuje da se rastvaranje šljake tj. bakra iz šljake prvenstveno odvija u prvih 60 min reakcije, a to je i vreme za koje se veći deo peroksida razloži. Međutim, jako brzo razlaganje peroksida u prvih 15-ak minuta, u gušćim suspenzijama, dovodi do nižeg izluženja bakra. Takođe, ova slika potvrđuje konstataciju da je razlaganje peroksida brže u hloridnim nego u sulfatnim rastvorima u sistemu šljaka – peroksid – kiselina. Na istoj slici vide se i temperature suspenzije kada je luženje izvođeno 3M rastvorom vodonik-peroksida.

Temperaturna razlika od 20°C, na 30 minuta, registrovana je između suspenzija sa 2M i 3M H₂O₂. Ovo značajno povećanje temperature odražava se na bitno veće izluženje Cu i Fe u suspenziji sa 3M H₂O₂ (slika 53) ali i na brže i burnije razlaganje peroksida.



Slika 53. Uticaj odnosa Č:T na promenu temperature suspenzije sa vremenom

6.2.2.6. Uticaj načina dodavanja H₂O₂ na izluženje Cu i Fe iz topioničke šljake

Po standardnoj eksperimentalnoj proceduri luženjem šljake kiselim rastvorom vodonik- peroksida (1M HCl + 2M H₂O₂) postiže se izluženje bakra od oko 60%. Razlaganje peroksida u kontaktu sa šljakom prepoznato je kao jedan od glavnih ograničavajućih faktora za postizanje većeg izluženja. Zbog toga su izvedena dva

eksperimenta sa promenjenom eksperimentalnom procedurom. U jednom eksperimentu, u početni rastvor za luženje od 120 mL (6,5 mL konc. HCl + 7,1 mL konc. H₂O₂ + voda do 120 mL) dodavano je u porcijama po 6 mL rastvora (6,5 mL konc. HCl + 23,5 mL konc. H₂O₂) na 10, 20, 40, 70 i 100 min reakcije. U drugom eksperimentu pripremljen rastvor (1M HCl + 2M H₂O₂) je iz automatske birete ukapavan brzinom od 1,44 mL/min u suspenziju od 5,00 g šljake i 50 mL vode. Vreme uzorkovanja bilo je 10, 30, 50, 80, 110 i 140 min. Koncentracije rastvora u oba eksperimenta podešene su tako da odgovaraju standardnim eksperimentalnim uslovima, zbog poređenja. Rezultate ovih eksperimenata prikazuju tabela 27 i slika 54.

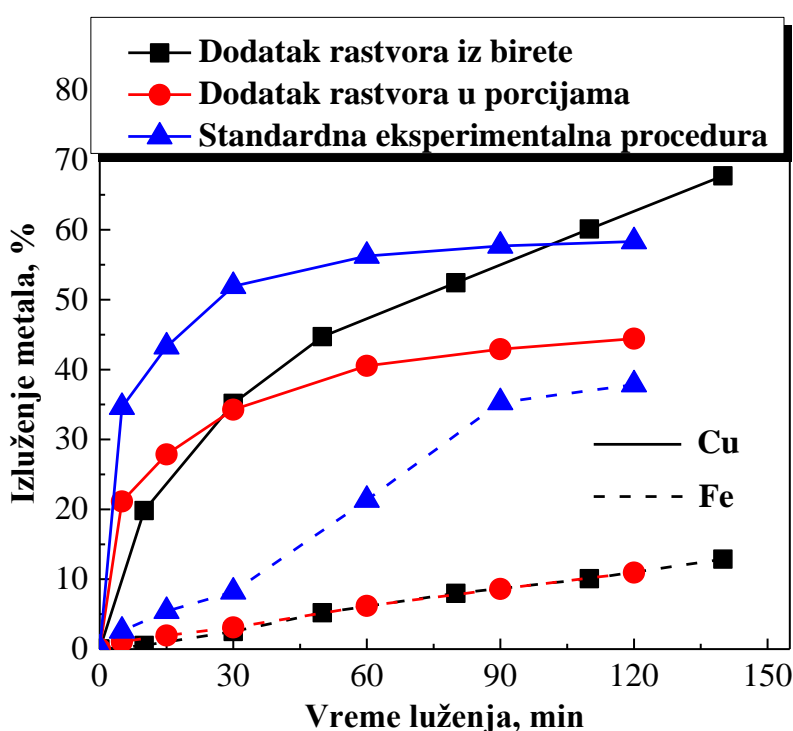
Tabela 27. Uticaj načina doziranja oksidansa (H₂O₂) na izluženje Cu i Fe iz šljake

Vreme (min)	Kontinualno doziranje rastvora iz birete		Doziranje rastvora u porcijama		Doziranje rastvora na početku reakcije	
	Cu, %	Fe, %	Cu, %	Fe, %	Cu, %	Fe, %
5	-	-	21,12	1,06	34,61	2,60
10	19,82	0,53	-	-	-	-
15	-	-	27,87	1,94	43,26	5,41
30	35,16	2,52	34,27	3,11	51,92	8,19
50	44,71	5,20	-	-	-	-
60	-	-	40,53	6,19	56,24	21,32
80	52,42	7,98	-	-	-	-
90	-	-	42,92	8,6	57,69	35,30
110	60,11	10,07	-	-	-	-
120	-	-	44,42	10,95	58,33	37,85
140	67,33	12,87	-	-	-	-

U oba eksperimenta izluženje Fe (~10% na 110/120 min) je skoro identično i približno tri puta niže od onog pri standardnoj proceduri. Doziranje rastvora za luženje u porcijama nije dalo zadovoljavajuće izluženje bakra. Doziranje rastvora za luženje ukapavanjem iz birete pokazalo se kao efikasno. Iako je izluženje bakra ovim načinom luženja, na 120 min, slično onom pri standardno opisanoj proceduri²³, izgleda da je ovo bolji način. Naime, ako se pogleda oblik krive sa slike 54 onda se od 50-og minuta uočava rastuća pravolinijska zavisnost koja upućuje na mogućnost postizanja potpune ili potpunije ekstrakcije bakra za oko 4 časa, ako bi se pravolinijska zavisnost izluženja

²³Standardna eksperimentalna procedura podrazumeva luženje sa 2,0 M H₂O₂ u 1,0 M kiselini (H₂SO₄ ili HCl), na sobnoj temperaturi i pri brzini mešanja od 350 min⁻¹.

metala u funkciji vremena održala. Ovaj način kontinualnog ukapavanja kiselog rastvora H_2O_2 prepoznat je kao bolji i ekonomski opravdaniji jer se sa manjom količinom reagensa postižu veća izluženja. Ovaj način je ranije korišćen pri ispitivanju luženja sulfidnih koncentrata olova i cinka (Vazarlis, 1987) i luženja mehanički aktiviranog sfalerita (Balaž i Ebert, 1991). Kriva zavisnosti rastvaranja bakra u funkciji vremena pri standardnoj proceduri nakon 60 min ukazuje na gotovo završenu ekstrakciju bakra iz šljake i sličnog je oblika sa krivom dobijenom pri dodavanju peroksida u porcijama.



Slika 54. Izluženje Cu i Fe praćeno sa vremenom pri različitim načinima doziranja oksidansa za luženje (H_2O_2)

6.2.3. Poređenje rezultata oksidacionog luženja šljake vodonik-peroksidom u sulfatnim i hloridnim rastvorima

Poredeći rezultate izluženja bakra i železa iz šljake pri luženju 1,0 M rastvorima sumporne, odnosno hlorovodonične kiseline, pri brzini mešanja od 350 min^{-1} i vremenu luženja od 120 min može se videti da je izluženje Cu (25%) nešto niže, a izluženje Fe (48%) nešto više u H_2SO_4 nego u HCl (32% Cu i 40% Fe). Generalno gledano,

izluženje Cu iz šljake je nisko u obe kiseline i niže je od izluženja Fe. Oksidaciono luženje šljake vodonik-peroksidom (2,0 M), kako u sulfatnim tako i u hloridnim rastvorima, dalo je približno duplo veća izluženja bakra u odnosu na luženje samo kiselinama, ali i dalje nedovoljno. U sulfatnim rastvorima, nakon 120 min luženja, rastvori se približno 57% Cu i 28% Fe, dok se u hloridnim rastvorima izluži približno 58% Cu i 38% Fe. Ovo ukazuje da pri luženju šljake vodonik-peroksidom sulfatni odnosno hloridni joni nemaju bitnijeg uticaja na izluženje bakra, dok je izluženje železa za 10% veće u agresivnijim hloridnim rastvorima.

6.3. Literatura

Anand S., Sarveswara Rao K., Jena P.K., Pressure leaching of copper converter slag using dilute sulphuric acid for the extraction of cobalt, nickel and copper values, *Hydrometallurgy*, 10 (1983) 305-312.

Antonijević M.M., Janković Z.D., Dimitrijević M.D., Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 71 (2004) 329-334.

Balaž P., Ebert I., Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite, *Hydrometallurgy*, 27 (1991) 141-150.

Banza A.N., Gock E., Kongolo K., Base metals recovery from copper smelter slag by oxidizing leaching and solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 63-69.

Canbazoglu M., Kulaksiz I., Tekinalp I., Copper recovery from the tailings of slag flotation by leaching and roasting, XXIII International Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey, 3-8 september, 2006, vol. 2, pp. 1419-1424.

Carranza F., Romero R., Mazuelos A., Iglesias N., Forcat O., Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests, *Hydrometallurgy*, 97 (2009) 39-45.

Deng T., Ling Y., Processing of copper converter slag for metal reclamation. Part II: mineralogical study, *Waste Management & Research*, 22 (2004) 376-382.

Deng T., Ling Y., Processing of copper converter slag for metal reclamation. Part I: extraction and recovery of copper and cobalt, *Waste Management & Research*, 25 (2007) 440-448.

Dimitrijević M., Antonijević M.M., Dimitrijević V., Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions, *Minerals Engineering*, 12 (1999) 165-174.

Dimitrijević M., Urošević D., Milić S., Alagić S., Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake luženjem hlorovodoničnom kiselinom i vodonik-peroksidom, 9. Simpozijum RECIKLAŽNE TEHNOLOGIJE I ODRŽIVI RAZVOJ sa međunarodnim učešćem, Zaječar, 10-12. septembar 2014., Zbornik radova, str. 241-247.
ISBN 978-86-6305-025-9

Greenwood N.N., Earnshaw A., Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford (1984)

Herreros O., Quiroz R., Manzano E., Bou C., Vinals J., Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching, Hydrometallurgy, 49 (1998) 87-101.

Himiya i tehnologiya peroksi vodoroda, Ed. G.A. Serišev, Himiya, Leningrad (1984)

Perek K.T., Bulut G., Önal G., Extraction of metals from copper slags of Küre by roasting and leaching, XXIII International Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey, 3-8 september, 2006, vol. 2, pp. 1425-1429.

Urošević D.M., Dimitrijević M.D., Janković Z.D., Antić D.V., Recovery of copper from the copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching, Physicochemical Problems Mineral Processing, 51 (2015) 73-82.

Urošević D., Dimitrijević M., Milić S., Stevanović Z., Milanović D., Copper leaching from copper smelter slag and copper slag flotation tailings, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Eds. Marković D., Živković D. and Nestorović S., Kladovo, Serbia, October 12-15, 2011, pp. 499-502.

Vazarlis H.G., Hydrochloric Acid-Hydrogen Peroxide Leaching and Metal Recovery from a Greek Zinc-Lead Bulk Sulphide Concentrate, Hydrometallurgy, 19 (1987) 243-251.

6.4. Sulfatizacijsko prženje šljake i luženje prženca

6.4.1. Prženje šljake sa sumpornom kiselinom i luženje prženca vodom

6.4.1.1. Uticaj količine sumporne kiseline pri sulfatizacijskom prženju

Uticaj količine H_2SO_4 korišćene pri prženju ispitivan je mešanjem 5,00 g šljake sa različitim količinama koncentrovane sumporne kiseline (2, 3, 4 i 5 mL) i prženjem na $350^\circ C$, pri čemu je substehiometrijska količina²⁴ sumporne kiseline (96%, $\rho = 1,84$ g/mL) iznosila 3 mL. Prženje je izvedeno na temperaturi od $350^\circ C$ (tačka ključanja sumporne kiseline je $337^\circ C$) jer ova temperatura omogućava potpuno termičko razlaganje kiseline uz oslobađanje pare H_2SO_4 i SO_3 gasa koji vrše sulfatizaciju. Nastali prženci su luženi destilovanom vodom na sobnoj temperaturi.

Rezultati izluženja bakra i železa dati u tabeli 28 pokazuju da je nešto niža ekstrakcija bakra i železa samo kada je količina kiseline za sulfatizaciju manja (67%) od stehiometrijski potrebne. Iz ovoga proizilazi da je za uspešnu sulfatizaciju šljake potrebna masa koncentrovane kiseline približno jednaka masi šljake. Prilikom sulfatizacije šljake takođe su ispitana tri načina mešanja šljake sa kiselinom. U jednom slučaju je prvo odmeravana šljaka pa dodavana kiselina, u drugom je u kiselinu dodavana odmerena količina šljake, u oba slučaja bez mešanja. Treći, standardni način, podrazumevao je da se odmerene količine šljake i kiseline dobro izmešaju pre prženja. Rezultati su pokazali veoma slična izluženja Cu i Fe, a ono što je uočeno to je da kada se u kiselinu dodaje šljaka dolazi do delimičnog isprskavanja prženca na zidove posude za prženje. Takođe, utvrđeno je da nije moguće izvršiti mešanje šljake sa kiselinom kada je količina kiseline 67% od stehiometrijski potrebne (nije moguće izmešati 5 g šljake sa 2 mL H_2SO_4).

Tabela 28. Izluženje bakra i železa u funkciji količine kiseline korišćene u sulfatizaciji

H_2SO_4 , mL	2 - 67% st.	3 - 100% st.	4 - 133% st.	5 - 167% st.
Izluženje Cu, %	81,73	87,75	86,54	87,94
Izluženje Fe, %	46,90	49,74	48,90	51,17

st. – stehiometrijski potrebna količina sumporne kiseline

²⁴Substehiometrijska količina sumporne kiseline (3,34 mL) izračunata je za šljaku uzimajući u obzir samo dve dominantne faze: fajalit – 70% i magnetit – 30%.

U daljim ispitivanjima sulfatizacija šljake vršena je sa količinom kiseline 133% od stehiometrijski potrebne.

6.4.1.2. Uticaj vremena sulfatizacionog prženja

Uticaj vremena prženja, na izluženje bakra i železa iz prženca destilovanom vodom na sobnoj temperaturi, ispitivan je luženjem prženaca koji su dobijeni na temperaturi od 350°C u vremenu od 1, 2, 3 i 4 časa. Dobijena izluženja Cu i Fe prikazana su u tabeli 29.

Tabela 29. Uticaj vremena prženja šljake na izluženje bakra i železa iz prženaca

Vreme prženja, h	1	2	3	4
Izluženje Cu, %	86,54	88,13	87,75	86,54
Izluženje Fe, %	48,90	49,74	49,74	48,30

Iz prikazanih rezultata se vidi da vreme prženja šljake, u ispitivanom opsegu i na temperaturi od 350°C, nema uticaja na izluženje bakra i železa budući da su dobijeni slični rezultati. Kasnija ispitivanja pokazala su da se i pri vremenu prženja od pola sata dobijaju slični rezultati. Ovo znači da se potpuna sulfatizacija šljake završava relativno brzo unošenjem šljake sa kiselinom u peć koja je već zagrejana na zadatu temperaturu od 350°C. Za dalja ispitivanja usvojeno je vreme prženja od jednog časa obzirom da su ispitivanja vršena i na nižim temperaturama.

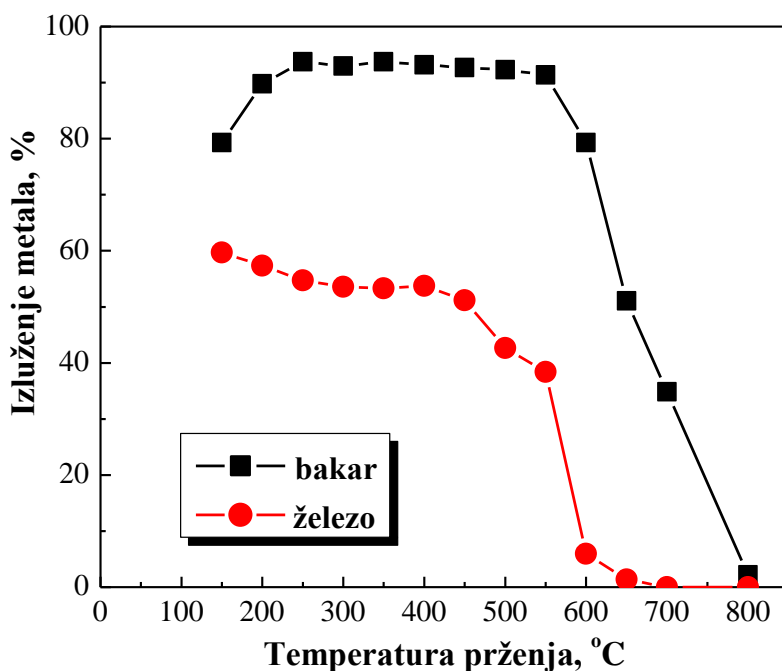
6.4.1.3. Uticaj temperature sulfatizacionog prženja

Uticaj temperature prženja šljake sa kiselinom ispitivan je u širokom temperaturnom opsegu od 150°C do 800°C. Ovo je bilo neophodno budući da se u literaturi prikazani različiti rezultati, pri čemu su neka istraživanja bila usmerena samo na optimalno izluženje bakra i ostalih vrednih metala, a u nekim se ispitivala selektivnost u smislu maksimalnog izluženja vrednih metala i minimalnog izluženja železa koje ometa dalji tretman lužnih rastvora. Nakon jednočasovnog prženja šljake sa kiselinom, prženci su hlađeni, usitnjavani i luženi toplom destilovanom vodom (50°C). Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 30 i na slici 55. Uočava se da je u opsegu temperatura od 200°C do 550°C ekstrakcija bakra jako slična i da se kreće u opsegu od

91,35 - 93,74%. Što se tiče ekstrakcije železa i ona je jako visoka (oko 50%) i značajno opada tek iznad 550°C.

Tabela 30. Uticaj temperature prženja na izluženje bakra i železa iz prženaca i pH krajnjih lužnih rastvora

Temp. prženja (°C)	Izluženje Cu (%)	Izluženje Fe (%)	pH
150	79,32	59,69	1,49
200	89,78	57,32	1,66
250	93,74	54,72	2,17
300	92,98	53,59	2,32
350	93,74	53,30	2,42
400	93,18	53,72	2,48
450	92,70	51,17	2,50
500	92,31	42,64	2,53
550	91,35	38,37	2,58
600	79,32	5,97	2,66
650	51,05	1,34	3,33
700	34,85	0,024	4,27
800	2,16	0,008	5,39



Slika 55. Izluženje bakra i železa iz prženaca u funkciji temperature prženja

Sa stanovišta maksimalnog izluženja bakra i minimalnog izluženja železa optimalna temperatura prženja je 600°C jer se na ovoj temperaturi izluži ~80% Cu i samo oko 6% Fe. Iznad ove temperature dolazi do znatnijeg opadanja izluženja bakra.

Ako se posmatra samo izluženje bakra onda je optimalna temperatura prženja 250°C . Ovo je najniža temperatura na kojoj se ostvaruje izluženje bakra od preko 90%. Međutim, pošto je na toj temperaturi izluženje železa takođe visoko (preko 50%), to podrazumeva da se železo iz lužnih rastvora ukloni taloženjem bazama u obliku $\text{Fe}(\text{OH})_3$ taloga. Ispitivanja su pokazala da je za potpuno taloženje železa iz rastvora dobijenog luženjem prženca (350°C) potrebno utrošiti ~ 20 mL 5% krečne suspenzije na 100 mL lužnog rastvora. Pri tome gubici na bakru ne prelaze 2%.

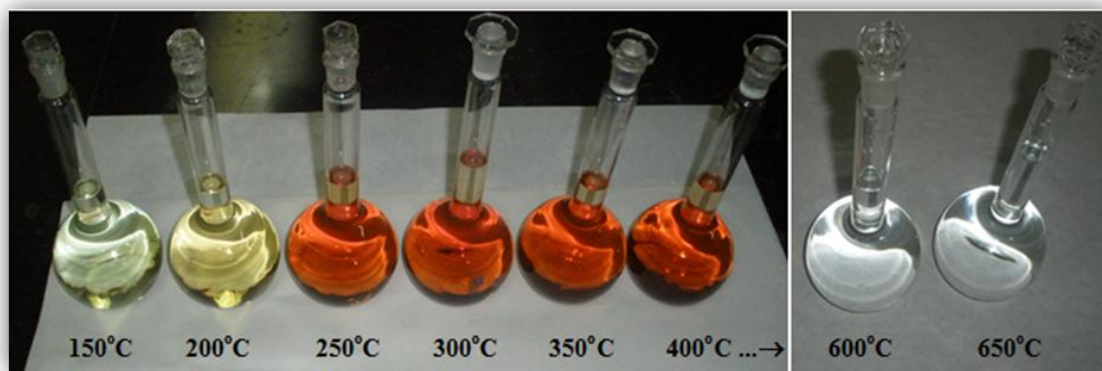
Vizuelnim posmatranjem ohlađenih prženaca uočava se da su prženci dobijeni na temperaturama od 250 - 500°C sivo-pepeljaste boje i da se lako usitnjavaju i odvajaju od posuda za žarenje. Prženci na 150°C i 200°C su crne boje (boje šljake), tvrdi i jako ih je teško odvojiti od zidova posude za žarenje (slika 56). Pored toga uočava se da u njima kiselina nije izreagovala do kraja (isti je slučaj i posle 2 i 3 časa prženja) što potvrđuju i dosta niske pH vrednosti krajnjih lužnih rastvora 1,49 i 1,66 (tabela 30).



Slika 56. Izgled (boja) prženaca dobijenih jednočasovnim prženjem u temperaturnom intervalu 150 - 500°C

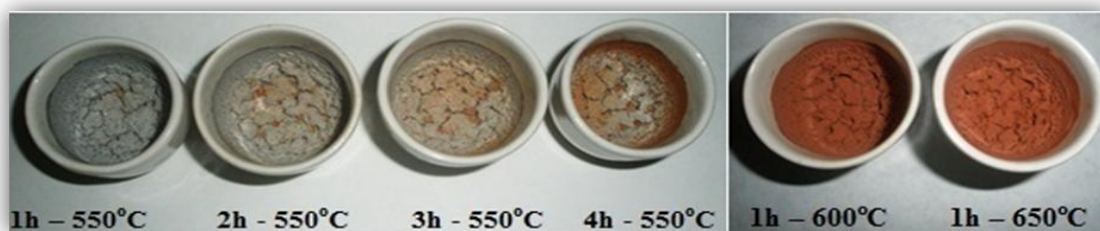
Slika 57 prikazuje promenu boje krajnjih lužnih rastvora dobijenih luženjem prženaca sa različitih temperatura prženja. Analizirajući slike 56, 57 i 58 uočava se da na 250°C dolazi do promene u sulfatizaciji šljake uz nastajanje novih jedinjenja. To se odražava na promenu boje prženaca, ali i na promenu boje krajnjih lužnih rastvora. Od brojnih jonskih vrsta prisutnih u lužnim rastvorima svakako su dominantni joni železa.

Iz prženca dobijenog na 150°C u krajnjem lužnom rastvoru dominiraju joni železa(II) budući da oni daju karakterističnu bledo-zelenu boju u vodenim rastvorima. Na 200°C se već uočava bledo-žuta boja rastvora, dok su od 250-500°C lužni rastvori cigla crvene boje. Ovo ukazuje na prisustvo jona železa(III) koji je verovatno, osim u sulfatnom, prisutan i u obliku koloidnih čestica hidratisanog oksida Fe_2O_3 koji daje ovu karakterističnu boju lužnim rastvorima. Iz tabele 30 se vidi da pH vrednosti lužnih rastvora lagano rastu sa povećanjem temperature prženja i da su lužni rastvori generalno jako kiseli. Treba imati u vidu da na pH vrednostima iznad 2 može doći do taloženja $\text{Fe}(\text{OH})_3$ što pri ovim ispitivanjima nije registrovano.



Slika 57. Izgled (boja) krajnjih lužnih rastvora od luženja prženaca vodom dobijenih na različitim temperaturama prženja

U pržencima dobijenim iznad 500°C počinje da se uočava formiranje crvenkastog praha hematita tako da na $\geq 600^\circ\text{C}$ prah prženca ima karakterističnu boju cigle (slika 58).



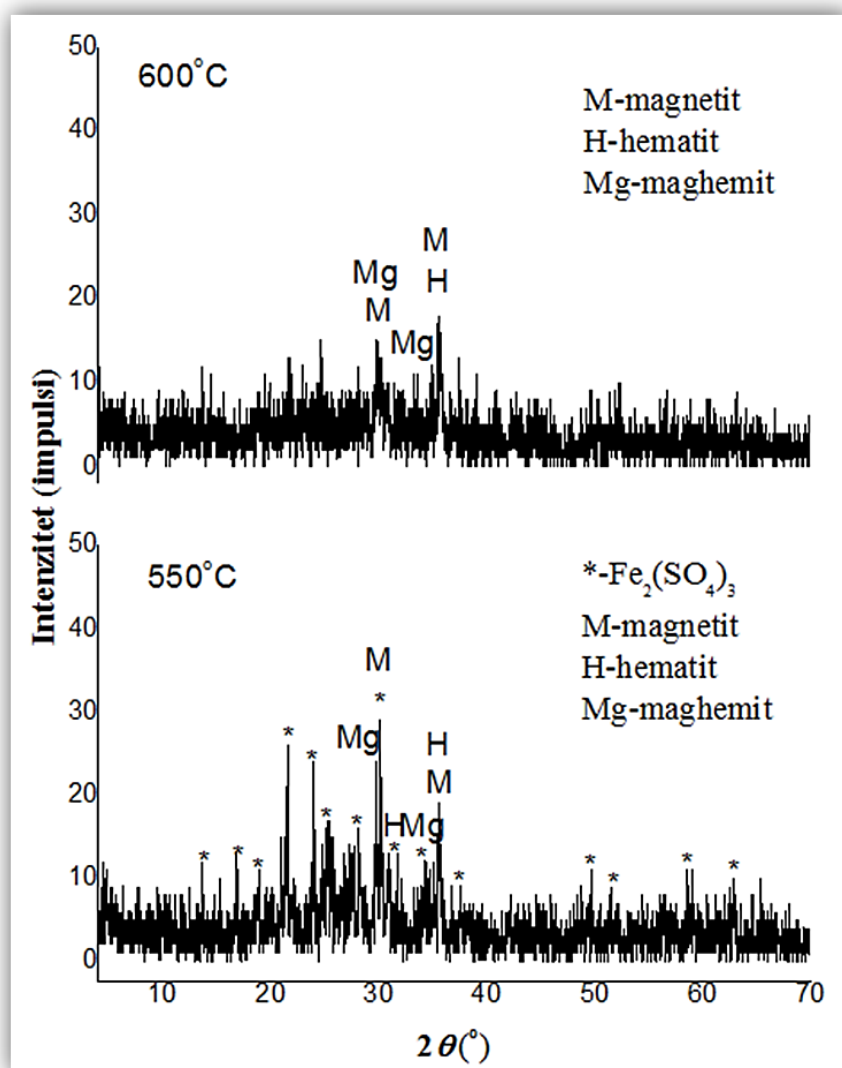
Slika 58. Izgled (boja) prženaca na temperaturama gde dolazi do formiranja hematita

Nova serija eksperimenata izvedena je prženjem šljake na 550°C u vremenu od 1, 2, 3, i 4 časa. Namera je bila da se utvrdi može li produženo vreme prženja da dovede do potpunije dekompozicije sulfata železa na ovoj temperaturi. Rezultati dati u tabeli 31 pokazuju da je ekstrakcija Cu ostala nepromenjena dok ekstrakcija Fe neznatno opada, sa 38,37% za 1 čas na 31,98% za 4 časa prženja. XRD analiza prženaca dobijenih na

550°C i 600°C (slika 59) pokazala je prisustvo sledećih faza: hematita, maghemita, magnetita (i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ samo na 550°C), uz komentar da je vrlo teško utvrditi fazni sastav jer je udeo kristalne faze izuzetno nizak, dok je udeo amorfne faze visok.

Tabela 31. Uticaj vremena prženja šljake na 550°C na izluženje Cu i Fe

Vreme, h	1	2	3	4
Izluženje Cu, %	92,62	91,85	91,09	92,70
Izluženje Fe, %	38,37	36,14	33,51	31,98



Slika 59. XRD analiza prženaca dobijenih prženjem na 550°C i 650°C

Očigledno da su na temperaturama $\geq 600^\circ\text{C}$ sulfati železa, inače rastvorni u vodi, skoro potpuno prevedeni u okside železa, pre svega hematit, koji su nerastvorni u vodi.

To se odražava i na boju krajnjih lužnih rastvora (slika 57) u kojima je sadržaj železa zanemarljiv (1,34% na 650°C). U smislu selektivnosti optimalna temperatura prženja je 600°C budući da na ovoj temperaturi dolazi do naglog pada u ekstrakciji Fe.

Temperatura prženja je jako bitna jer utiče na izluženje korisnih metala i na selektivnost: izborom optimalne temperature postiže se maksimalno izluženje Cu i minimalno izluženje Fe. Prema literaturnim podacima temperature razlaganja sulfata $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i CuSO_4 su 480°C i 650°C (Tumen i Bailey, 1990, reakcije 45-48), odnosno 510°C i 590°C (Arslan i Arslan, 2002), respektivno. Novija istraživanja pokazuju da su sulfati železa i bakra, nastali termalnom disocijacijom sulfidnog koncentrata (CuFeS_2 i FeS_2), stabilni do 600°C, a da onda njihova količina brzo opada zbog formiranja hematita (Fe_2O_3). Iznad 700°C hematit se transformiše u stabilni magnetit (Fe_3O_4), dok su iznad 800°C sulfati i oksid-sulfati bakra (CuSO_4 i $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$) potpuno prevedeni u tenorit (CuO) (Mitovski i dr., 2015). Ove različite temperature dekompozicije pružaju mogućnost za smanjenje izluženja železa, ali prikazani rezultati, kao i rezultati drugih autora, potvrđuju da ovo smanjenje dovodi i do opadanja u izluženju bakra. Sukla i dr., (1986) su utvrdili da se prženjem konvertorske šljake sa H_2SO_4 na 300°C u trajanju od 30 minuta iz iste izluži 90% Cu i 50% Fe što je u skladu sa ovde prikazanim rezultatima. Isti autori su utvrdili da je izluženje bakra iz prženaca potpuno u širokom temperaturnom intervalu prženja šljake (150-600°C), u trajanju od jednog časa. U navedenom temperaturnom intervalu, izluženje Fe opada od 70% na 150°C do 45% na 600°C. Zbog toga su autori sproveli dvostepeno prženje: 60 minuta na 150°C i 90 minuta na 650°C. Pri tome se izluži 95% Cu dok izluženje Fe pada na 1,5%. Ovo je u suprotnosti sa rezultatima prikazanim u tabeli 30 gde na 650°C dolazi do značajnog opadanja u izluženju Cu. Arslan i Arslan (2002) su utvrdili da se, prženjem šljake sumpornom kiselinom, 2 časa na 300°C, iz prženaca potpuno izlužuje bakar i 42% železa. Da bi železo zadržali u čvrstom ostatku i sprečili onečišćenje lužnih rastvora, autori su prženca podvrgli termalnom razlaganju 2 časa na 650°C. Time su postigli da izluženje Fe padne na nulu ali je opalo i izluženje Cu na 78%. Ziyadanogullari (2000) je utvrdio da je temperatura prženja šljake od 600°C neophodna da bi se rastvaranje Fe u lužnim rastvorima oborilo na 0,2-0,3%.

6.4.1.4. Uticaj odnosa čvrsto:tečno u stadijumu luženja

Uticaj odnosa čvrsto:tečno na luženje prženca ispitivan je tako što je 1, 5, 10 i 20 g šljake prženo sa odgovarajućom količinom kiseline na 350°C, 1 čas. Nakon hlađenja i usitnjavanja prženaca isti su luženi toplom destilovanom vodom (50°C). Na većem broju uzoraka (devet) utvrđeno je da se masa prženca na 350°C uvećava za 45,3% u odnosu na polaznu masu šljake. Iz tog razloga realni odnos čvrsto:tečno bio je približno 1:100, 1:20, 1:10 i 1:5. U tabeli 32 prikazana su izluženja bakra i železa pri različitim odnosima čvrsto:tečno.

Tabela 32. Uticaj odnosa čvrsto:tečno na izluženje bakra i železa iz prženaca

Čvrsto : tečno	Izluženje Cu, %	Izluženje Fe, %
1 : 100	92,30	52,50
1 : 20	93,74	53,30
1 : 10	88,94	51,17
1 : 5	76,92	46,33

Iz prikazanih rezultata može se videti da u ređim suspenzijama uticaj odnosa čvrsto:tečno ne utiče bitno na izluženja bakra i železa, dok se u gustim suspenzijama (1:5) uočava negativan uticaj kroz smanjeno rastvaranje bakra. Treba naglasiti da je povećanje mase prženca u odnosu na masu šljake povezano sa temperaturom prženja. Tako je na temperaturi od 550°C povećanje mase 33,4% dok je na 650°C, gde su sulfatna jedinjenja železa i bakra uglavnom prevedena u okside, masa prženca veća samo za 9,3% od mase šljake koja je ušla u proces prženja. Još jedan značajan podatak, koji je takođe određen na većem broju uzorka, je masa taloga koji zaostaje nakon luženja prženca (dobijenog na 350°C) i filtracije. Utvrđeno je da se luženjem rastvori 31,7% šljake odnosno da ~70% polazne mase šljake zaostaje kao čvrsti ostatak.

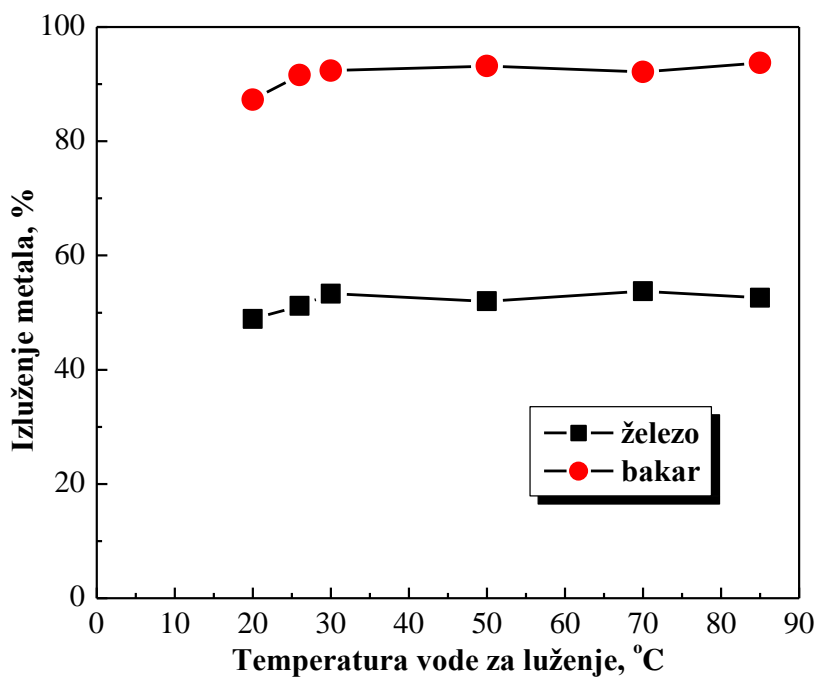
6.4.1.5. Uticaj temperature vode za luženje

Luženje prženca destilovanom vodom vršeno je na različitim temperaturama (20, 26, 30, 50, 70 i 85°C), u trajanju od 30 minuta, kako bi se utvrdilo da li temperatura vode utiče na izluženje Cu i Fe. Naime, u brojnim radovima luženje je vršeno toplom/vrućom vodom bez detaljnijeg ispitivanja ovog parametra. Rezultati, dati u tabeli 33 i na slici 60, pokazuju da temperatura vode nema značajnu ulogu u ekstrakciji

Cu i Fe. Ovo znači da se sulfatizacijom šljake formiraju vodorastvorna jedinjenja Cu i Fe čija se rastvorljivosti znad 30°C bitno ne menja. Nešto niža izluženja i Cu i Fe utvrđena su na 20°C i 26°C.

Tabela 33. Uticaj temperature vode na izluženje Cu i Fe iz prženaca

Temperatura vode (°C)	Izluženje bakra (%)	Izluženje železa (%)
20	87,25	48,90
26	91,60	51,17
30	92,37	53,30
50	93,20	52,02
70	92,15	53,72
85	93,74	52,60



Slika 60. Izluženje metala (Cu i Fe) iz prženaca u funkciji temperature vode za luženje (t = 30 min)

6.4.1.6. Uticaj vremena luženja prženca

Ekstrakcija Cu i Fe pri luženju prženca toplom destilovanom vodom (50°C), za različita vremena luženja, prikazana je u tabeli 34. Iz prikazanih rezultata jasno se uočava da su u ispitivanom vremenskom intervalu izluženja Cu i Fe jako slična i da vreme nema uticaja na stepen izluženja ovih metala.

Tabela 34. Uticaj vremena luženja prženca na ekstrakciju Cu i Fe

Vreme luženja (min)	Izluženje Cu (%)	Izluženje Fe (%)
15	92,65	52,92
30	93,74	53,30
60	94,05	53,72
90	93,15	52,86

Iz tog razloga izvedena su ispitivanja sa kraćim vremenima luženja (1, 3, 5 i 10 minuta). Ovde je eksperimentalna procedura promenjena tako što je direktno iz suspenzije pipetirano po 1 mL rastvora u navedenim vremenima. Rastvori su filtrirani u normalne sudove od 50 mL i analizirani na Cu i Fe. Pošto su rezultati pokazali da su izluženja bakra i železa nakon 3 minuta slična i više se ne menjaju sa vremenom urađena je i serija eksperimenata na različitim temperaturama (navedenim u tabeli 33). Pri tome su izluženja Cu i Fe praćena samo prvih 5 minuta, na svaki minut i po istoj proceduri. Ispitivanja na različitim temperaturama pokazala su isti trend, a to je da se potpuno rastvaranje Cu i Fe iz prženca događa između drugog i trećeg minuta luženja i da posle toga vreme luženja nema uticaja na ekstrakciju Cu i Fe. Treba reći i da je izluženje Cu i Fe nakon 1-2 minuta luženja niže za samo ~4% u odnosu na vrednosti prikazane u tabeli 34 što ukazuje na brzu reakciju rastvaranja ispitivanih metala iz prženca.

6.4.2. Prženje šljake sa piritom ili flotacijskom jalovinom i luženje dobijenih prženaca vodom

Za ova ispitivanja korišćeni su prečišćeni koncentrat pirita iz Flotacije Veliki Krivelj i flotacijska jalovina sa starog flotacijskog jalovišta u Boru. Uzorci su prosejani i izdvojeni u istoj klasi krupnoće (-75 μm) kao i šljaka plamene peći. Hemijski sastav korišćenih materijala dat je u tabeli 35.

Tabela 35. Sadržaj Cu, Fe i Zn u šljaci, koncentratu pirita i flotacijskoj jalovini

Sadržaj metala (% mas.)	Cu	Fe	Zn
Šljaka plamene peći	0,97 (AAS)	39,09 (V)	0,790 (AAS)
Koncentrat pirita	0,21 (AAS)	37,10 (V)	0,007 (AAS)
Flotacijska jalovina	0,26 (AAS)	10,56 (V)	0,045 (AAS)

AAS – atomska apsorpciona spektrofotometrija, V – volumetrija.

Eksperimenti su izvođeni tako što je 5,00 g šljake fino izmešano i homogenizovano sa odgovarajućom količinom pirita odnosno jalovine, u keramičkim lončićima, a zatim prženo na različitim temperaturama (500-650°C) u klasičnoj laboratorijskoj peći za žarenje. Prženje je trajalo 1, 2 ili 3 časa, a dobijeni prženci su hlađeni, usitnjavani i luženi destilovanom vodom na sobnoj temperaturi u vremenu od 30 minuta, pri brzini mešanja od 350 min⁻¹. Rastvori za analize su prethodno filtrirani, kompletirani u normalne sudove i analizirani na bakar, železo i cink, metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije.

6.4.2.1. Sulfatizacija šljake korišćenjem pirita

Pirit, FeS₂, je glavni jalovinski sulfidni mineral koji se javlja pri proizvodnji sulfidnih koncentrata bakra, a može se izdvojiti i kao selektivni koncentrat koji ako sadrži zlato može imati i tržišnu vrednost. Prženjem pirita, kao krajnji produkti na visokim temperaturama (iznad 700°C), nastaju oksidi železa i oslobađa se SO₂ prema sledećim reakcijama:



Međutim, ne oksidiše se sav pirit direktno do oksida već se u zavisnosti od temperature odvijaju sledeće paralelne reakcije/međureakcije pri termalnoj oksidaciji halkopiritnog-piritnog koncentrata (Sokić i dr., 2008; Mitovski i dr., 2015):



pri čemu se reakcije (98) – (101) odvijaju u intervalu temperatura 423 - 569°C.

Oslobodeni SO₂ (SO₃) gas u reakciji sa šljakom dovodi do sulfatizacije prisutnih jedinjenja bakra i cinka, uz nastajanje sulfata, lako rastvornih u vodi. Iako se u

industrijskim uslovima prženje pirita odvija na 700-900°C, TGA i DTA²⁵ analize pokazuju da razlaganje pirita počinje od 440°C i da se glavni egzotermni pik javlja na 540°C (Strauss i dr., 2000; Tudryn i Tucholka, 2004). Pri ovim ispitivanjima temperatura prženja šljake sa piritom od 550°C odabrana je na osnovu prethodno prikazanih istraživanja u kojima je utvrđeno da izluženje bakra počinje naglo da opada iznad ove temperature. Masa pirita kao sulfatizacionog agensa bila je 3, 5 i 7 g. Rezultati izluženja bakra, železa i cinka prikazani su u tabeli 36. Izluženje bakra raste sa vremenom prženja i najveće je za 3 časa prženja pri najmanjoj masi pirita od 3 g. Generalno, izluženje bakra je nisko i kreće se u opsegu od 10,49% do 25,73%. Što se tiče izluženja železa ono je izuzetno nisko, dok je izluženje cinka veće ali je ispod 10%. Izluženja železa i cinka prate izluženje bakra tako da je najveće rastvaranje Cu, Fe i Zn postignuto sa mešavinom 5 g šljake i 3 g pirita i pri vremenu prženja od 3 časa (tabela 36).

Tabela 36. Izluženje metala iz prženaca dobijenih prženjem šljake sa različitim količinama pirita na 550°C, pri različitim vremenima prženja

Smesa šljaka- pirit	Vreme prženja	Izluženje metala (%)		
		Cu	Fe	Zn
3,00 g FeS ₂ i 5,00 g šljake	1 čas	14,06	0,56	4,53
	2 časa	17,15	0,91	5,79
	3 časa	25,73	1,39	8,31
5,00 g FeS ₂ i 5,00 g šljake	1 čas	12,80	0,41	3,52
	2 časa	16,00	0,57	5,28
	3 časa	20,28	1,03	7,03
7,00 g FeS ₂ i 5,00 g šljake	1 čas	10,49	0,25	3,25
	2 časa	13,49	0,44	4,75
	3 časa	15,84	0,46	5,50

Pri sličnim eksperimentalnim uslovima (550°C, 2 časa prženja) postignuto je izluženje od 74% Cu, 22% Zn i 3% Fe iz šljake plamene peći topionice Ergani u Turskoj (Tumen i Bailey, 1990). Pri tome korišćena je frakcija šljake -63 μm i odnos pirit/šljaka 0,25. S druge strane Bulut i saradnici (2007) su, prženjem stare šljake iz regiona Küre u Turskoj sa piritom i luženjem vodom, utvrdili da su optimalni parametri: temperatura prženja 450°C, vreme prženja 1 čas i odnos pirit:šljaka = 1:2. Pri tome je postignuto izluženje od 60% Cu i 13% Fe. Iz tih razloga, u ovoj disertaciji je urađena

²⁵TGA – termogravimetrijska analiza, DTA – diferencijalna termijska analiza

nova serija eksperimenata na 500, 550, 600 i 650°C, pri odnosu pirit/šljaka 0,4. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 37.

Tabela 37. Izluženje metala iz prženaca dobijenih prženjem šljake na različitim temperaturama i pri različitim vremenima prženja (2,00 g FeS₂ i 5,00 g šljake)

Vreme prženja	Temperatura (°C)	Izluženje metala (%)		
		Cu	Fe	Zn
1 čas	500	48,04	2,68	11,36
2 časa	500	64,06	2,88	15,66
3 časa	500	65,84	2,88	15,91
1 čas	550	48,04	2,32	15,15
2 časa	550	67,62	4,00	22,72
3 časa	550	72,95	4,76	22,72
1 čas	600	56,94	1,78	19,70
2 časa	600	51,60	0,92	19,70
3 časa	600	48,04	0,48	18,18
1 čas	650	49,82	0,48	18,94
2 časa	650	48,04	0,04	18,18
3 časa	650	40,93	0,02	18,18

Rezultati pokazuju da je maksimalno izluženje od 72,95% Cu (4,76% Fe i 22,72% Zn) postignuto tročasovnim prženjem šljake sa piritom na temperaturi od 550°C. Dobijeni rezultati su skoro identični rezultatima koje su dobili [Tumen i Bailey \(1990\)](#) pri dvočasovnom prženju šljake plamene peći.

6.4.2.2. Sulfatizacija šljake korišćenjem flotacijske jalovine

Flotacijska jalovina iskorišćena je kao sulfatizacioni agens, jer u sebi sadrži pirit, ali i bakar. Kako je sadržaj pirita u jalovini 3-4 puta manji nego u koncentratu pirita korišćene su veće količine jalovine za sulfatizaciju šljake. Luženjem dobijenih prženaca vodom dobijena su izluženja Cu, Fe i Zn prikazana u tabeli 38.

Poredeći rezultate u tabeli 38 sa onima datim u tabeli 36 može se reći da bitnijih razlika nema. Izluženje bakra je nešto veće i kreće se u opsegu od 12,82% do 26,37%, ali su generalno izluženja Cu, Fe i Zn dosta niska. Povećanje stepena izluženja Cu, Fe i Zn sa vremenom prženja, uočeno kod prženja šljake sa piritom, uočeno je i kod prženja šljake sa jalovinom, ali samo za smesu 15,00g jalovine + 5,00g šljake.

Tabela 38. Izluženje metala iz prženaca dobijenih prženjem šljake sa različitim količinama flotacijske jalovine na 550°C, pri različitim vremenima prženja

Smesa šljaka- jalovina	Vreme prženja	Izluženje metala (%)		
		Cu	Fe	Zn
5,00 g jalovine i 5,00 g šljake	1 čas	23,80	1,53	6,47
	2 časa	24,61	1,49	6,47
	3 časa	20,00	1,36	5,28
10,00 g jalovine i 5,00 g šljake	1 čas	12,82	0,53	3,41
	2 časa	21,79	1,42	5,45
	3 časa	20,51	1,63	5,45
15,00 g jalovine i 5,00 g šljake	1 čas	15,38	0,45	2,83
	2 časa	21,98	1,14	5,45
	3 časa	26,37	1,97	6,74

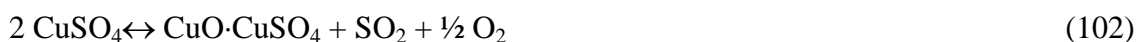
Rukovodeći se istim razlozima i ovde je urađena nova serija eksperimenata, pri istim uslovima kao i kod prženja šljake sa piritom s tim što je odnos flotacijska jalovina/šljaka bio 0,6. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 39.

Tabela 39. Izluženje metala iz prženaca dobijenih prženjem šljake na različitim temperaturama i pri različitim vremenima prženja (3,00 g jalovine i 5,00 g šljake)

Vreme prženja	Temperatura (°C)	Izluženje metala (%)		
		Cu	Fe	Zn
1 čas	500	61,87	2,41	13,49
2 časa	500	61,87	2,31	13,45
3 časa	500	63,55	2,55	15,89
1 čas	550	61,87	3,13	14,67
2 časa	550	70,23	2,97	17,11
3 časa	550	63,55	4,09	17,11
1 čas	600	51,84	0,39	13,89
2 časa	600	46,82	0,19	12,71
3 časa	600	31,77	0,18	11,98
1 čas	650	45,15	0,10	12,96
2 časa	650	33,44	0,05	12,71
3 časa	650	28,43	0,02	11,00

Analizirajući rezultate iz tabele 39 uočava se da su izluženja Cu, Fe i Zn slična kod prženja na 500 i 550°C. Ipak i ovde se uočava da je maksimalno izluženje bakra postignuto dvočasovnim prženjem šljake sa jalovinom na 550°C. Pri tome je postignuto izluženje od 70,23% Cu, 2,97% Fe i 17,11% Zn. Sulfatizacija šljake flotacijskom jalovinom dala je solidne rezultate budući da je cilj ovog istraživanja bio da se prevede u rastvor što više bakra (i cinka) iz šljake, uz minimalno rastvaranje železa.

Upoređujući sulfatizacione potencijale jalovine i pirita (tabele 37 i 39, osenčena polja) uočava se da su oni slični i da se najbolji efekat postiže prženjem na 550°C, dva odnosno tri časa. Poredeći ove rezultate sa onima dobijenim sulfatizacijom šljake sumpornom kiselinom, takođe na 550°C (tabela 30), može se reći da je izluženje bakra veće, oko 90%, a takođe i izluženje železa, oko 40%, kada se sulfatizacija vrši sumpornom kiselinom. Znači, sa stanovišta izluženja bakra H₂SO₄ je efikasniji sulfatizacioni agens jer se korišćenjem pirita ili jalovine iz prženaca izluži oko 70% bakra. Međutim, sa stanovišta selektivnosti, treba reći da se korišćenjem pirita odnosno jalovine samo 3 do 5% Fe prevodi u rastvor pri luženju prženaca. Nisko izluženje železa određeno pri ovim ispitivanjima je poželjno sa stanovišta kasnijeg tretmana lužnih rastvora, što nije bio slučaj kod sulfatizacije sumpornom kiselinom. Povećanje temperature iznad 550°C dovodi do daljeg opadanja izluženja železa, tako da na 600°C (i većim temperaturama) železa praktično više i nema u lužnim rastvorima. Međutim, problem je što na 600°C dolazi do dekompozicije sulfata bakra prema reakcijama:



i uz mogućnost nastajanja ferita:



Pri tome novonastala jedinjenja imaju ograničenu rastvorljivost u vodi što dovodi do opadanja izluženja bakra. Ovo se može videti u tabelama 37 i 39 i smatrati jednim od ograničenja procesa sulfatizacije niskoprocentnih sirovina bakra.

6.5. Literatura

Arslan C., Arslan F., Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 1-7.

Bulut G., Perek K.T., Gul A., Arslan F., Onal G., Recovery of metal values from copper slags by flotation and roasting with pyrite, *Minerals & Metallurgical Processing*, 24 (2007) 13-18.

Mitovski A., Štrbac N., Manasijević D., Sokić M., Daković A., Živković D., Balanović Lj., Thermal analysis and kinetics of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process, *Metalurgija* 54 (2015) 311-314. (Croatia)

Sokić M., Ilić I., Živković D., Vučković N., Investigation of mechanism and kinetics of chalcopyrite concentrate oxidation process, *Metalurgija* 47 (2008) 109-113. (Croatia)

Sukla L.B., Panda S.C., Jena P.K., Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 16 (1986) 153-165.

Strauss E., Ardel G., Livshits V., Burstein L., Golodnitsky D., Peled E., Lithium polymer electrolyte pyrite rechargeable battery: comparative characterization of natural pyrite from different sources as cathode material, *Journal of Power Sources*, 88 (2000) 206-218.

Tudryn A., Tucholka P., Magnetic monitoring of thermal alteration for natural pyrite and greigite, *Acta Geophysica Polonica*, 52 (2004) 509-520.

Tumen F., Bailey N.T., Recovery of metal values from copper smelter slags by roasting with pyrite, *Hydrometallurgy*, 25 (1990) 317-328.

Ziyadanogullari B., Recovery of Copper and Cobalt from Concentrate and Converter Slag, *Separation Science and Technology*, 35 (2000) 1963-1971.

7. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata prikazanih u ovoj disertaciji mogu se izvesti sledeći zaključci:

- ✚ Analizom šljake utvrđeno je da njenu železo-silikatnu osnovu čine olivin (pre svega fajalit) i magnetit u koju su uprskane sitne čestice pirita, halkopirita, halkozina, bornita, bakrenca i elementarnog bakra. Iako većina šljaka, kako topioničkih, tako i konvertorskih, ima sličan fazni sastav ne postoje slaganja u literaturi oko načina (metoda) ekstrakcije bakra i pratećih metala. Ovo ukazuje da svaku šljaku treba tretirati kao jedinstvenu sirovinu čiji fazni sastav varira u zavisnosti od ulaznog koncentrata, tipa peći, načina vođenja procesa, načina hlađenja i odlaganja šljake i dr. Ono što se takođe može konstatovati, poredeći literaturne podatke sa prikazanim rezultatima, to je da su šljake koje osim Cu sadrže i značajnije količine Ni, Co i Zn podložnije rastvaranju, tj. da su izluženja Cu i pratećih metala potpunija.
- ✚ Luženjem "bakarne" šljake i jalovine "bakarne" šljake sumpornom kiselinom, železo(III)-sulfatom i vodonik-peroksidom utvrđeno je da se najveće izluženje bakra postiže upotrebom H_2O_2 u 1 M H_2SO_4 na sobnoj temperaturi. Rastvaranje bakra iz šljake je mnogo veće nego iz jalovine šljake jer je flotacijom najveći deo slobodnih sulfidnih minerala bakra izflotiran. Korišćenjem sumporne kiseline i kiselog sulfatnog rastvora železo(III)-sulfata, izluženja bakra su ispod 30%. Međutim, maksimalna ekstrakcija bakra iz šljake korišćenjem 3M H_2O_2 je samo 63,4% uz istovremenu visoku ekstrakciju železa od 48,6%. Svi ispitivani reagensi nisu selektivni jer je rastvaranje železa takođe visoko, što je nepovoljno sa stanovišta daljeg tretmana lužnih rastvora. U većini eksperimenata je potvrđeno da se najveća količina bakra rastvori u prvih 30-60 minuta reakcije i da je u tom vremenskom intervalu rastvaranje železa relativno nisko (oko 10% sa H_2O_2), a da nakon toga značajno raste.
- ✚ Luženje "bakarne" topioničke šljake korišćenjem hlorovodonične kiseline i hloridnog rastvora vodonik-peroksida dalo je nešto bolje rezultate. Najveće izluženje bakra postignuto je korišćenjem hloridnog rastvora vodonik-peroksida,

na sobnoj temperaturi. Luženjem hlorovodoničnom kiselinom maksimalno se rastvori samo 36% Cu iz šljake, a kiselim rastvorom vodonik-peroksida (3M) postiže se izluženje od 73%. Ovim je još jednom potvrđeno da se značajnije izluženje bakra iz šljake može postići samo oksidacionim luženjem. Problem je što oksidaciono luženje nije selektivno pa se pri tom rastvori i 55% Fe. Utvrđeno je da se rastvaranje bakra odvija intenzivnije u prvih 60 minuta reakcije sa najvećom brzinom između 5-og i 30-og minuta luženja. Značajnije rastvaranje železa iz šljake počinje tek kad je rastvaranje bakra pri kraju odnosno kada se dostigne izluženje želaza 7-10%. Ono što je utvrđeno tokom svih eksperimenata to je da je intenzivnije (ali ne burno) razlaganje peroksida povezano sa većim izluženjem Cu i Fe. Razlaganje peroksida je egzotermna reakcija, pa je merenjem temperature suspenzija pri eksperimentima na sobnoj temperaturi utvrđeno da se njihova temperatura značajno menja (i do 20°C). Zbog toga, uticaj temperature suspenzije (32-54°C) nije imao bitnijeg efekta na rastvaranje Cu i Fe. Testirane su tri eksperimentalne procedure luženja šljake: dodavanje reagensa za luženje na početku reakcije, dodavanje reagensa za luženje u porcijama u određenim vremenskim intervalima i kontinualno dodavanje reagensa ukapavanjem. Poslednja procedura pokazala se kao najbolja jer je dovela do značajnog izluženja Cu i niskog izluženja Fe, uz uštedu reagensa za luženje i mogućnost da se produženjem vremena reakcije obezbedi potpuna ekstrakcija bakra.

- ✚ Sulfatizacijom šljake sumpornom kiselinom na povišenim temperaturama i luženjem dobijenih prženaca vodom mogu se dobiti visoka izluženja bakra. Međutim visoka izluženja bakra prati i visoko izluženje železa čije je prisustvo u lužnim rastvorima nepovoljno. Utvrđeno je da je optimalna temperatura sulfatizacije 600°C jer je na ovoj temperaturi izluženje železa nisko (oko 6%), a izluženje bakra oko 80%. Najniža temperature sulfatizacije na kojoj se postiže maksimalno izluženje bakra od 93,74% je 250°C. Pri tome je izluženje železa visoko (54,72%) pa ono mora da se staloži i ukloni iz lužnog rastvora. Rastvaranje bakra iz prženca postiže se za kratko vreme (5 min) u suspenzijama koje nisu mnogo guste, a sam prženac dobija se sulfatizacijom šljake sa

stehiometrijskom ili nešto manjom količinom kiseline, za jedan čas, u peći zagrejanj na 250°C.

- ✚ Prženje šljake u smesi sa piritom odnosno flotacijskom jalovinom i luženje dobijenih prženaca vodom dalo je dobre rezultate. Temperatura prženja od 550°C je određena kao optimalna temperatura, jer je luženjem prženaca dobijeno maksimalno izluženje bakra od 70-73%, cinka 17-28% i železa 3-5% uz dvo-odnosno tro-časovno prženje. Ovi rezultati su postignuti sulfatizacijom sa manjim količinama pirita (2,00 g) odnosno flotacijske jalovine (3,00 g). Pri većim količinama pirita (5,00 g) odnosno jalovine (10,00 g) dolazilo je do značajnog opadanja izluženja bakra iako su to bile približno stehiometrijski potrebne količine za sulfatizaciju 5,00 g topioničke šljake. Poredeći dobijene rezultate sa oskudnim literaturnim podacima može se reći da je postignuto izluženje bakra iz topioničke šljake pržene sa piritom maksimalno moguće kod jednostepenog prženja.

- ✚ Poredeći rezultate dobijene korišćenjem dve metode (direktno luženje šljake i sulfatizaciono prženje šljake sa naknadnim luženjem prženaca vodom) odnosno pet različitih načina: (1) direktno luženje šljake u sulfatnim rastvorima, (2) direktno luženje šljake u hloridnim rastvorima, (3) sulfatizaciono prženje šljake sa sumpornom kiselinom, (4) sulfatizaciono prženje šljake sa piritom i (5) sulfatizaciono prženje šljake sa flotacijskom jalovinom, može se reći da metoda prženje-luženje i u okviru nje sulfatizacija sumpornom kiselinom obezbeđuje najefikasniju ekstrakciju bakra i najbolju selektivnost.

- ✚ Generalno, može se konstatovati da je šljaka plamene peći sa kojom su vršena ispitivanja u okviru ove disertacije (kao i jalovina od flotiranja šljake) veoma inertan materijal sa zanemarljivim sadržajem drugih metala. Zbog toga može biti jako pogodna za primenu u putnoj privredi, cementnoj i građevinskoj industrij i industriji abraziva.

8. OBJEDINJENA LITERATURA

- [1] Al-Jabri K.S., Al-Saidy A.H., Taha R., Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete, *Construction and Building Materials*, (2011) 933–938.
- [2] Al-Jabri K.S., Hisada M., Al-Oraim S.K., Al-Saidy A.H., Copper slag as sand replacement for high performance concrete, *Cement & Concrete Composites*, 31 (2009) 483-488.
- [3] Alter H., The composition and environmental hazard of copper slags in the context of the Basel Convention, *Resources, Conservation and Recycling*, 43 (2005) 353–360.
- [4] Altundogan H.S., Boyrazli M., Tumen F., A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 465-467.
- [5] Altundogan H.S., Tumen F., Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 44 (1997) 261-267.
- [6] Anand S., Das R.P., Jena P.K., Reduction-roasting and ferric chloride leaching of copper converter slag for extracting copper, nickel and cobalt values, *Hydrometallurgy*, 7 (1981) 243-252.
- [7] Anand S.S., Kanta Rao P., Jena P.K., Recovery of metal values from copper converter slags by ferric chloride leaching, *Hydrometallurgy*, 5 (1980) 355-365.
- [8] Anand S., Sarveswara Rao K., Jena P.K., Pressure leaching of copper converter slag using dilute sulphuric acid for the extraction of cobalt, nickel and copper values, *Hydrometallurgy*, 10 (1983) 305-312.
- [9] Antonijević M.M., Janković Z.D., Dimitrijević M.D., Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 71 (2004) 329-334.
- [10] Arslan C., Arslan F., Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 1-7.
- [11] Arslan F., Giray K., Önal G., Gürkan V., Development of a Flowsheet for Recovering Copper and Tin from Copper Refining Slags, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2 (2002) 94-102.
- [12] Balaž P., Ebert I., Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite, *Hydrometallurgy*, 27 (1991) 141-150.
- [13] Banda W., Morgan N., Eksteen J.J., The role of slag modifiers on the selective recovery of cobalt and copper from waste smelter slag, *Minerals Engineering*, 15 (2002) 899-907.

-
- [14] Banza A.N., Gock E., Kongolo K., Base metals recovery from copper smelter slag by oxidizing leaching and solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 63-69.
- [15] Beşe A.V., Effect of ultrasound on the dissolution of copper from copper converter slag by acid leaching, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14 (2007) 790–796.
- [16] Borell M., Slag – a resource in the sustainable society, *Securing the future 2005*, 1-9.
- [17] Brindha D., Nagan S., Durability studies on copper slag admixed concrete, *Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing)*, 12 (2011) 563-578.
- [18] Bruckard W.J., Somerville M., Hao F., The recovery of copper, by flotation, from calcium-ferrite- based slag made in continuous pilot plant smelting trials, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 495-504.
- [19] Bulut G., Perek K.T., Gul A., Arslan F., Onal G., Recovery of metal values from copper slags by flotation and roasting with pyrite, *Minerals & Metallurgical Processing*, 24 (2007) 13-18.
- [20] Bulut G., Recovery of copper and cobalt from ancient slag, *Waste Management & Research*, 24 (2006) 118–124.
- [21] Busolic D., Parada F., Parra R., Palacios J., Hino M., Cox F., Sánchez A., Sanchez M., Recovery of iron from copper flash smelting slags, *MOLTEN 2009, VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, January 18-21, Santiago, Chile.
- [22] Canbazoglu M., Kulaksiz I., Tekinalp I., Copper recovery from the tailings of slag flotation by leaching and roasting, *XXIII International Mineral Processing Congress*, Istanbul, Turkey, 3-8 september, 2006, vol. 2, pp. 1419-1424.
- [23] Carranza F., Romero R., Mazuelos A., Iglesias N., Forcat O., Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests, *Hydrometallurgy*, 97 (2009) 39-45.
- [24] Chen M., Han Z., Wang L., Recovery of valuable metals from copper slag by hydrometallurgy, *Applied Mechanics and Materials*, 402 (2012) 35-40.
- [25] Chen M., Zhu X., Han Z., Ning P., Ma Y., Copper from Copper Smelting Slag by Oxidation Leaching, *Applied Mechanics and Materials*, 477-478 (2014) 1413-1418.
- [26] Chikashi H.M., Influence of slag composition on reduction control and operations of the slag-cleaning furnace at KCM, Zambia, *Southern African Pyrometallurgy 2011*, Edited by R.T. Jones & P. den Hoed, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 6–9 March, (2011)
- [27] Cochilco, Chilean Copper Commission, *Yearbook: Copper and other mineral statistics 1993-2012*, Santiago (2012), 172 p.

-
- [28] COMMODITY PROFILE – COPPER
(www.icexindia.com/profiles/copper_profile.pdf)
- [29] Copper, 2001
(https://svn.eeni.tbm.tudelft.nl/Education/ta3290/assignments/Copper_Economics.pdf)
- [30] Coursol P., Valencia N.C., Mackey P., Bell S., Davis B., Minimization of Copper Losses in Copper Smelting Slag During Electric Furnace Treatment, JOM, September (2012).
- [31] Crowson P., Some observations on copper yields and ore grades, Resources Policy, 37 (2012) 59–72.
- [32] Das B., Mishra B.K., Angadi S., Pradhan S.K., Prakash S., Mohanty J., Characterization and recovery of copper values from discarded slag, Waste Management & Research, 28 (2010) 561-567.
- [33] Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K., Extractive Metallurgy of Copper, Fourth edition, Elsevier Science Ltd, UK, 2002.
- [34] Demetrio S., Ahumada J., Durán M.A., Mast E., Rojas U., Sanhueza J., Reyes P., Morales E., August 2000. Slag Cleaning: The Chilean Copper Smelter Experience. JOM, 20-25.
- [35] Deng T., Ling Y., Processing of copper converter slag for metal reclamation. Part II: mineralogical study, Waste Management & Research, 22 (2004) 376-382.
- [36] Deng T., Ling Y., Processing of copper converter slag for metal reclamation. Part I: extraction and recovery of copper and cobalt, Waste Management & Research, 25 (2007) 440-448.
- [37] Dimitrijević M., Antonijević M.M., Dimitrijević V., Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions, Minerals Engineering, 12 (1999) 165-174.
- [38] Dimitrijević M., Urošević D., Milić S., Alagić S., Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake luženjem hlorovodoničnom kiselinom i vodonik peroksidom, 9. Simpozijum Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Urednici: J.M. Sokolović i R.D. Stanojlović, Zaječar, 10-12. Septembar 2014. godine, str. 241-247.
- [39] Dimitrijević M.D., Urošević D.M., Janković Z.D., Milić S.M., Recovery of copper from smelting slag by sulphation roasting and water leaching, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52(1) (2016) 409–421.
- [40] Dimitrijević M., Urošević D., Milić S., Urošević T., Copper extraction from copper smelter slag roasting with pyrite or flotation tailings followed by water leaching, Mining & Metallurgy Engineering Bor, 4 (2014) 157-164.
- [41] Directory of copper mine sand plants, Up to 2017, International Copper Study Group (www.icsg.org), December 2013.
-

-
- [42] European Copper Institute (www.copperalliance.eu)
- [43] Gbor P.K., Hoque S., Jia C.Q., Dissolution behavior of Fe, Co, and Ni from non-ferrous smelter slag in aqueous sulphur dioxide, *Hydrometallurgy*, 81 (2006) 130-141.
- [44] Georgiou D., Papangelakis V.G., Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics, *Hydrometallurgy*, 49 (1998) 23–46.
- [45] Gonzales C., Parra R., Klenovcanova A., Imris I., Sanchez M., Reduction of Chilean copper slags: a case of waste management project, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 34 (2005) 143-149.
- [46] Gorai B., Jana R.K., Premchand, Characteristics and utilisation of copper slag – a review, *Resources, Conservation and Recycling*, 39 (2003) 299-313.
- [47] Gordon R.B., Production residues in copper technological cycles, *Resources, Conservation and Recycling*, 36 (2002) 87–106.
- [48] Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford (1984)
- [49] Grujić R., Stanojlović R., Cvetanović N., RTB-Bor projection within the process of revitalization and privatization, XX International Serbian Symposium on Mineral Processing, Ed. Marković Z.S., Soko Banja, Serbia, 1-4 November 2006, Proceedings, pp. 1-8.
- [50] Gupta C.K., *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, Copyright © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [51] Gržetić I., Brčeski I., Degradacija borskih šljaka kao kontaminacioni process, Ekološka istina '95, Hotel "Jezero", Borsko jezero, Zbornik radova (1995) 95-100.
- [52] HAGLER BAILLY, INC., Best Management Practices in Nonferrous Metals Mining and Processing, Environmental Pollution Prevention Project (EP3), 1998. (http://cdam.minam.gob.pe/multimedia/contaminacion_industrial/PDF%20files/Mining%20manual/english/CHAPTER.6.pdf)
- [53] Hamamci C., Ziyadanogullari B., Effect of roasting with ammonium sulfate and sulfuric acid on the extraction of copper and cobalt from copper converter slag, *Separation Science and Technology*, 26 (1991) 1147-1154.
- [54] Herreros O., Quiroz R., Manzano E., Bou C., Vinals J., Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching, *Hydrometallurgy*, 49(1998) 87-101.
- [55] Himiya i tehnologiya peroksi vodoroda, Ed. G.A. Serišev, Himiya, Leningrad (1984)
- [56] Info Mine.com (<http://www.infomine.com/investment/metal-prices/copper/all/>)

- [57] Jalkanen H., Vehvilainen J., Poijarvi J., Copper in solidified copper smelter slags, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32 (2003) 65–70.
- [58] Kaksonen A.H., Lavonen L., Kuusenaho M., Kolli A., Närhi H., Vestola E., Puhakka J.A., Tuovinen O.H., Bioleaching and recovery of metals from final slag waste of the copper smelting industry, *Minerals Engineering*, 24 (2011) 1113–1121.
- [59] Khatibi A., Distribution of Elements in Slag, Matte and Speiss During Settling Operation, Master Thesis, Lulea University of Technology, 2008.
- [60] Lee J., Pandey B.D., Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – A review, *Waste Management*, 32 (2012) 3-18.
- [61] Li Y., Perederiy I., Papangelaki V.G., Cleaning of waste smelter slags and recovery of valuable metals by pressure oxidative leaching, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 607–615.
- [62] London Metal Exchange, 2011
(<http://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/copper/production-and-consumption/>)
- [63] London metal exchange (<http://www.lme.com/metals/non-ferrous/copper/>)
- [64] Marghussian V.K., Maghsoodipoor A., Fabrication of unglazed floor tiles containing Iranian copper slags, *Ceramics International*, 25 (1999) 617-622.
- [65] Mihailova I., Mehandjiev D., Characterization of fayalite from copper slags, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45 (2010) 317-326.
- [66] Mitovski A.M., Karakterizacija nestandardnih koncentrata bakra i mogućnosti njihove prerade, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2015.
- [67] Mitovski M., Ćirković M., Energija u metalurgiji bakra, RTB – Bor, Institut za bakar Bor, Bor, 2007.
- [68] Mitovski A., Štrbac N., Manasijević D., Sokić M., Daković A., Živković D., Balanović Lj., Thermal analysis and kinetics of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process, *Metalurgija* 54 (2015) 311-314. (Croatia)
- [69] Mitrović Z., Jovanović M., Sto godina borskog rudarstva 1903-2003. Sedamdeset pet godina basenskih flotacija 1929-2003; RTB Bor i Megatrend Univerzitet Beograd: Bor, 2007
- [70] Nadirov R.K., Syzdykova L.I., Zhussupova A.K., Usserbaev M.T., Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment, *International Journal of Mineral Processing*, 124 (2013) 145–149.
- [71] Najdenov I.M., Upravljanje procesima topljenja i rafinacije bakra u funkciji unapređenja energetske efikasnosti i ekonomske opravdanosti, Doktorska disertacija, TMF Beograd, 2013.

-
- [72] Norgate T.E., Jahanshahi S, Rankin W.J., Assessing the environmental impact of metal production processes, *Journal of Cleaner Production*, 15 (2007) 838-848.
- [73] Pazhani K., Jeyaraj R., Study on durability of high performance concrete with industrial wastes, *ATI – Applied Technologies & Innovations*, 2 (2010) 19-28.
- [74] Perederiy I., Dissolution of Valuable Metals from Nickel Smelter Slags by Means of High Pressure Oxidative Acid Leaching, Ph. D. Thesis, Graduate Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto, 2011.
- [75] Perek K.T., Bulut G., Önal G., Extraction of metals from copper slags of Küre by roasting and leaching, XXIII International Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey, 3-8 september, 2006, vol. 2, pp. 1425-1429.
- [76] Piatak N.M., Seal R.R., Hammarstrom J.M., Meier A.L., Briggs P.H., Geochemical Characterization of Slags, Other Mine Waste, and Their Leachate from the Elizabeth and Ely Mines (Vermont), the Ducktown Mining District (Tennessee) and the Clayton Smelter Site (Idaho), Open-File Report 03-260, U.S. Department of The Interior, U.S. Geological Survey, (2003).
- [77] Primary Metal Production
(http://www.chem.mtu.edu/chem_eng/faculty/kawatra/CM2200_Primary_Metals.pdf)
- [78] Pundhir NKS., Kamaraj C., Nanda P.K., Use of copper slag as construction material in bituminous pavements, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 64 (2005) 997-1002.
- [79] Reuter M.A., Review of metal recycling end-of-life products, residues, wastes, slags, design for sustainability, eco-labelling, Outotec in Brief, Third International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Belgium, 19-20 March (2013).
- [80] Reuter M., Xiao Y., Boin U., Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
- [81] Reyes-Bozo L., Godoy-Faúndez A., Herrera-Urbina R., Higuera P., Salazar J.L., Valdés-González H., Vyhmeister E., Antizar-Ladislao B., Greening Chilean copper mining operations through industrial ecology strategies, *Journal of Cleaner Production*, 84 (2014) 671-679.
- [82] Sanchez M., Sudbury M., Physicochemical characterization of copper slag and alternatives of friendly environmental management, *Journal of Mining and Metallurgy, Sect. B-Metall.*, 49 (2) B (2013) 161 – 168.
- [83] Sanchez M., Sudbury M., Reutilisation of primary metallurgical wastes: copper slag as a source of copper, molybdenum and iron – brief review of test work and the proposed way forward, Third International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Belgium, 19-20 March (2013), Proceedings, 135-146.

-
- [84] Sarrafi A., Rahmati B., Hassani H.R., Shirazi H.H.A., Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 457-459.
- [85] Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C, Davenport W.G.I., *Extractive Metallurgy of Copper*, Fifth edition, Elsevier, 2011.
- [86] Secondary Copper Smelting
(<http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch12/final/c12s09.pdf>)
- [87] Shen H., Forssberg E., An overview of recovery of metals from slags, *Waste Management*, 23 (2003) 933–949.
- [88] Shia C., Meyer C., Behnoodc A., Utilization of copper slag in cement and concrete – Review, *Resources, Conservation and Recycling*, 52 (2008) 1115–1120.
- [89] Shia C., Qian J., High performance cementing materials from industrial slags — a review, *Resources, Conservation and Recycling*, 29 (2000) 195–207.
- [90] Shugar A.N., Early Copper Production – Reconstructing the Pyrotechnological Process, *Metals Conservation Summer Institute*, May 27 –June 7 (2006).
- [91] Slag reprocessing: Magma Copper Company's, San Manuel facility, August 1993. US EPA.
- [92] Sokić M., Ilić I., Živković D., Vučković N., Investigation of mechanism and kinetics of chalcopyrite concentrate oxidation process, *Metalurgija* 47 (2008) 109-113. (Croatia)
- [93] Stanojlović R.D., Sokolović J.M., Topionička šljaka – produkcija i prerada šljake topionice bakra u Boru, *Monografija, Tehnički fakultet u Boru*, 2010., str. 33.
- [94] Stanojlović R., Štirbanović Z., Sokolović J., Optimizacija procesa flotiranja topioničke šljake u rudniku bakra Bor, *Bakar*, 31(1-2) (2006) 43-51.
- [95] Strauss E., Ardel G., Livshits V., Burstein L., Golodnitsky D., Peled E., Lithium polymer electrolyte pyrite rechargeable battery: comparative characterization of natural pyrite from different sources as cathode material, *Journal of Power Sources*, 88 (2000) 206-218.
- [96] Sukla L.B., Panda S.C., Jena P.K., Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 16 (1986) 153-165.
- [97] The World Copper Factbook 2014.
- [98] Tixier R., Devaguptapu R., Mobasher B., The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures, *Cement and Concrete Research*, 27 (1997) 1569-1580.

-
- [99] Tixier R., Microstructural development and sulfate attack modeling in blended cement-based materials, Ph.D. Thesis, 2000.
(http://enpub.fulton.asu.edu/cement/papers/Tixier_thesis.pdf)
- [100] Tong X., Han B., Ren S., Yang B., Recovery of Copper from Copper Smelter Slag by Flotation, *Applied Mechanics and Materials*, 496-500 (2014) 406-409.
- [101] Tshiongo N., Mbaya R.K.K., Maweja K., Leaching kinetics of Cu, Co, Zn, Pb and Fe from copper smelting slags cooled in different ways after tapping, *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 6th Southern African Base Metals Conference 2011*, 463-476.
- [102] Tudryn A., Tucholka P., Magnetic monitoring of thermal alteration for natural pyrite and greigite, *Acta Geophysica Polonica*, 52 (2004) 509-520.
- [103] Tumen F., Bailey N.T., Recovery of metal values from copper smelter slags by roasting with pyrite, *Hydrometallurgy*, 25 (1990) 317-328.
- [104] Tućan F., *Specijalna mineralogija, Školska knjiga, Zagreb, 1957.*
- [105] Urošević D.M., Dimitrijević M.D., Janković Z.D., Antić D.V., Recovery of copper from the copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 51 (2015) 73-82.
- [106] Urošević D., Stanojlović R., Magdalinović S., Spasojević V., Štirbanović Z., Possibility of application reagent mercaptobenzothiazol (R 407) in smelter slag flotation in aim to increase copper recovery, *41th International October Conference of Mining and Metallurgy, October 2009, Kladovo, Serbia, Proceedings*, pp.305-308.
- [107] Urošević D., Dimitrijević M., Milić S., Stevanović Z., Milanović D., Copper leaching from copper smelter slag and copper slag flotation tailings, *43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Eds. Marković D., Živković D. and Nestorović S., Kladovo, Serbia, October 12-15, 2011*, pp. 499-502.
- [108] Vazarlis H.G., Hydrochloric Acid-Hydrogen Peroxide Leaching and Metal Recovery from a Greek Zinc-Lead Bulk Sulphide Concentrate, *Hydrometallurgy*, 19 (1987) 243-251.
- [109] Virčikova E., Molnar L., Recovery of copper from dump slag by segregation process, *Resources, Conservation and Recycling*, 6 (1992) 133-138.
- [110] Virolainen S., Hydrometallurgical recovery of valuable metals from secondary raw materials, Ph. D. Thesis, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland (2013) p. 16.
- [111] Vitkova M., Ettler V., Johan Z., Kribek B., Šebek O., Mihaljevič M., Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia, *Mineralogical Magazine*, 74(2010) 581-600.

[112] Wang X, Geysen D, Van Gerven T, Blanpain B., Characterisation of copper slag in view of metal recovery, Third International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Belgium, 19-20 March (2013), Proceedings, 185-188.

[113] World Copper Factbook 2014

(<http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/19972014>)

[114] World Copper Resources

(<https://www.princeton.edu/~ota/disk2/1988/8808/880807.PDF>)

[115] Wu W., Zhang W., Ma G., Mechanical properties of copper slag reinforced concrete under dynamic compression, Construction and Building Materials, 24 (2010) 910–917.

[116] Xie Y., Xu Y., Yan L., Yang R., Recovery of nickel, copper and cobalt from low-grade Ni-Cu sulfide tailings, Hydrometallurgy 80 (2005) 54-58.

[117] Yang Z., Rui-lin M., Wang-dong N., Hui W., Selective leaching of base metals from copper smelter slag, Hydrometallurgy, 103 (2010) 25–29.

[118] Zain M.F.M., Islam M.N., Radin S.S., Yap S.G., Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag, Cement & Concrete Composites, 26 (2004) 845–851.

[119] Ziyadanogullari B., Recovery of Copper and Cobalt from Concentrate and Converter Slag, Separation Science and Technology, 35 (2000) 1963-1971.

9. BIOGRAFIJA

Ime i prezime: Daniela M. Urošević

Adresa: ul. Danila Kiša 4/3 Bor 19210

Telefon: 030 2495670

e-mail: daniela.urosevic@irmbor.co.rs

Daniela Urošević je rođena 22.02.1973. god. u Boru, gde je završila osnovnu i srednju školu. Nakon završetka srednje rudarsko-metalurške škole, smer rudarski tehničar za pripremu mineralnih sirovina, upisuje se školske 1992/93, na Tehnički fakultet u Boru, Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 22.02.2000. god. odbranom diplomskog rada pod nazivom "Luženje polimetalne rude Čoka Marin" kod prof. dr. Velizara Stankovića i stekla zvanje diplomiranog inženjera rudarstva za pripremu mineralnih sirovina. Na Tehničkom fakultetu u Boru stekla je zvanje magistra tehničkih nauka 02.10.2008. god. odbranom magistarske teze sa nazivom "Ispitivanje stabilnosti pulpe formirane od topioničke šljake za proces flotiranja" pod mentorstvom prof. dr. Zorana Markovića.

Od 2002. god. radi u Institutu za rudarstvo i metalurgiju, tada Institutu za bakar. Zvanje istraživač saradnik stekla je 2009. god. i u tom zvanju radi i sada. Državni ispit za diplomirane inženjere rudarstva, smer priprema mineralnih sirovina, položila je 09.03.2010. god. čime je stekla pravo za samostalni razvoj i nadgledanje investicionih projekata, kao i pravo za autorizaciju projektantskih radova. Od zasnivanja radnog odnosa radi na poslovima projektovanja i koncentrisanja mineralnih sirovina u odeljenju za PMS. Pri tome je angažovana na istraživanjima vezanim za modifikovanje, razvoj i validaciju novih metoda fizičko-mehaničkih ispitivanja metalnih i nemetalnih mineralnih sirovina (sitovna analiza, meljivost i flotacijska koncentracija). Odgovorna je za primenu i sprovođenje metoda za ispitivanje čvrstog otpada, a bavi se i upravljanjem, odlaganjem i reciklažom industrijskog otpada. Marta 2015. god., dobija funkciju glavnog inženjera Laboratorije za PMS.

Učestvovala je u izradi studija uticaja na životnu sredinu kao rukovodilac i saradnik, kao i na studijama tehnoloških ispitivanja metalnih i nemetalnih mineralnih sirovina. Učestvovala je u projektantskim timovima za izradu i tehničku

kontrolu glavnih i dopunskih rudarskih projekata kao i u izradi tehničkih rešenja. Angažovana je na projektima Ministarstva nauke i prosvete Republike Srbije. Deo je radnog tima projekta "Research on the integration system of spatial environment analyses and advanced metal recovery to ensure sustainable resource development", project supported by Japan International Cooperation Agency, (2015.-2019.) (research in charge for Output 3), u saradnji IRM-a Bor i JICA SATREPS Japan. Autor je i koautor više radova objavljenih u časopisima međunarodnog i nacionalnog značaja, kao i velikog broja radova saopštenih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja. Izradu doktorske disertacije započela je 2011. godine na Tehničkom fakultetu u Boru, na Katedri za hemiju i hemijsku tehnologiju.

10. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije

Radovi objavljeni u naučnim časopisima međunarodnog značaja M20

M22 Rad u istaknutom međunarodnom časopisu

1. **D. Urošević**, M. Dimitrijević, Z. Janković, D. Antić, Recovery of copper from copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching, Physicochem. Probl. Miner. Process., 51(1), (2015) 73-82, ISSN 1643-1049, IF (2013) = 0,862, M22 (8/21).
2. M. Dimitrijević, **D. Urošević**, Z. Janković, S. Milić, Recovery of copper from smelting slag by sulphation roasting and water leaching., Physicochem. Probl. Miner. Process., 52(1), (2016) 409-421, ISSN 1643-1049, M22 (9/20), IF (2014) =0.926

M24 Rad u časopisu međunarodnog značaja

1. M. Dimitrijević, **D. Urošević**, S. Milić, T. Urošević, Copper extraction from copper smelter slag with pyrite or flotation tailings followed by water leaching, Mining and Metallurgy Engineering Bor, 4 (2014) 157-165, ISSN 2334-8836

Zbornici međunarodnih naučnih skupova M30**M33 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini**

1. **D. Urošević**, M. Dimitrijević, S. Milić, Z. Stevanović, D. Milanović, Copper leaching from copper smelter slag and copper slag flotation tailings, 43th International October Conference on Mining and Metallurgy, October 2011, Kladovo, Serbia, Proceedings, pp. 499-502, ISBN: 978-86-80987-87-3

Zbornici skupova nacionalnog značaja M60**M63 Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini**

1. M. Dimitrijević, **D. Urošević**, S. Milić, D. Milanović, Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake prženjem sa sumpornom kiselinom i luženjem vodom, 6. Simpozijum reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Soko Banja, Septembar 2011, Zbornik radova, str. 95-101, ISBN 978-86-80987-86-6.
2. M. Dimitrijević, **D. Urošević**, S. Milić, S. Magdalinović, D. Milanović, Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake prženjem sa piritom ili flotacijskom jalovinom i luženjem vodom, 9. Simpozijum reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Zaječar, Septembar 2014, Zbornik radova, str. 235-239, ISBN 978-86-6305-025-9
3. M. Dimitrijević, **D. Urošević**, S. Milić, S. Alagić, Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake luženjem hlorovodoničnom kiselinom i vodonik peroksidom, 9. Simpozijum reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Zaječar, Septembar 2014, Zbornik radova, str. 241-247, ISBN 978-86-6305-025-9

Doktorska disertacija predstavlja rezultat istraživanja u okviru tekućeg projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja: *Razvoj tehnologija flotacijske prerade ruda bakra i plemenitih metala radi postizanja boljih tehnoloških rezultata* (broj projekta TR 33023, realizator Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, rukovodilac dr Dragan Milanović).

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Daniela M. Urošević

broj indeksa /

Izjavljujem

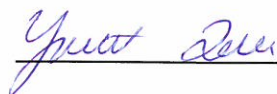
da je doktorska disertacija pod naslovom

Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake kombinovanim postupcima

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Boru, 18.01.2016.



Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake kombinovanim postupcima

Prilog 2.**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije
doktorskog rada**Ime i prezime autora Daniela M. UroševićBroj indeksa / Studijski program Hemijsko inženjerstvoNaslov rada Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake kombinovanim postupcimaMentor vanredni prof. dr Mile DimitrijevićPotpisani/a Daniela M. Urošević

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktorandaU Boru, 18.01.2016.

Prilog 3.**Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Ekstrakcija bakra iz topioničke šljake kombinovanim postupcima

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

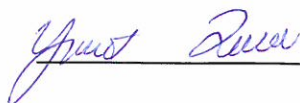
Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

Potpis doktoranda

U Boru, 18.01.2016.



1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.