

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Vesna T. Conić

**BIOTEHNOLOGIJA ZA TRETMAN
KOMPLEKSNIH SULFIDNIH
KONCENTRATA**

Doktorska disertacija

BOR, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Vesna T. Conić

**BIOTEHNOLOGY FOR TREATMENT OF
COMPLEX SULPHIDE CONCENTRATE**

Doctoral dissertation

BOR, 2015.

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor: redovni profesor, dr Mirjana Rajčić-Vujasinović,
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: docent, dr Vladimir Beškoski,
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

docent, dr Vesna Grekulović,
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

naučni savetnik, dr Vlastimir Trujić,
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

viši naučni savetnik, dr Biserka Trumić,
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Datum odbrane:

Zahvalnost

Ova doktorska disertacija urađena je u Centru za biogeotehnologiju Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru .

Temu za rad je predložila i radom neposredno rukovođila prof. dr Mirjana Rajčić Vujasinović, redovni profesor Tehničkog fakulteta u Boru, Univerziteta u Beogradu. Njoj dugujem svoju najiskreniju zahvalnost na znanju i iskustvu koje mi nesebično prenosi. Hvala joj na savetima prilikom izvođenja eksperimenata, na pomoći pri tumačenju rezultata na pažljivom čitanju i korigovanju doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem direktoru prof.dr Vlastimiru Trujiću i direktoru Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru dr Miletu Bugarinu na nesebičnoj pomoći i podršci.

Prof. Miroslavu Vrviću dugujem veliku zahvalnost na ideji i savetima za osnivanje „Centra za biogeotehnologiju u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru.“

Posebnu zahvalnost dugujem dr Vladimiru Bešković, na pomoći u osnivanju „Centra za biogeotehnologiju“ na nesebičnom davanju stručne literature, korisnim savetima prilikom pisanja disertacije, i pozitivnošću koje prenosi.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Vesni Grekulović koja me je stalno bodrila, na njenim korisnim savetima, i davanju stručnog materijala kao i na korekciji disertacije.

Za razumevanje, strpljenje, toleranciju i punu podršku tokom svih ovih godina rada na izradi ove disertacije, zahvaljujem se dr Biserki Trumić.

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

Bor, 2015.

Vesna Conić, MSc. dipl.inž.met.

Biotehnologija za tretman kompleksnih sulfidnih koncentrata

Rezime

Bioluženje niskorazrednog kompleksnog sulfidnog koncentrata Cu-Zn-Pb-Fe-Ag-Au iz majdanpečkog rudnog revira (RTB Bor, Srbija) sprovedeno je u reaktoru za bioluženje u struji vazduha sa dodatkom 0,15 % CO₂, u prisustvu mezofilne mešovite bakterijske kulture *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* i *Leptospirillum ferrooxidans*. Mezofilna kultura izolovana je iz kiselog rastvora (jamske vode) podzemne eksploatacije rudnika bakra, Bor-Srbija. Izolovana kultura adaptirana je u reaktoru koji je bio ispunjen 9K hranljivom podogom i pH sredine podešena je na 1,6. Proces bioluženja nastavljen je u istom reaktoru pod istim uslovima dodavanjem polimetaličnog koncentrata sa 87,04% čestica veličine ispod 10µm, pri čemu je gustina pulpe iznosila 8%. Izluženje metala iz ovog sulfidnog koncentrata nakon 50 dana iznosilo je za cink 89%, za bakar 83% i 68% za gvožđe. Kinetička analiza je pokazala da promena izluženja u funkciji vremena odgovara Spenser-Topley kinetičkom modelu za difuziono kontrolisane topohemijske reakcije.

Izdvajanje bakra i cinka, iz lužnog rastvora dobijenog nakon bioluženja polimetaličnog sulfidnog koncentrata izvršeno je postupkom solventne ekstrakcije. Solventna ekstrakcija bakra i cinka urađena je pomoću ekstragenasa LIX 984N i D2EHPA. Istraživanje je urađeno kako bi se utvrdili optimalni uslovi ekstrakcije i reekstrakcije bakra i cinka iz biolužnog rastvora. Ustanovljeno je da korišćenjem 7% LIX 984N rastvorenim u organskom rastvaraču kerozinu može da se ekstrahuje preko 99% bakra iz biolužnog rastvora koji sadrži 2,4 g/L Cu, u dva stepena ekstrakcije pri uslovima pH 1,6. i O:V = 1:1. Nakon solventne ekstrakcije bakra, iz efluenta koji sadrži 19,5 g/L cinka može biti selektivno i kvantitativno uklonjeno 99% Zn pomoću 20% D2EHPA u samo jednom stepenu ekstrakcije pri uslovima pH 1,13 i O:V = 1:1. U jednom stepenu reekstrakcije pri odnosu organske i vodene faze O:V= 4:1 dobija se rastvor koji sadrži 137 g/L cinka iz koga se može direktno vršiti njegovo elektrolitičko izdvajanje.

Bioluženjem polimetalčnih sulfidnih koncentrata pored obrazovanja lako rastvornih sulfata cinka i bakra, nagrađuje se i nerastvorni talog olovo(II)-sulfata. Za određivanje optimalnih parametara procesa luženja olova iz teško rastvornog taloga olovo(II)-sulfata primenjen je rastvor natrijum-hlorida. Za određivanje optimalnih parametara rastvaranja $PbSO_4$ pomoću rastvora NaCl na ostatku od bioluženja, eksperimenti su izvedeni sa sintetičkim olovo-sulfatom korišćenjem rastvora natrijum-hlorida različitih koncentracija. Pokazano je da se 100% izluženje Pb može postići pri koncentraciji NaCl od 250 g/L u trajanju od 20 min na temperaturi 80 °C i pri odnosu čvrsto:tečno = 1:20. Na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka, primenom Arenijusove jednačine za proces luženja Pb iz $PbSO_4$ dobijena je vrednost energije aktivacije, E_a od 13 kJ/mol.

Ključne reči: Bioluženje; Polimetalčni sulfidni koncentrat; Mezofili; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; Biolužni rastvor; Solventna ekstrakcija; Bakar; Cink; LIX 984N; D2EHPA; Obojeni metali; Plemeniti metali; Olovo (II)- sulfat;

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Uža naučna oblast: Ekstraktivna metalurgija

UDK number: 66.061.34:579.6:622.7(043.3)

Abstract

Bioleaching of low-grade complex Cu-Zn-Pb-Fe-Ag-Au sulphide concentrate from the Majdanpek ore body (RTB Bor, Serbia) was carried out in an aerated (air with 0.15 % CO₂) bioleaching reactor in the presence of mesophilic mixed bacterial culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, and *Leptospirillum ferrooxidans*. A mesophilic acidophiles culture was isolated from the acidic solution of the underground copper mine of Bor, Serbia. The reactor was filled with 9K nutrient medium at pH 1.6. The particle size was 87% d < 10 µm, with a pulp density of 8% (w/v). Bioleaching efficiency of metals from this sulphide concentrate after 50 days for zinc, copper and iron was 89%, 83%, 68%, respectively. Kinetic analysis showed that the change of leaching in the function of time corresponds to the Spencer-Topley kinetic model for diffusion-controlled topochemical reactions.

Extraction of copper and zinc from the leach liquor, obtained after bioleaching the polymetallic sulphide concentrates, is carried out by solvent extraction. Solvent extraction of copper and zinc was performed using the extractants LIX 984N and D2EHPA. Research has been done to determine the optimal conditions of extraction and stripping of copper and zinc from bioleaching solution. It has been found that using the 7% LIX 984N, dissolved in organic solvent kerosene, over 99% of copper from the bioleaching solution can be extracted, which contains 2.4 g/L Cu, in two stages of extraction at the conditions of pH 1.6. and O/A= 1. After solvent extraction of copper, from effluent which contains 19.5 g/L Zn, 99% of this metal can be selectively and quantitatively removed using the 20% D2EHPA in only one stage at the conditions of extraction, pH 1.13, and O:A = 1:1. In one stage of stripping at the organic and aqueous phase ratio O:A = 4:1, solution containing 137 g/L of zinc is obtained, from which its electrolytic extraction can be done.

By bioleaching the polymetallic sulphide concentrates, beside the formation of zinc and copper soluble sulphates, the insoluble precipitate of lead(II) sulfate is formed, too. To determine the optimal parameters of lead leaching from difficult soluble precipitate lead (II) sulfate, the sodium chloride solution is applied. For determination the optimal

parameters of of PbSO_4 dissolution with NaCl solution, the experiments were carried out with synthetic lead–sulfate using sodium chloride solution of various concentrations. It was shown that 100% Pb leaching can be achieved with NaCl concentration of 250 g/L, time 20 min, temperature 80°C and solid:liquid phase ratio = 1:20. Based on the experimental data, using the Arrhenius equation, the obtained value of activation energy is $E_a = 13 \text{ kJ / mol}$, for Pb leaching from PbSO_4 .

Key words: Bioleaching; Polymetallic sulfide concentrate; Mesophiles; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; Bioleaching solution; Solvent extraction; Copper; Zinc; LIX 984N; D2EHPA; Non-ferrous metals; Precious metals; Lead(II)- sulfate;

Scientific field: Metallurgical Engineering

Narrow scientific filed: Extractive Metallurgy

UDK number: 66.061.34:579.6:622.7(043.3)

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
1.1. Literaturni pregled i analiza dosadašnjih istraživanja u oblasti bioluženja	2
1.1.1. Nove tehnologije u hidrometalurgiji	3
1.1.1.1. Sulfatni proces	3
1.1.1.2. Luženje na visokim temperaturama	4
1.1.1.3. Procesi koji uključuju fino mlevenje	4
1.1.1.4. Sulfatno – hloridni proces	5
1.1.1.5. Hloridno luženje	5
1.1.1.6. Cymet proces	6
1.1.1.7. Cuprex proces	6
1.1.1.8. Outokumpu process (Hydrocopper)	7
1.2. Biohidrometalurška tehnologija za tretman sulfidnih minerala.....	7
1.2.1. Granulometrijski sastav	8
1.2.2. Mineraloški sastav	9
1.2.3. Karakteristike mikroba	10
1.2.4. Temperatura, pH vrednost, redoks potencijal	11
1.2.4.1. Temperatura	12
1.2.4.2. pH vrednost	12
1.2.4.3. Redoks potencijal	12
1.2.5. Hranljive supstance, CO ₂ , O ₂	13
1.3. Solventna ekstrakcija bakra i cinka	14
1.4. Tretman biolužnog ostatka	15
2. TEORIJSKE OSNOVE PROCESA	16
2.1. Mehanizam biohidrometalurških procesa prerade koncentrata	16
2.1.1. Mehanizam bioluženja	18
2.1.1.1. Direktni mehanizam	18
2.1.1.2. Indirektni mehanizam.....	21
2.2. Solventna ekstrakcija	23
2.2.1. Tok solventne ekstrakcije	26

2.2.1.1.	Redno cirkulaciono kolo	27
2.2.1.2.	Paralelno cirkulaciono kolo	28
2.2.2.	Rastvarači	29
2.2.3.	Uključivanje faze pranja	29
2.2.4.	Treća faza	30
2.2.5.	Minimiziranje prenosa nečistoća i maksimiziranje čistoće elektrolita	31
2.3.	Solventna ekstrakcija i elektrolitičko dobijanje bakra	32
2.3.1.	Hemizam solventne ekstrakcije bakra	32
2.3.2.	Organska faza	32
2.3.3.	Ekstragens	33
2.3.4.	Elektrolitičko dobijanje bakra	35
2.4.	Solventna ekstrakcija i elektrolitičko dobijanje cinka	36
2.4.1.	Ekstragens	36
2.4.2.	Elektrolitičko dobijanje cinka	38
2.4.3.	Uticaj nečistoća u elektrolitu	39
2.5.	Hidrometalurško dobijanje olova iz olovo–sulfata	42
3.	CILJEVI ISTRAŽIVANJA	44
4.	EKSPERIMENTALNA TEHNIKA	46
4.1.	Plan eksperimenata	46
4.2.	Metode i uređaji korišćeni u eksperimentima	47
4.2.1.	Granulometrijska analiza	47
4.2.2.	Mineraloška analiza koncentrata	48
4.2.3.	Analitička određivanja	48
4.2.3.1.	Atomska apsorpciona spektrofotometrija	48
4.2.3.2.	Elektrogravimetrijsko određivanje bakra	49
4.2.3.3.	Volumetrijska metoda za određivanje cinka	50
4.2.4.	Određivanje pH vrednosti i redoks potencijala	50
4.2.5.	Mikrobiološka kultura	51
4.2.6.	Karakterizacija mikrobiološke kulture	52

4.2.7. Određivanje kinetike bioluženja	52
4.2.8. Eksperimenti izdvajanja metala iz lužnog rastvora	52
4.2.8.1. Hemijska priprema rastvora	52
4.2.8.2. Solventna ekstrakcija bakra	52
4.2.8.3. Solventna ekstrakcija cinka	53
4.2.9. Laboratorijsko postrojenje za bioluženje, solventnu ekstrakciju i elektrolizu	53
4.2.9.1. Reaktor za hemijsku pripremu rastvora (bioluženje)	54
4.2.9.2. Mešaći i odvajači za solventnu ekstrakciju	55
4.2.9.3. Elektrolitička ćelija	58
4.2.10. Dobijanje olova	60
4.2.11. Dobijanje zlata i srebra	61
5. REZULTATI I DISKUSIJA	62
5.1. Bioluženje polimetalnog sulfidnog koncentrata	62
5.1.1. Karakterizacija koncentrata	62
5.1.2. Mikrobiološka kultura	63
5.1.2.1. Karakterizacija mikrobiološke kulture	64
5.1.2.2. Bakterijska kultura i nutrijent	64
5.1.2.3. Adaptacija kulture	64
5.1.3. Karakterizacija koncentrata	65
5.1.3.1. Mineraloška i hemijska analiza	65
5.1.3.2. Granulometrijska analiza	66
5.1.4. Laboratorijski test bioluženja	67
5.1.4.1. Analiza kinetike bioluženja	71
5.2. Solventna ekstrakcija	77
5.2.1. Hemijski sastav rastvora za solventu ekstrakciju	78
5.2.2. Reagensi	78
5.2.3. Eksperimentalna procedura	79
5.2.4. Oksidacija fero jona i precipitacija gvožđa	79
5.2.5. Oksidacija Fe ²⁺	80
5.2.6. Uticaj koncentracije rastvora LIX 984N u kerozinu na ekstrakciju bakra	81

5.2.7. Uticaj zaostalog Fe^{3+} nakon precipitacije na njegovu ekstrakciju	83
5.2.8. Ekstrakcija i reekstrakcija bakra	84
5.2.9. Ekstrakcija cinka	87
5.2.9.1. Uticaj pH vrednosti na procenat ekstrakcije cinka	87
5.2.9.2. Uticaj koncentracije rastvora D2EHPA na ekstrakciju cinka	88
5.2.9.3. Analza ekstrakcije cinka	88
5.2.9.4. Analza reekstrakcije cinka	90
5.3. Tretman bioluznog ostatka	91
5.3.1. Mineraloška analiza čvrstog ostatka	92
5.3.2. Uticaj koncentracije NaCl na stepen izluženja olova	93
5.3.3. Uticaj odnosa faza čvrsto:tečno na stepen izluženja olova	94
5.3.4. Uticaj vremena na stepen izluženja olova	96
5.3.5. Uticaj temperature na stepen izluženja olova	96
5.3.6. Uticaj koncentracije Cl^- na stepen izluženja olova	98
5.3.7. Analiza kinetike procesa	98
5.3.8. Dobijanje zlata i srebra.....	104
6. ZAKLJUČAK	107
7. LITERATURA	109
Biografija	
Radovi iz doktorske disertacije	
Prilog 1	
Prilog 2	
Prilog 3	

1. UVOD

Rudna ležišta bakra, cinka i olova ove metale sadrže najčešće u obliku njihovih sulfidnih minerala. Oksidni, sulfatni, hloridni i karbonatni minerali su u prirodi zastupljeni u mnogo manjoj meri jer su mnoga od tih jedinjenja rastvorna u vodi (Habashi, 1970). Za uspešno luženje te vrste minerala može se upotrebiti razblažena sumporna kiselina (Pacović, 1980; Rajčić-Vujasinović, 2000). Sulfidni minerali zahtevaju prisustvo nekog oksidansa da bi metali iz njih mogli biti prevedeni u vodeni rastvor, ili pirometalurški tretman. Klasičan pirometalurški postupak dobijanja bakra obuhvata prženje, topljenje, konvertovanje, anodnu i elektrolitičku rafinaciju. Savremene pirometalurške tehnologije teže da objedine što veći broj pirometalurških stupnjeva i da se svi oni odigravaju u jednom ili dva agregata, po mogućnosti kontinuirano. Ovim procesima prethodi flotaciona koncentracija sa operacijama drobljenja, mlevenja, same flotacije i razdvajanje čvrste i tečne faze. Zamena za pirometalurški postupak traži se u oblasti hidro i elektrometalurgije. Elektrometalurški postupak dobijanja bakra podrazumeva, kao najverovatniju, šemu po kojoj bi bio tretiran koncentrat bakra u elektrohemijском reaktoru u kojem bi suspenzija tog koncentrata predstavljala anodu (Vuković, i dr., 2008). Na Tehničkom fakultetu u Boru su krajem dvadesetog veka vršena ekstenzivna istraživanja direktne elektrohemijske oksidacije pojedinih sulfidnih minerala bakra (Rajčić-Vujasinović, 1989; Rajčić-Vujasinović i dr., 2001; Stanković i dr., 1985; Stanković, 1986; Antonijević i dr., 1998; Vuković i dr., 2008) kao i koncentrata bakra (Bogdanović, 2005). U oblasti hidrometalurgije razvijeni su mnogi novi postupci koji će bit detaljnije prikazani u sledećem poglavlju. Na početku ovog veka, međutim, najintenzivnija istraživanja u oblasti luženja sulfidnih sirovina vezana su za primenu bakterija u ovim procesima (Bosecker, 1997; Donati i dr., 2007; Johnson i dr. 1997)

Poslednjih godina u oblasti biohidrometalurgije istraživanja u svetu su usmerena u pravcu uloge mikroorganizama, osim u luženju minerala, i u tretmanu metala, ugljeva, otpadnih materijala i u oblasti zaštite životne sredine (Beškoski i dr 2012; Jekić i dr., 2007, Laugier i dr 2012). Danas uporedo sa razvojem novih tehnologija za proizvodnju metala, osnovni pravci razvoja usmereni su ka remedijaciji eksploatisanih rudnika i

ekološkoj zaštiti rudarskih industrija (Beškoski i dr., 2012; Beškoski i dr., 2011; Solević i dr., 2011; Ilić i dr., 2011; Novaković i dr., 2012). Izuzetan doprinos razvoju ove oblasti dale su naučne discipline u genetici, biohemiji, elektrohemiji, mikrobiologiji, hidrometalurgiji, hemiji i geologiji. Prvi pokušaji da se na sulfidnim sirovinama Rudnika bakra Bor primeni proces bakterijskog luženja potiču još iz sedamdesetih i osamdesetih godina dvadesetog veka (Vrvić i dr., 2003).

Značajna istraživanja u oblasti biohidrometalurškog postupka luženja polimetalčnih sulfidnih koncentrata koji sadrže bakar, nikal, cink, olovo, zlato i srebro ostvarena su u svetu. Bio-hidrometalurški tretman kompleksnih, nisko-metalbilansnih koncentrata obojenih metala zauzima bitno mesto u savremenim istraživanjima mogućnosti dobijanja korisnih komponenti iz ovakvih sirovina (Giaveno i dr., 2007; Gericke i dr., 2008; Patel i dr., 2012; Rawlings i dr., 2007). Bogatih ruda obojenih i plemenitih metala je sve manje, što uslovljava potrebu za razvojem novih tehnologija, koje bi s obzirom na raspoložive sirovine i kapacitete, zadovoljile tehnološki, ekonomski i ekološki sve složenije zahteve (Tipre i dr., 2004; Darezereshki i dr., 2011; Brierley i dr., 2008; Gericke i dr., 2009a). Pirometalurška tehnologija za proizvodnju bakra ekonomski ne zadovoljava preradu kompleksnih sirovina sa prosečnim sadržajem bakra od 2% u koncentratu. Tretman polimetalčnih koncentrata postupkom bioluženja može imati komercijalni značaj u odnosu na primenu konvencionalnog pirometalurškog načina prerade. Preradom polimetalčnih sulfidnih koncentrata pirometalurškim postupkom ne bi se moglo izbeći formiranje oksida metala pa tako i gubitak ovih metala. Ova činjenica ukazuje na opravdanu primenu Pb–Zn sulfidnih koncentrata samo kao dodatka u šaržu za topljenje radi korekcije sastava šarže podesne za dalju preradu, a nikako kao samostalnog koncentrata. Pirometalurškom preradom polimetalčnih sirovina koje sadrže bakar, proizveo bi se nekvalitetan bakar pri čemu bi i životna sredina bila ugrožena s obzirom na gasovite produkte i šljake, koje su produkt pirometalurških procesa.

1.1. Literaturni pregled i analiza dosadašnjih istraživanja u oblasti bioluženja

Podsticaj za razvoj nove tehnologije pojavio se prvenstveno iz razloga rešavanja nedostataka pirometalurških tehnologija u pogledu:

- emisije SO₂,
- zasićenosti tržišta sumpornom kiselinom,
- visoke cene koštanja.

Zbog svih ovih razloga intenzivno se radi na iznalaženju efikasnijeg i jeftinijeg tehnološkog postupka tretmana koncentrata.

1.1.1. Nove tehnologije u hidrometalurgiji

Što se tiče hidrometalurških procesa, oni mogu da budu grupisani prema sredini u kojoj se odvijaju, kako sledi:

- *Sulfatni procesi*
- *Luženje na visokim temperaturama*
- *Procesi koji uključuju fino mlevenje*
- *Sulfatno–hloridni procesi*
- *Hloridni (hloridno–bromidni) procesi*
- *Cymet proces*
- *Cuprex proces*
- *Outokumpu process (Hydrocopper)*

1.1.1.1. Sulfatni proces

Proces se odvija u sulfatnoj sredini pri čemu se koristi kiseonik kao oksidans. Potreban je povišen pritisak i visoka temperatura (150–225°C) da bi se postiglo izluženje za vreme od 1–2 sata. Finim mlevenjem ispod 20µm postiže se efikasnost kinetike luženja na nižim temperaturama. Za luženje na atmosferskom pritisku sa finim mlevenjem potrebno je 12–24 sata da bi se postigla visoka ekstrakcija bakra. U gotovo svim hidrometalurškim procesima bakar se dobija pomoću takozvanog SX–EW (skraćenica od engleskih reči *solvent extraction–electrowinning*) postupka, to jest pomoću solventne ekstrakcije praćene elektrolitičkim dobijanjem. Dobijanje plemenitih metala je problem kod većine hidrometalurških procesa i zbog toga se tom segmentu posvećuje posebna pažnja pri izboru tehnologije koja će se primeniti za pojedine sirovine. Dobijanje zlata

iz oksidnih lužnih taloga cijanizacijom je uspešno, dok je dobijanje srebra mnogo teže zbog formiranja srebro–jarozita.

1.1.1.2. Luženje na visokim temperaturama

Placer Dome proces, koji se još naziva proces oksidacije pod pritiskom (James A. King, 1997), uspešno se koristi u industriji zlata. U tom procesu, sulfidni minerali bakra bivaju rastvoreni na visokoj temperaturi u oksidacionim uslovima (220°C), što rezultira brzim i kompletnim izluženjem bakra praćenim hidrolitičkom precipitacijom gvožđa u obliku hematita, kao i ostalih primesa. Karakteristike procesa su:

- Visoka ekstrakcija bakra i kinetika luženja bez finog mlevenja
- Plemeniti metali mogu se dobiti cijanizacijom lužnog ostatka
- Potrošnja kiseonika je visoka, jer se sav sumpor prevodi u sulfat
- Visoka potrošnja gašenog kreča za neutralizaciju kiselih rastvora, osim ako se ne koriste za luženje, kao što je planirao Phelps Dodge.

Demonstraciono postrojenje za tretman 136 tona koncentrata na dan za proizvodnju oko 16.000 tona katodnog bakra godišnje putem solventne ekstrakcije / elektrolitičke ekstrakcije izgrađeno je u Arizoni–SAD–Phelps Dodge. Postrojenje je uspešno pušteno u martu 2003.

1.1.1.3. Procesi koji uključuju fino mlevenje

Procesi u kojima se koriste fino samlevene sirovine su Activox i procesi Nenatech (I.J. Corrans i dr. 1993, M. Horan, 1996). Veličina čestica koncentrata za proces luženja posle mlevenja je ispod 20µm. Ovi procesi uključuju:

- Temperaturu luženja koja je niža od temperature topljenja sumpora 119°C.
- Elementarni sumpor formiran u procesima ostaje u lužnom ostatku. Ovo dovodi do teškoća za dobijanje plemenitih metala iz lužnog ostataka.
- Neki sulfati koji se proizvode, precipitiraju se kao gips.
- Gvožđe se precipitira kao jarozit.

1.1.1.4. Sulfatno–hloridni proces

Dodatakom hlorida pri procesu sulfatnog luženja poboljšava se kinetika luženja i smanjuje se temperatura luženja. Sulfatno hloridni procesi luženja prikazani su u tabeli 1 (Evangelou i dr., 1995). Sumpor se oksiduje do elementarnog oblika a bakar se dobija procesom solventne ekstrakcije i elektrolitičkog dobijanja.

Tabela 1. Sulfatno hloridni proces (Evangelou i dr., 1995)

Procesi	Lužni agens	Reagens	Sredina	Proizvodnja sumpora	Nivo razvoja
Antler.Noranda	HCl- CuCl ₂ - CuSO ₄	O ₂ MnO ₂	Pod pritiskom	S	Laboratorijski
BHAS proces	H ₂ SO ₄ -Cl ⁻	O ₂ , NaCl	Atmosferski	S	U toku
CESL proces	<u>H₂SO₄-Cl⁻</u>	O ₂ , NaCl	Pod pritiskom	S	Demonstraciono postrojenje

1.1.1.5. Hloridno luženje

Hloridno luženje sulfida bakra je zadobilo mnogo pažnje u proteklih nekoliko decenija. D.S. Flett je dao pregled hloridnih postupaka u hidrometalurgiji za luženje kompleksnih sulfida (Flett, 2002). Glavni hloridni i bromidni procesi su prikazani u tabeli 2 (Dutrizac, 1978). Hloridni procesi imaju nekoliko prednosti u odnosu na sulfatne procese, te obuhvataju:

- Bržu kinetiku uz mnogo praktičnije izvođenje atmosferskog luženja.
- Gotovo svi sulfidi su oksidovani do elementarnog sumpora.
- Visoka rastvorljivost metala je prednost jer je manja zapremina rastvora za naredne postupke.

Glavni problemi su:

- Hloridni rastvori zahtevaju specijalne materijale što dovodi do relativno visokih kapitalnih troškova održavanja postrojenja.

- Katodni bakar se ne proizvodi direktno elektrolitičkim dobijanjem iz hloridnih rastvora.

Feri-hlorid je glavni lužni agens pri luženju bakra hloridima. U većini hloridnih procesa, bakar se dobija solventnom ekstrakcijom i elektrolitičkim taloženjem. Pri oksidacionom luženju sa visokim sadržajem hlorida rastvara se srebro dok zlato ostaje u lužnom ostatku. Srebro se može dobiti cementacijom sa bakrom, dok će se bakar dobiti SX-EW postupkom. Dobijanje zlata iz lužnog ostatka cijanizacijom je otežano zbog prisustva elementarnog sumpora. Takođe pirit se ne može značajno izlužiti i zlato koje se nalazi u piritu ne može se izdvojiti.

Tabela 2. Hloridni i hloridno-bromidni procesi (Dutrizac, 1978)

Procesi	Lužni agens	Reagens	Ponovno dobijanje metalnog praha	Proces dobijanja bakra	Nivo razvoja
CLEAR	CuCl ₂ -NaCl	O ₂ , vazduh	Au u ostatku.; Ag na Cu	EW	Komercijalni (1976-82)
CYMET	FeCl ₃ -CuCl ₂ -NaCl	H ₂ , pesak	Au u ostatku.; Ag u rastv.	H ₂ redukc.	Pilot postrojenje
Cuprex	FeCl ₃ -NaCl	Cl ₂	Au u ostatku.; Ag na Cu	EW	Laboratorijski
Outokumpu	FeCl ₃ -NaCl	Cl ₂	Au u ostatku.; Ag na Cu	EW	Pilot postrojenje (u planu)
Intec	NaCl-BrCl	Vazduh, CaCO ₃	Au i Ag u rastvoru	Redukcija /precip./EW	Pilot postrojenje

1.1.1.6. Cymet proces

U ovom procesu sulfidni koncentrat bakra se podvrgava dvostepenom protivstrujnom luženju feri hlorid / kupri hlorid / natrijum hlorid slanim rastvorom (McNamara i dr., 1978). Gvožđe se precipitira kao jarozit i kao hidroksid gvožđa tokom drugog stepena luženja. Bakar se izdvaja redukcijom vodonikom u reaktoru u fluidizovanom sloju.

1.1.1.7. Cuprex proces

U ovom procesu, sulfidni koncentrat bakra se luže feri hloridnim rastvorom u dve faze pri čemu nastaje rastvor kupri hlorida (Zunkel, 1993). Dobijeni rastvor se podvragava

procesu solventne ekstrakcije i elektrolize i pri tome se dobija bakarni prah. U procesu elektrolize u katodnom prostoru dobija se bakarni prah, kuprohlorid i joni hlora. Joni hlora preko dijafragme dospevaju u anodni prostor i pri tome se oksidišu u gasoviti hlor koji se koristi za oksidaciju kupro jona (nasatilih u katodnom prostoru) u kupri jone. Na ovaj način dobijeni regenerisani rastvor kupri jona dodaje se lužnom rastvoru za luženje koncentrata bakra. Odbakreni hloridni rastvor vraća se u anodni prostor elektrolizera.

1.1.1.8. *Outokumpu process (Hydrocopper)*

Outokumpu je razvio nov proces hloridnog luženja nazvan Hidrokoper proces. U tom procesu luženje halkopiritnog koncentrata vrši se na atmosferskom pritisku u kupri hloridnom slanom rastvoru (Hyvarinen i dr., 2002). Bakar se iz lužnog rastvora dobija precipitacijom kupro oksida pomoću natrijum hidroksida. Reaktanati mogu biti: kaustična soda, hlor za oksidaciju lužnog rastvora, vodonik za redukciju kupro oksida do bakra. Bakar bez primesa ide na topljenje a zatim na livenje.

1.2. **Biohidrometalurška tehnologija za tretman sulfidnih minerala**

Kao jedna od alternativa postojećim tehnologijama tretmana koncentrata ispituje se i razvija hidrometalurški postupak luženja koncentrata primenom bakterija–biohidrometalurgija. Kada je rastvor koji se uvodi u proces solventne ekstrakcije dobijen bioluženjem, skraćenica SX–EW se proširuje tako da glasi BL–SX–EW (*bioleaching – solvent extraction–electrowinning*).

Biohidrometalurški procesi imaju višestruku prednost:

- smanjena je potrošnja energije,
- moguća je prerada koncentrata sa nižim sadržajem određenog minerala,
- obično ne emituje štetne produkte i
- smanjena je zagađenost otpadom koji sadrži metale.

Biohidrometalurški procesi se odvijaju najčešće bez korišćenja štetnih hemikalija pri čemu se dobijaju vodeni rastvori koji se lakše mogu kontrolisati i tretirati u odnosu na produkte dobijene pirometalurškim postupkom.

Bioluženje predstavlja ekstrakciju metala iz sirovine koja zahteva prisustvo oksidanasa da bi metal mogao da bude preveden u rastvor, uz pomoć rastvarača koji sadrži mikroorganizme izolovane iz minerala, ruda, koncentrata ili rudničkih voda. To je proces pri kojem dolazi do prevođenja metala u rastvorni oblik delovanjem mikroba, hemolitotrofnih ćelija koje egzistiraju na veoma niskim pH vrednostima.

Najizučavaniji mikroorganizam u ovoj oblasti je *Thiobacillus ferrooxidans*, danas preimenovan u *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Kelli i dr., 2000). Metali se u mineralima najčešće nalaze u obliku sulfida, pa se luženje metala iz sulfidnih sirovina sastoji u biooksidaciji sulfida metala u odgovarajuće lako rastvorne sulfate iz kojih se metal lako može ekstrahovati (Poly, 1987; Savić i dr., 2008). Postupak kod kojeg je metal uz pomoć bakterija ekstrahovan u vodeni rastvor, zove se bioluženje. Pošto ovaj proces uključuje oksidaciju, takođe se može nazvati biooksidacija. Termin biooksidacija se obično koristi za procese u kojima je ekstrakcija metala povećana mikrobiološkim razlaganjem minerala, ali ekstrahovani metal nije rastvoren. Primer za to je dobijanje zlata iz arsenopiritne rude gde zlato ostaje u mineralu nakon biooksidacije a do rastvaranja dolazi u sledećem postupku cijanidnog luženja (Rawlings i dr., 2011).

Bioluženje ima nekoliko tehnoloških, ekoloških i ekonomskih prednosti u poređenju sa pirometalurgijom.

Bioluženje koncentrata, u poređenju sa hidrometalurškim postupkom ima tu prednost da ne zahteva prženje, postrojenje za proizvodnju sumporne kiseline i pranje gasovitih efluenata (Gericke i dr. 2009a, Giaveno i dr. 2007). Proces bioluženja zavisi od brojnih faktora kao što su: granulometrijski sastav sirovine, njen mineraloški sastav, karakteristike samih mikroba, temperatura, pH vrednost, redoks potencijal. Svi ovi elementi su relevantni za procenu tehničke i ekonomske izvodljivosti procesa bioluženja.

1.2.1. Granulometrijski sastav

Granulometrijski sastav igra veliku ulogu u procesima biooksidacije. Određivanjem granulometrijskog sastava može se bliže definisati postupak bioluženja. Za luženje odlagališta koristi se grumenje u veličini od nekoliko centimetara. Za luženje na gomili koriste se čestice veličine oko jednog centimetra. Za luženje odlagališta potrebno je i po

nekoliko godina a za luženje na gomili potrebno je 5–10 meseci, dok je za luženje u bioreaktorima potrebno znatno kraće vreme luženja u sistemu kontinuiranog rada serije bioreaktora.

Upotrebom bioreaktora sa mešanjem najsitnijih čestica direktno se utiče na poboljšanje kinetike bioluženja. Smanjenjem veličine zrna povećava se stepen izluženja, jer se povećava broj ćelija pričvršćenih za mineral. Upotreba čestica manjih od 6,4 se ne preporučuje, jer se propustljivost smanjuje pa samim tim i dotok kiseonika i ugljen dioksida iz vazduha. Nemati i saradnici (Nemati i dr., 2000) smatraju da bi sitnija struktura od 6,4 μm mogla da ima negativan uticaj na performanse mikroba. Kod veće veličine zrna broj mikrobioloških vezivanja bio bi manji, pa samim tim i sposobnost rasta i razvoja ćelija. Manje metala bi bilo izloženo luženju čime se smanjuje kontakt bakterije i metala. Takođe Olubambi i saradnici (Olubambi i dr., 2008) smatraju da bi se javila neuniformna raspodela sumpora koji je potreban za rast mikroba.

1.2.2. Mineraloški sastav

Poznavanje mineraloškog sastava minerala u rudi veoma je značajno za razumevanje bioloških procesa pri rastvaranju uz pomoć mikroba, čime se omogućava optimizacija procesa i način prerade (Olubambi i dr., 2008).

Vrsta minerala kao i sastav i struktura rude bitno utiču na stepen rastvaranja metala postupkom bioluženja. Bioluženje sekundarnih sulfidnih minerala bakra (halkopirita, CuFeS_2 , arsenopirita, Cu_3AsS_4) je lakše od bioluženja primarnih minerala bakra (kovelina, CuS , halkozina, Cu_2S i bornita, Cu_5FeS_4), na šta je u svom radu ukazao Enrlieh (Enrlieh i dr., 2001). Ustvari, industrijski procesi bioluženja rude bakra su trenutno fokusirani isključivo na procese bioluženja sekundarnih minerala.

Primarni sulfidi bakra su najzastupljeniji u prirodi, pa je tretman ovih minerala postupkom bioluženja postao izazov za istraživače kako na naučnom, tako i na tehnološkom nivou.

Do narušavanja kristalne rešetke sulfidnog minerala u toku bioluženja dolazi zbog znatno većeg jonskog radijusa sulfatnog jona u odnosu na sulfidni anjon. Tako mikrobi dobijaju pristup novim neizreagovanim mestima (Vučetić i dr., 1978).

1.2.3. Karakteristike mikroba

Najzastupljeniji i najčešće primenjivani mikrobi za mikrobiološko dobijanje metala su hemolitoautotrofne bakterije roda *Acidithiobacillus* i to oblici *At. ferrooxidans* i *At. thiooxidans* (Lundgreen and Silver, 1980; Torma and Banhegyi, 1984).

Ove ćelije koriste gvožđe i sumpor kao izvor energije. Feri jon oksidiše sulfid minerala omogućavajući prevođenje metala u rastvor. Redukovana jedinjenja sumpora dobijena pri oksidaciji ferri jonima dodatno se oksiduju do sulfata, održavajući pri tom niske pH vrednosti potrebne za aktivnost ćelija i delovanje ferri jona. Redukovano gvožđe nastalo tokom dejstva na mineral, ponovo se oksiduje mikroorganizama (Rohwerder id r., 2007, Beškoski i dr. 2008).

Otkriće bakterija u kiselim drenažnim vodama prvi put je objavljeno 1947 (Colmer i dr., 1947). U industrijskoj primeni bioluženje bakra može se pripisati Kennecott Copper Corporation (Zimmerley i dr., 1958). Od sredine protekle decenije, bioluženje bakra se sve više primenjuje.

Bakterije sadržane u sulfidnim mineralima bakra za luženje i tretman uključuju tri opsega radnih temperatura:

Na radnoj temperaturi od 20-40 °C najveću aktivnost imaju mezofilne bakterije, roda:

- *Acidithiobacillus ferrooxidans*
- *Acidithiobacillus thiooxidans*
- *Leptospirillum ferrooxidans*

Na radnoj temperaturi medijuma od 40-55 °C najveću aktivnost imaju umereno termofilne bakterije roda:

- *Sulfobacillus acidophilus*
- *L. thermoferrooxidans*
- *S. thermosulfidooxidans*

Na radnoj temperaturi medijuma od 55-85 °C najveću aktivnost imaju ekstremno termofilne bakterije roda:

- *Acidianus brierley*
- *Acidianus infernus*
- *Acidianus ambivalens*

Na mestima gde je nemoguće kontrolisati sterilne uslove kao kod luženja na gomili operacije bioluženja se izvode upotrebom prirodne mikroflore na lokaciji postojeće rude.

To je prednost jer su ti mikroorganizmi već prilagođeni uslovima koji vladaju u tom staništu (autohtoni mikroorganizmi). Međutim, na taj način, period koji prethodi efikasnom luženju, tzv. start-up period može biti preterano dug, jer početni broj mikroorganizama nije dovoljan da generiše značajne promene u sistemu.

Taj period se može skratiti povećavanjem broja autohtonih mikroorganizama njihovim umnožavanjem u otvorenom ili zatvorenom bioreaktoru uz dodatak odgovarajućeg izvora azota i fosfora. Kod pojedinih praktičnih primera na industrijskom nivou za luženje se koristi rastvor od prethodnog luženja koji sadrži prihvatljiv broj mikroba u cilju smanjenja početnog "start up" perioda (Gericke, M. i dr., 2009a).

Unutar gomile postoji veliki je broj mikroorganizama uključujući bakterije, arhae, mezofile, termofile, itd (Norris, 2007). Sa promenom životne sredine, vremenom se i mikrobiološka populacija promenila, (Demergasso i dr., 2009; Mutch i dr., 2009). Nažalost, nije lak zadatak da se identifikuje dominantna populacija (Johnson i Hallberg, 2007). Tehnika molekularne biologije se pokazala efikasnom, ali je, nažalost, skupa i složena.

Većina nutritivnih elemenata potrebnih mikroorganizmima nalazi se u okruženju samih rudnika, ali nekih od njih, kao što su azot i fosfor, često nema u potrebnim količinama, naročito u sušnim zonama. U procesu bioluženja, poželjno je prisustvo mnogo više mikroorganizama kako bi se ubrzala ekstrakcija metala (Van Hille i dr., 2009).

1.2.4. Temperatura, pH vrednost, redoks potencijal

U procesu bioluženja mikrobi su izloženi uticaju: temperature, pH vrednosti i redoks potencijala.

1.2.4.1. *Temperatura*

Acevedo sa saradnicima (Acevedo i dr., 2007) sugerira da tokom bioluženja dolazi do promene u temperaturi sistema. Glavni razlog je aktivnost mikroba usled hemijske oksidacije sumpora. Ove promene temperature se teško kontrolišu, posebno kod luženja odlagališta, in situ i luženja na gomili. Promenom temperature određene populacije povećavaju svoju aktivnost, dok je druge umanjuju prema sopstvenom optimalnom opsegu temperature rasta. Međutim, temperaturu ne treba povećavati preko optimalne temperature rasta mikroba, jer bi se u tom slučaju smanjila mikrobiološka aktivnost kao i kinetika bioluženja.

1.2.4.2. *pH vrednost*

Mikroorganizmi koji su uključeni u proces bioluženja sulfidnih minerala, su acidofili koji su aktivni u pH opsegu od 1,5 do 3,0 (Pronk i dr., 1992). U toku bioluženja svako odstupanje pH vrednosti moguće je korigovati. Nepokretni sloj će razviti pH profile koji utiču na različite načine, kako na aktivnost ćelija tako i na ekstrakciju metala. Rastvor unutar rudnog tela, koji se koristi za luženje, može imati odgovarajuću pH vrednost, ali to ne znači da će pH lužnog rastvora filma oko čestica rude biti odgovarajuća. Radna sredina procesa trebalo bi da bude do pH 2,0 jer preko te vrednosti može doći do obrazovanja jarozita $KFe^{3+}_3(OH)_6(SO_4)_2$ koji ometa mehanizam ekstrakcije metala (Hiroyoshi i dr., 1999).

Međutim, pH ne bi trebalo da padne ispod 1,0 jer bi to imalo negativan uticaj na sposobnost ćelija da rastu i da se razvijaju. Tokom bioluženja pH vrednost teži da se promeni uglavnom kao rezultat mikrobiološke aktivnosti, odnosno usled oksidacije fero jona i redukovanih jedinjenja sumpora. Prvi proces doprinosi povećavanju pH vrednosti, dok drugi dovodi do njenog snižavanja.

1.2.4.3. *Redoks potencijal*

Praćenje promene redoks potencijala Eh u postupku bioluženja je veoma značajno. Redoks potencijal je fizička veličina koja se menja tokom operacije bioluženja kao

posledica aktivnosti mikroba (Cordoba i dr., 2008). Tokom ekstrakcije bakra, nivo redoks potencijala, E_h , je visoko zavisan od odnosa koncentracija feri i fero jona u rastvoru.

Obično je na početku operacije bioluženja E_h lužnog rastvora oko 350 mV i ekstrakcija bakra postaje značajna kada redoks potencijal bude preko 450 mV. Iz tog razloga, redoks potencijal, E_h , je važna promenljiva koja ukazuje na odnos koncentracija pojedinih jonskih vrsta koje se menjaju za vreme procesa bioluženja. Zato se ova veličina može koristiti za procenu ponašanja sistema u toku trajanja procesa.

Gerike je sa saradnicima (Gericke i dr., 2009) eksperimentalno dokazala da se ekstrakcija bakra iz halkopirita postiže pri vrednostima E_h od 300–700 mV.

1.2.5. Hranljive supstance, CO_2 , O_2

Za rast i razvoj mikroba potrebno je dodavati hranljivi rastvor, kiseonik i ugljen–dioksid. Hranljivi rastvor za rast bakterija predstavlja kombinaciju više soli: 3,2g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,4g K_2HPO_4 i 0,8g $(NH_4)_2SO_4$ na litar (Lundgreen and Silver, 1980).

U procesu bioluženja mikroorganizmima je potreban izvor energije, izvor ugljenika i kiseonika kako bi bili sposobni da rastu i budu aktivni.

Kiseonik ćelije koriste za metabolizam dok CO_2 ćelija koristi kao jedinstven izvor ugljenika. Pošto oba gasa imaju nisku rastvorljivost u vodi pa i u rastvoru za luženje, neophodno je da se u procesu oba gasa prenose barem istom brzinom, jer u slučaju kiseonika, on nastaje i od reakcije oksidacije sulfidnih minerala.

Kotivo sa saradnicima (Cautivo i dr., 2009) sugeriše da će nedostatak bilo kojeg gasa usporiti ceo proces i smanjiti efikasnost ekstrakcije metala. Potrošnja gasa direktno zavisi od broja živih ćelija i njihove aktivnosti. Ukoliko su ćelije više aktivne, veća će biti potrošnja gasa.

Udeo ugljendioksida prisutnog u vazduhu je relativno nizak u odnosu na udeo kiseonika. U toku većeg perioda vremena bioluženja brzina prenosa je dovoljna da zadovolji potražnju za kiseonikom, ali ne i potražnju za ugljendioksidom. Bastias sa saradnicima (Bastias i dr., 2010) predlaže da se vazduh obogati ugljen dioksidom.

1.3. Solventna ekstrakcija bakra i cinka

Iako se pirometalurškim postupkom mogu tretirati polimetalne sirovine koje sadrže metale Cu, Zn, Fe, Pb, Au i Ag, to nije prihvatljivo, jer bi došlo do gubitka ovih metala kao i do visokog zagađenja i visokih kapitalnih investicija. Prednosti biohidrometalurškog tretmana ovakvih sirovina opisane su u poglavlju 1.1, kao i u literaturi (Conić i dr, 2014). Nakon bioluženja dobija se rastvor iz kojeg je selektivnom ekstrakcijom odgovarajućim ekstragensima moguće dobiti visoko čiste metale LME (London Metal Exchange)–A kvaliteta. Za ovako kvalitetan bakar, na londonskoj berzi metala dobija se premija.

Poslednjih decenija sintetizovan je veoma veliki broj ekstragenasa koji se koriste u hidrometalurgiji i koji pokazuju odličnu selektivnost za pojedine jone metala. Takođe odgovaraju na sve veće zahteve za dobijanje što čistijeg proizvoda i zaštite životne sredine (Sole, 2003). Nakon bioluženja polimetalnog sulfidnog koncentrata dobija se sulfatni rastvor bakra i cinka i gvožđa kao neželjene prateće komponente. Bakar može biti selektivnom ekstrakcijom razdvojen od gvožđa pomoću organskog ekstragensa LIX 984N koji predstavlja smešu aldoksima i ketoksima (Kongolo 2003; Watling i dr. 2009; Panda, i dr 2012; Banza i dr., 2002; Sahu i dr 2004; Cvetkovski i dr., 2009; Stevanović i dr., 2009).

Zbog nedostatka efikasnih reagenasa za ekstrakciju cinka i relativno niske cene ovog metala, primena ekstrakcije cinka iz sulfatnog rastvora je ograničena (Hao i dr., 2003). U ovom radu za ispitivanje mogućnosti ekstrakcije cinka iz cink sulfatnog rastvora korišćen je ekstragens di-(2-etilheksil) fosforna kiselina (D2EHPA) rastvorena u rastvaraču kerozinu D80 koji je selektivan za metale Cu, Cd, Co, Ni koji su štetni pri elektrolitičkom dobijanju cinka. Neki autori za ekstrakciju cinka koriste CYANEX 272 (Sarangi i dr., 2007). Međutim D2EHPA je jeftiniji i daje bolje rezultate ekstrakcije na nižim pH vrednostima (Silva i dr., 2005; Cox, 1992). Ekstragens (D2EHPA) je efikasno organsko jedinjenje za ekstrakciju Zn iz rastvora sumporne kiseline pri niskim pH vrednostima (2,5-3,5) (Wen-qing i dr., 2007; Simonin i dr., 2003; Jianbing i dr., 2006; Guezzen i dr., 2012; Principe i dr., 2005; Principe i dr., 2004; Mansur i dr., 2002; Ramachandra i dr., 2005; Pereira i dr., 2007; Vahidi i dr., 2009). U ovom pH opsegu ako je gvožđe prisutno u rastvoru za luženje, ono bi se potpuno ekstrahovalo (Kongolo i

dr., 2003; Cox, 1992; Cole i dr., 2002). Iz tog razloga potrebno je nakon bioluženja uraditi hidroksidnu precipitaciju gvožđa radi dobijanja što čistijeg rastvora i nesmetanog vođenja procesa solventne ekstrakcije bakra i cinka (Dittrich i dr., 2009).

1.4. Tretman biolužnog ostatka

Ćvrsta komponenta nakon procesa bioluženja predstavlja novu sirovinu obogaćenu metalima kao što su Pb, Au i Ag koju je odgovarajućim metodama moguće valorizovati. Pirometalurškim tretmanom polimetaličnih koncentrata u procesu prženja deo olova se gubi kao olovo–oksid, a jedan deo zaostaje u pržencu koji se upućuje u plamenu peć na proces topljenja.

Proces u konvertorima je potpuno autogen, jer se egzotermnim reakcijama u prisustvu kiseonika razvija velika količina toplote. Zbog toga olovo postaje toliko tečljivo da može dovesti do curenja na čeonom delu konvertora, pri čemu stvara put za curenje bakra i predstavlja opasnost po ozid peći.

Hidrometalurškim tretmanom ovih koncentrata sumporno–kiselim lužnim rastvorima, nakon filtriranja matičnog luga, olovo zaostaje kao teško rastvorni talog olovo(II)–sulfata (Kalashnikova, 2006; Stanojević i dr., 1997). Njegove deponije, s obzirom na otežanu mogućnost dalje prerade PbSO_4 bile bi gotovo neizbežne. Istraživanja su pokazala da se 45% Pb može izlužiti rastvorom MgCl_2 , dok se 95% Pb može izlužiti rastvorom CaCl_2 (Sinadinović i rd., 1997).

Serijske eksperimenata rađene na luženju olova iz olovo(II)-sulfata rastvorima CaCl_2 i MgCl_2 pokazuju da se olovo može uspešno lužiti hloridnim rastvorima (Geidarov i dr., 2009, Nikolić i dr., 2004).

Olovni koncentrat tretirani su postupcima kao na primer: autoklavno-redukcionim postupak na 523–623 K, pri korišćenju rastvora NaOH, uz uduvavanje vodonika kao reducenta; luženje koncentrata u hloridnim rastvorima gvožđa (75 g/L FeCl_3), natrijuma (250 g/L NaCl), a zatim se iz dobijenog PbCl_2 elektrolizom sa DSA anodama dobija metalno olovo; luženje koncentrata olova u rastvoru azotne kiseline, sa elektrolizom rastvora PbNO_3 i dobijanjem olova i luženje koncentrata olova vodom pri veoma visokom pritisku (25–30 MPa) (Nikolić, 2004).

2. TEORIJSKE OSNOVE PROCESA

2.1. Mehanizam biohidrometalurških procesa prerade koncentrata

Velika je uloga mikroorganizama u formiranju i degradaciji minerala u zemljinoj kori. Oponašanjem mehanizama koji se dešavaju u prirodnom okruženju i primenom u laboratorijskim i industrijskim uslovima sa malim varijacijama koje se odnose uglavnom na broj prisutnih mikroorganizama moguće je zameniti poznate procese za preradu koncentrata bioprocima koji imaju višestruku prednost: smanjuju potrošnju energije, omogućavaju preradu koncentrata sa nižim sadržajem određenog minerala, obično ne emituje štetne produkte i smanjuju zagađenje otpadom koji sadrži metale.

Proučavanjem mehanizma biorazgradnje minerala i primenom u praksi mogu se unaprediti dosadašnji postupci prerade mineralnih sirovina. Na slici 2.1.1. prikazan je izgled jedne vrste mikroorganizama koji učestvuju u biohidrometalurškim procesima (Karavaiko i dr., 1988).



Slika 2.1.1. Izgled jedne vrste mikroorganizama koji učestvuju u biohidrometalurškim procesima (Karavaiko i dr., 1988).

Tip mikroorganizama koji se najčešće pojavljuju u procesima bioluženja, njihov metabolizam, optimalna pH vrednost i temperatura na kojoj su najaktivniji prikazani su u tabeli 2.1.1. (Karavaiko i dr., 1988).

Tabela 2.1.1. Tip mikroorganizama, metabolizam, optimalna radna pH vrednost i temperatura (Karavaiko, 1988).

Tip mikroorganizama	Metabolizam	pH optimalna	Opseg temperature (°C)
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	anaerobne/ Fe/kisela sredina	2.4	28-35
<i>T. prosperus</i>	Halotolerant/ Fe/ kisela sredina	2.5	30
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Fe samo	2.5-3.0	30
<i>Sulfobacillus acidophilus</i>	Fe/ kisela sredina	- • -	50
<i>S. thermosulfidooxidans</i>	Fe/ kisela sredina	—	50
<i>L. thermoferrooxidans</i>	Fe	2.5-3.0	40-50
<i>Acidianus brierleyi</i>	kisela sredina	1.5-3.0	45-75
<i>A. infernus</i>	kisela sredina	1.5-3.0	45-75
<i>A. ambivalens</i>	kisela sredina	1.5-3.0	45-75
<i>Sulfurococcus yellowstonii</i>	Fe/ kisela sredina	-	60-75
<i>T. thiooxidans</i>	kisela sredina		25-40
<i>T. acidophilus</i>	kisela sredina	3.0	25-30
<i>T. caldus</i>	kisela sredina		40-60
<i>Sulfolobus</i> <i>Solfataricus (arhea)</i>	Fe/ kisela sredina	-	55-85
<i>S. rivotincti (arhea)</i>	Fe/ kisela sredina	2.0	69
<i>S. yellowston (arhea)</i>	Fe/ kisela sredina	-	55-85

Metali mogu da se prevedu u rastvoran oblik iz nerastvornog minerala direktno uključivanjem u metabolizam mikroorganizama, ili indirektno dejstvom proizvoda metabolizma. Biohemijske reakcije, koje se upotrebljavaju u biohidrometalurgiji,

prvenstveno se odnose na oksidaciju sumpora ili sulfidnih minerala. Mnogi metali mogu da se izluže iz odgovarajućih sulfida, i to je iskorišćeno u komercijalnim procesima bakterijskog luženja. Neki metali u prirodi ne postoje kao sulfidi, već kao teško rastvorni oksidi, koje tionske bakterije ne mogu da oksiduju. Najbolji primer su rude urana, kod kojih je, i pored toga što je dokazano da *At. ferrooxidans* može direktno da oksiduje jedinjenja urana (IV), dominantna indirektna oksidacija (Vrvić, 1991). Naime, rude urana skoro uvek prati pirit koji tionske bakterije oksiduju do gvožđe(III)–sulfata, a on dalje oksiduje uran(IV) (Kuznetsova, 1970):



Uopštena i uprošćena reakcija, koja se često upotrebljava za opisivanje bakterijskog luženja, je (Karavaiko, 1970):



gde je:

Me - dvovalentni metal

Mo - mikroorganizmi

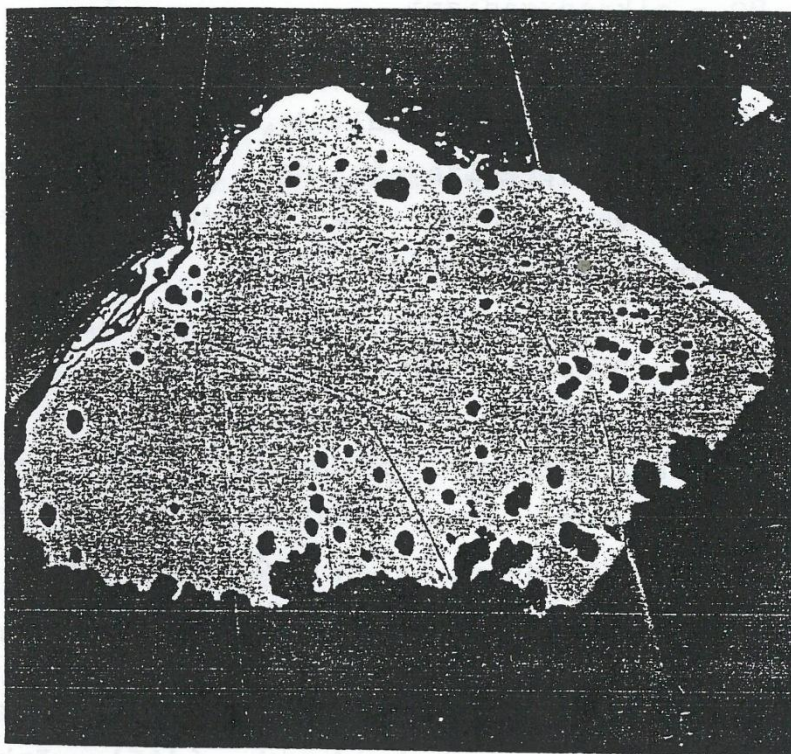
Procesi bakterijskog luženja sulfidnih minerala su u krajnjoj liniji rezultat dejstva tionskih bakterija, koje sulfid upotrebljavaju kao izvor energije i elektrona u prisustvu drugih, za metabolizam neophodnih organskih jedinjenja (podloga).

2.1.1. Mehanizam bioluženja

2.1.1.1. Direktni mehanizam

Mnogobrojna proučavanja interakcije ćelija *At. ferrooxidans* sa površinom sulfidnih minerala pomoću SEM analize ukazuju da bakterije direktno rastvaraju kristale sulfida (Vrvić, 1991). Inkubacijom suspenzije ispranih ćelija *At. ferrooxidans* sa sintetičkim supstratima dolazi do usvajanja kiseonika i rastvaranja metala, što se opisuje

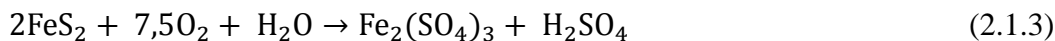
uprošćenom jednačinom (2.2). Dodatkom 10^{-2} – 10^{-4} mol/dm³ gvožđe(III) jona u suspenziju sintetičkog sulfida, brzina ekstrakcije metala se udvostručuje. Mnogi aspekti su od značaja za direktno dejstvo specifičnih bakterija koje oksiduju sulfide i gvožđe(II) jon. Učinak bakterija je u vezi sa uticajem tečne i čvrste kristalne faze, to jest njihovog hemijskog sastava i kristalne strukture. Bakterije "zaposedaju" odgovarajuće delove površine kristala sulfida, tako da kontakt omogućava najbolje iskorišćenje energije. Fizički, interakcija ćelija tionskih bakterija sa površinom sulfida dovodi do njegovog rastvaranja i stvaranja mikro udubljenja slika 2.1.2., to jest dovodi do korozije površine, koja se dalje širi na druge kristalne jedinice, što zavisi od njihovog međusobnog rastojanja.



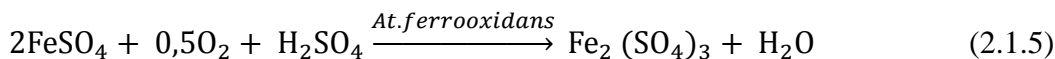
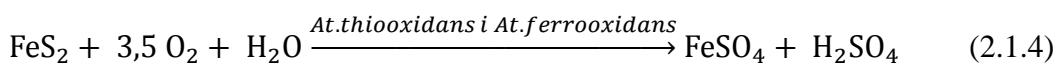
Slika 2.1.2. čestica pirita sa dubokim porama koje su nastale dejstvom tionskih bakterija. čestica je po dužoj dimenziji oko 80 μ m (Vrvić, 1991)

Takođe mogu da nastanu i metaboliti koji potpomažu oksidaciju sulfidnih minerala. Sulfidi gvožđa (pirit, markasit, pirhotin i troilit, a posebno pirit, zbog zastupljenosti i ravnomerne raspodele gvožđa u prirodi stalni su pratioci sulfida drugih metala i ležišta ruda metala uopšte. To je glavni razlog što je mehanizam bakterijske oksidacije ovog

sulfida prvi proučen. Mehanizam bioluženja sulfida koji sadrže gvožđe dejstvom tionskih bakterija (*At. thiooxidans* i *At. ferrooxidans*) na pirit sastoji se od reakcije oksidacije Fe²⁺ do Fe³⁺ jona što se može prikazati sledećim jednačinama (Evangelou, i dr., 1995):

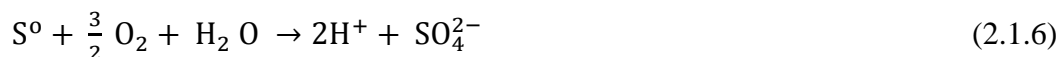


Proces direktne bakterijske oksidacije pirita odvija se u dva stepena:



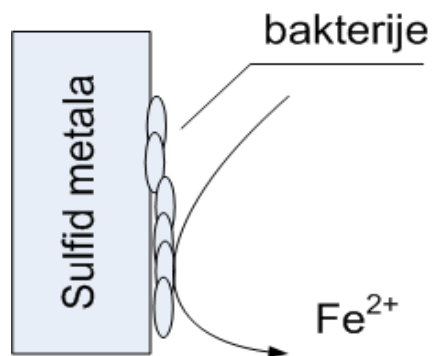
Reakcije prikazane jednačinama (2.1.4) i (2.1.5) odvijaju se simultano u prirodnim staništima (Zavarzin, 1972).

Kada su prisutne tiobakterije onda je mehanizam dopunjen još jednim procesom koji je opisan sledećom jednačinom (Johnson i dr., 1993):



Bakterije, gljive i arhae koje su izolovane iz prirode, sposobne su da degradiraju sulfide i dele se u tri grupe prema temperaturnosti na kojoj pokazuju najveću aktivnost: mezofilne (najveća aktivnost je na temperaturi do 35 °C), umereno termofilne (najveća aktivnost je na temperaturi do 55 °C) i ekstremno termofilne (najveća aktivnost je na temperaturi do 75 °C).

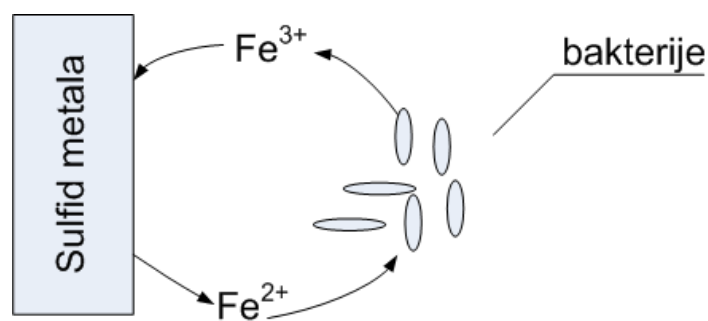
Na slici 2.1.3. prikazan je direktan mehanizam bioluženja, kada su bakterije na samoj površini sulfida metala.



Slika 2.1.3. Direktan mehanizam bioluženja (Schippers, 1999)

2.1.1.2. Indirektni mehanizam

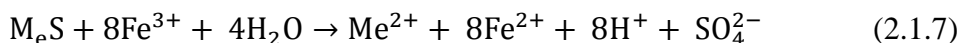
Gvožđe(III)–sulfat, koji nastaje direktnom bakterijskom oksidacijom, jako je oksidaciono sredstvo i može da rastvara različite minerale sulfida metala. Luženje dejstvom gvožđe(III)–sulfata, kao proizvoda metabolizma *At. ferrooxidans*, hemijski je proces i naziva se indirektni mehanizam bakterijskog luženja zato što se odvija u odsustvu kiseonika ili živih ćelija slika 2.1.4.



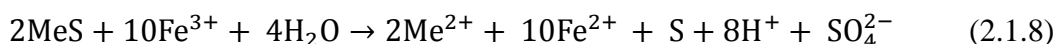
Slika 2.1.4. Indirektan mehanizam bioluženja (Schippers, 1999)

Uloga rastvora gvožđe(III)-sulfata i kiseonika u oksidaciji sulfidnih minerala detaljno je proučavana. Minerale kao što su galenit (PbS), halkopirit (CuFeS_2), bornit (Cu_5FeS_4) i sfalerit (ZnS) oksiduje rastvor gvožđe(III)–sulfata znatno brže nego pirit i markasit, dok se kovelin (CuS), halkozin (Cu_2S) i molibdenit (MoS_2) sporo oksiduju. Gvožđe(III)–joni su posebno ili zajedno sa tionskim bakterijama značajna jonska vrsta koja učestvuje

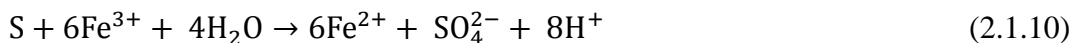
u indirektnoj hemijskoj oksidaciji sulfidnih minerala. Potpuna oksidacija sulfida dvovalentnih metala (Me) gvožđe(III)–jonima obično se prikazuje zbirnom jednačinom:



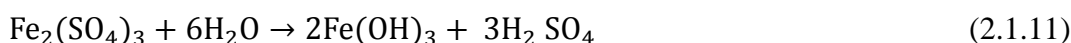
U slučaju nepotpune oksidacije, kao proizvod se dobija i elementarni sumpor:



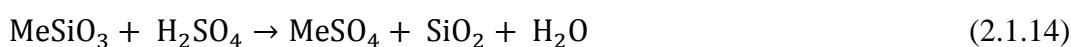
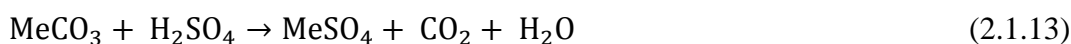
Do kog stepena će se odvijati hemijska oksidacija rastvorom gvožđe(III)–sulfata zavisi od odnosa koncentracije gvožđe(III) i gvožđe(II) jona, kao jonskog para koji intermedijarno prenosi elektrone, pH i E_h , sredine. Elementarni sumpor može da se oksiduje bioloski (*At. thiooxidans* i *At. ferrooxidans*) i takođe posredstvom gvožđe(III)–jona (Silverman, 1967):



Prisustvo *At. ferrooxidans* obezbeđuje ponovnu oksidaciju gvožđe(II) jona koji nastaje kao proizvod hemijske oksidacije sulfida, što omogućava kružni proces, koji se naziva i "fero–feri ciklus". To je oksidacioni proces koji se sastoji iz dva dela: (a) hemijska oksidacija sulfidnih minerala pomoću rastvora gvožđe(III)–sulfata i (b) regeneracija gvožđe(III) jona pomoću *At. ferrooxidans*. Gvožđe(III) jon je na pH većem od 2 podložan hidrolizi. Proces je postupan a kao proizvod se dobija i sumporna kiselina. Potpunom hidrolizom dobija se gvožđe(III) – hidroksid, koji se taloži na česticama supstrata:



Sumporna kiselina koja se dobija direktnom oksidacijom pirita, indirektnom oksidacijom pirita i sulfidnih supstrata, direktnom i indirektnom oksidacijom sumpora, kao i hidrolizom gvožđe(III) jona, održava pH sredine na nivou koji favorizuje razvoj acidofilnih tionskih bakterija, a takođe je to dobro za kiselinsko luženje različitih oksidnih (oksidi, karbonati i silikati) minerala dvovalentnih metala, pri čemu se dobijaju uglavnom rastvorni sulfati (jedan od izuzetaka je olovo(II)–sulfat:



Dakle, indirektnim mehanizmom luženja bi mogla da se obuhvate i kiselinska luženja oksidnih minerala, dejstvom sumporne kiseline koja se dobija i biogenim i abiogenim putem (Vrvić, 1991).

2.2. Solventna ekstrakcija

Osnovni cilj primene metoda za prečišćavanje i koncentrisanje metala iz rastvora je dobijanje rastvora iz koga bi metal mogao efikasno da se izdvoji. U slučajevima kada je koncentracija korisnog metala i deset puta manja od pratećih primesa– (primer – bakar u lužnim rastvorima), a u izvesnim slučajevima i hiljadu puta manja (primer–renijum u lužnim rastvorima), za razdvajanje i obogaćivanje metala primenjuje se: solventna ekstrakcija, jonska izmena, zatim taloženje, kristalizacija i cementacija (Pacović , 1980). Solventna ekstrakcija je proces koji se zasniva na prevođenju supstance iz jedne tečne faze u drugu, koja se ne meša sa prethodnom. Jedna faza je obično polarni rastvarač (voda), a druga nepolarni (benzol, ugljentetrahlorid).

Teorija solventne ekstrakcije zasnovana je na različitim naučnim zakonitostima hemijske termodinamike, teorije rastvora, koordinacione hemije, hemijske kinetike, teorije prenosa masa. Izbor ekstragenta zahteva korišćenje dostignuća organske hemije, hemije koordinacionih jedinjenja i elektrohemijske.

Solventna ekstrakcija urana iz vodenih rastvora opisana je jos 1841. godine u radovima Peligota (Peligot). U industrijskim razmerama ekstrakcija urana uvedena je tek 1942.

godine, i to kao proces prečišćavanja, a znatno kasnije, oko 1955., kao proces za koncentrisanje urana iz lužnih rastvora. Solventna ekstrakcija se danas intezivno koristi za prečišćavanje i koncentrisanje kalijuma, arsena, kadmijuma, nikla, kobalta, cinka, pa čak i aluminijuma. Postupak je, dakle, veoma univerzalan, jer može da se primeni za mnoge metale u širokim dijapazonima koncentracije. Ekstrakcija nalazi primenu i pri odvajanju organskih supstanci iz otpadnih voda. U tehnološkom smislu solventna ekstrakcija lako se automatizuje i već danas predstavlja standardan metod sa tendencijama daljeg razvoja (Pacović N., 1980).

Imajući u vidu da ekstrakcija predstavlja proces prevođenja elemenata, ili njihovih jedinjenja, iz vodene u organske rastvore koji se međusobno ne mešaju, očigledno je da je za njeno ostvarivanje potreban višefazni sistem. U najvećem broju slučajeva to je dvofazni sistem sastavljen od vodene i organske faze.

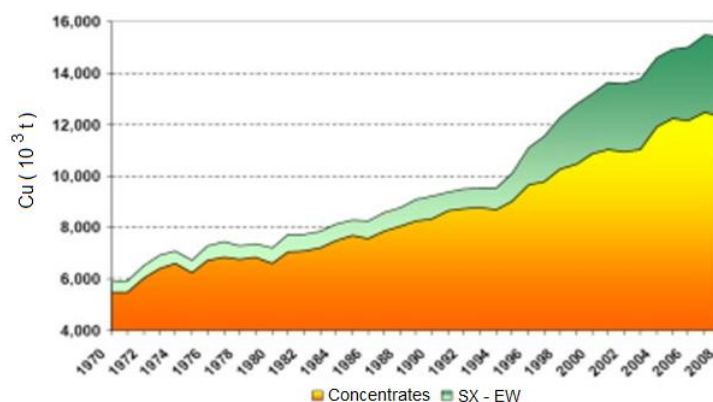
Vodena faza predstavlja vodeni rastvor jedne ili više supstanci sa raznim stepenima kiselosti ili baznosti. Rastvorena supstanca se naziva rastvorak. Vodena faza se uravnotežava sa organskom fazom u cilju izdvajanja, koncentrisanja ili, rede, prevođenja u neki drugi oblik jedne ili više supstanci.

Ekstragensi su organska jedinjenja pomoću kojih se ostvaruje ekstrakcija. Ukoliko je ekstragens u čvrstom stanju, on se koristi rastvoren u nekom rastvaraču (npr. kupferon u benzolu, ugljentetrahloridu). Ukoliko je ekstragens u tečnom stanju, može se koristiti samostalno (dietiletar, aceton, metilizobutilton i dr.), ili u smeši sa inertnim rastvaračima (kerozin, benzol, heksan i dr.).

Razblazivač je inertni rastvarač pomesan u bilo kom odnosu sa ekstragensima; smanjuje viskozitet mešavine i na taj način poboljšava razdvajanje faza i umanjuje mogućnost stvaranja emulzije koja je u zavisnosti od međufaznog napona u interakciji razblazivač–ekstragens–voda.

U uslovima ravnoteže rastvora i ekstragensa, rastvorak iz vodene faze prelazi u organsku. Raspodela rastvorka u vodenu i organsku fazu u zavisnosti je od brojnih faktora, npr. rastvorljivosti rastvorka u pojedinim fazama, prirode i sastava faze, vrste nastalog jedinjenja i dr. Nakon uspostavljene ravnoteže u sistemu, vrši se razdvajanje faza, pri čemu se javlja ostatak neorganske vodene faze, tzv. rafinat, i najčešće je bezvredan rastvor.

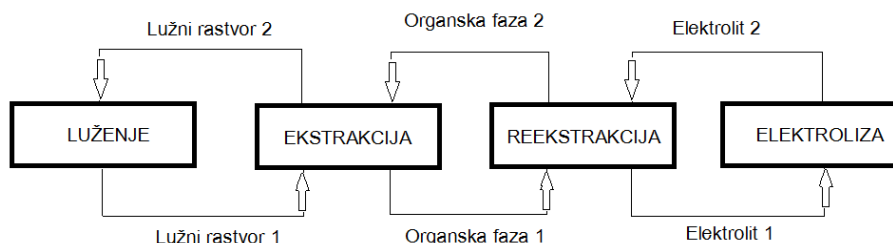
Ekstrakciju skoro u svim slučajevima prati reekstrakcija, proces ponovnog prevođenja ekstrahovane supstance, rastvorka iz organske faze u vodu. Kako reekstrakcija predstavlja obrnut proces ekstrakciji, uslovi pri kojima se ona izvodi moraju biti različiti od onih kojima je izvedena ekstrakcija. Solventna ekstrakcija (SX) je proces prečišćavanja lužnog rastvora i koncentrisanja jona metala pri čemu nastaje obogaćeni lužni rastvor (na engleskom: PLS od *pregnant liquid solution*) iz kojeg se elektrolizom može dobiti visoko kvalitetna katoda. Većina lužnih rastvora, bez obzira na postupak kojim su proizvedeni su suviše razblaženi sa sadržajem metala (1–10 g/L) takođe i nečistoća (1–20 g/L Fe, i dr.), i nisu dovoljno provodljivi za direktnu elektrodepoziciju metala visoke čistoće. Elektrolizom ovih rastvora će se proizvesti mek, praškast, i nečisti metal. Elektrolitička ekstrakcija (EW) u industriji zahteva bogat elektrolit visoke čistoće sa visokom provodljivošću, koji sadrži dovoljno visoku koncentraciju metala. Visoka koncentracija metala obezbeđuje (a) da su joni uvek prisutni pri katodnom sloju sa odgovarajućim gustinama struje koje omogućavaju ekonomičnu brzinu izdvajanja i (b) daje glatku, visoke gustine, visoke čistoće, spremnu za tržište katodu. Visoka provodljivost elektrolita je omogućena visokom koncentracijom kiseline, u slučaju bakra 175–190 g/L H₂SO₄. Solventna ekstrakcija omogućava proizvodnju čistog, koncentrovanog elektrolita metala iz razblaženih lužnih rastvora koji sadrže nečistoće. Kombinovana tehnologija SX–EW nastavlja da raste na značaju budući da se sve više metala dobija ovim postupkom. Na slici 2.2.1. prikazana je ukupna godišnja proizvodnja bakra u svetu, kao i proizvodnja SX–EW postupkom. Jasno je da udeo hidrometalurški proizvedenog bakra svakom godinom postaje sve veći.



Slika 2.2.1. Grafički pregled proizvodnje bakra u svetu SX–EW postupkom

2.2.1. Tok solventne ekstrakcije

Tok procesa solventne ekstrakcije u prečišćavanju metala iz lužnih rastvora čine dva osnovna kontinuirana procesa: ekstrakcija i reekstrakcija, sa sledećim postupcima (slika 2.2.2.):

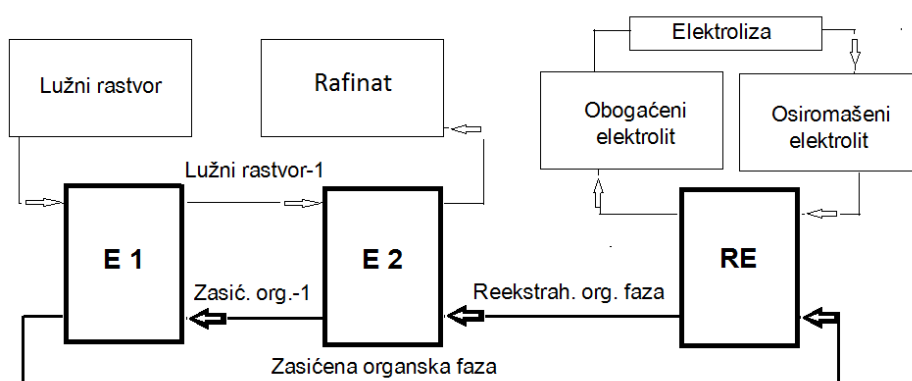


Slika 2.2.2. Šematski prikaz procesa SX ekstrakcije

- U procesu ekstrakcije, lužni rastvor – napojni rastvor za SX proces koji obično sadrži (1–10 g/L Me, 0,5–5 g/L H₂SO₄) dovodi se u kontakt sa organskom fazom koja sadrži organski ekstraktant. Ekstragens prenosi jone željenog metala iz vodene faze u organsku fazu, ostavljajući sve druge vrste nečistoća prisutne u lužnom rastvoru u vodenoj fazi.
- Organska faza, sada obogaćena sa Me, i osiromašena vodena faza (rafinat), su razdvojene putem gravitacije.
- Rafinat se vraća nazad u cirkulaciono kolo za luženje gde se kiselina proizvedena u procesu ekstrakcije može ponovo koristiti.
- U procesu reekstrakcije, obogaćena organska faza se dovodi u kontakt sa jakim kiselim osiromašenim elektrolitom koji sadrži 175-190 g/L H₂SO₄ iz elektrolitičke ekstrakcije (EW), koji reekstrahuje jone Me iz organske faze i prevodi ih u elektrolit.
- Osiromašena organska faza (još poznata kao jalova) i obogaćena bakrom vodena faza su razdvojene putem gravitacije.
- Osiromašena organska faza se vraća nazad u kolo za ekstrakciju radi kontakta sa svežim lužnim rastvorom.
- Obogaćeni elektrolit se šalje na elektrolitičko dobijanje gde se joni Me redukuju i elektrohemijski talože na katodi.

2.2.1.1. Redno cirkulaciono kolo

Najjednostavnije cirkulaciono kolo solventne ekstrakcije bakra obično ima dva stepena ekstrakcije sa protivstrujnim protokom vodene i organske faze, i jednostepenom reekstrakcijom slika 2.2.3. Kroz ove dve faze ekstrakcije obično se prenese oko 90% Cu iz lužnog rastvora u ekstragens. Međutim, preostali (Me) koji ostaje u rafinatu nije izgubljen: Rafinat se vraća i koristi u procesu luženja kako bi se iskoristio (Me) i visok sadržaj kiseline. Jednostepenom reekstrakcijom 50–65% (Me) iz organske faze prelazi u elektrolit i obogaćuje ga.



Slika 2.2.3. Redno cirkulaciono kolo solventne ekstrakcije (SX) sa protivstrujnim protokom vodene i organske faze

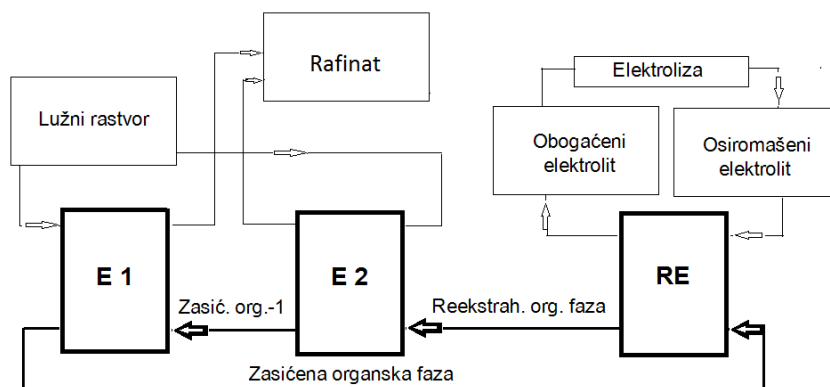
Iskorišćenje (Me) se može povećati dodavanjem ekstrakcionih i reekstrakcionih kola, takođe i povećanjem koncentracije ekstragensa, ili promenom protoka organske i vodene faze (O:V odnos). U zavisnosti od lužnog rastvora (pH, koncentracija (Me), nečistoće), do tri stepena ekstrakcije i dva stepena reekstrakcije mogu da se koriste.

U postrojenjima koja imaju veoma velike protoke lužnoga rastvora, taj rastvor se može podeliti u nekoliko kola za ekstrakciju i reekstrakciju. Sva kola su identična i sposobna da procesuiraju 500–4000 m³/h rastvora. Svako kolo može da prenese 20–380 t (Me) od PLS do elektrolita dnevno, u zavisnosti od sadržaja (Me) i protoka lužnog rastvora. U savremenoj inženjerskoj praksi često se bira protok. To omogućava smanjenje gubitaka proizvodnje koji mogu da se jave ako bi neko kolo postalo nefunkcionalno u slučaju

požara ili drugih oštećenja, jer dodatni protok onda mora biti usmeren kroz preostala kola.

2.2.1.2. Paralelno cirkulaciono kolo

Da bi povećali proizvodnju bakra, paralelna ili serija-paralelnih kola može da se koristi umesto rednog ekstrakcionog kola slika 2.2.4. U ovom primeru, lužni rastvor se uvodi paralelno u oba miksera ekstrakcione faze, dok protok organske faza ostaje isti kao u rednom kolu.



Slika 2.2.4. Paralelno cirkulaciono kolo solventne ekstrakcije (SX) sa protivstrujnim protokom vodene i organske faze

Ovaj način pripreme omogućava da se za isto kolo PLS procesuiraju sa duplo većim protokom, pod uslovom da se koncentracija ekstragenta može povećati kako bi se prenela dodatna količina (Me). Ukupni prenos bakra iz lužnog rastvora do elektrolize može biti povećan. Uvođenje paralelnog protoka u kolu je jeftin način za povećanje produktivnosti postojećeg postrojenja. Postrojenje će biti zamenjeno iz rednog do paralelnog ili serije-paralelnih protoka sve dok ima sirovine. Ova konverzija omogućava da obim luženja ostane isti čak i ako se koncentracija (Me) u lužnom rastvoru smanjuje.

Nedostatak ovog kola je da je ukupno iskorišćenje bakra smanjeno tj, koncentracija (Me) u rafinatu se povećava, zbog manje efikasnosti ekstrakcije (Me) nego kod rednog kola. To je zato što (a) u paralelnom kolu PLS prolazi kroz samo jedan stepen

ekstrakcije (umesto dva) i (b) u rednom kolu PLS je u kontaktu sa organskom fazom koja je već delimično obogaćena sa Cu u drugom stepenu ekstrakcije, tako da će efikasnost ekstrakcije u prvom stepenu ekstrakcije biti smanjena.

2.2.2. *Rastvarači*

Oksimi su guste viskozne tečnosti koje nisu prikladne za pumpanje, mešanje, i odvajanje faza. Ekstragens se stoga dodaje u rastvarač u koncentracijama od 5–35 vol.-%. Koncentracija ekstragensa zavisi od koncentracije metala u PLS.

Izbor rastvarača će zavisi od lokalne dostupnosti, koncentracije ekstragensa, i bezbednosti zdravlja i zaštite životne sredine. Rastvarači su umereno rafinisani prateći proizvodi sirove nafte koji se dobijaju u postupku prečišćavanja fiših frakcija benzina (kerozina). Rangirani su od alifatičnih (otvorenih) do aromatičnih (zatvorenih) ugljovodonika. Moderno postrojenje treba da smanji negativan uticaj na životnu sredinu i omogući najbezbednije moguće uslove za rad (Dresher, 2001; Titlon 1997; Cupertino i dr., 1999). Iz tih razloga, rastvarač sa najnižim mogućim sadržajem aromata koji daje povoljne hemijske i fizičke osobine biće izabran. Rastvarač sa sadržajem 0–20% aromata obično ima prednost jer obezbeđuje: dobru solvataciju, dobro odvajanje faza, i ima mali uticaj na zdravlje i životnu sredinu. Prednosti alifatičnih rastvarača su : imaju višu tačku paljenja pri čemu je smanjen rizik od požara; stabilni su čime je smanjeno isparavanje; imaju niži stepen oksidacione razgradnje; ugljenik je u tragovima. Nedostaci su: imaju povećanu viskoznost, posebno na nižim temperaturama; mogu da umanje rastvaranje kompleksa naročito pri visokim koncentracijama ekstragensa; smanjena je rastvorljivost nečistoća, što može da poveća formiranje treće faze; manje je selektivan za Fe; sporije je odvajanje faza; pojava organske faze u vodenoj što dovodi do povećanja potrošnje ekstragensa i rastvarača; otežana je manipulacija trećom fazom.

2.2.3. *Uključivanje faze pranja*

U nekim cirkulacionim kolima, faza pranja uključuje se između ekstrakcije i reekstrakcije. Svrha ove faze je da preuzme nečistoće koje su fizički sadržane u obogaćenoj organskoj fazi kako se ne bi prenele u elektrolit. Rastvor za pranje je

razblažena H_2SO_4 (pH 2). Nakon kontakta sa organskom fazom rastvor se vraća u kolo ekstrakcije radi sprečavanja eventualnog gubitka bakra. Primeri nečistoća koje se mogu naći su hloridi i nitrati (anjonske vrste koje nisu hemijski kompleksirane od strane ekstraktanta), isto tako Fe, Mn i Co mogu biti prisutni u PLS.

2.2.4. Treća faza

Kod skoro svih SX cirkulacionih kola pojavljuje se fenomen poznat kao formiranje treće faze. Treća faza je čvrsta-stabilizovana emulzija koja je formirana od različitih zagađivača u SX kolu. Ovo može da uključuje čvrste supstance u PLS (koloidni silicijum dioksid od prašine ili od silikata prisutnih u PLS), buđ, organski talog, organski sastojci prisutni u tragovima, i ulazak vazduha (Viring, 2007). Treća faza se obično formira na graničnoj površini odvajanja mada takođe može da pluta na površini organske faze. Za male količine može se koristiti faza razdvajanja.

Velike količine mogu da zauzimaju značajnu zapreminu odvajanja i da umanje brzinu razdvajanja faza. Lebdeća treća faza je štetna, jer može da se kreće iz jednog stepena u drugi nošena organskom fazom, čime prenosi adsorbovanu i zahvaćenu nečistoću kroz kolo do elektrolita. Formiranje treće faze je svedeno na minimum smanjenjem količine čvrstih materija u polaznom lužnom rastvoru.

To se radi tako što se lužni rastvor uvodi u jamu sa usmeravanjem oticanja preliva daleko od područja sakupljanja PLS. Preliv lužnog rastvora se dalje obrađuje kroz opremu za prečišćavanje pre procesa solventne ekstrakcije. Minimiziranje ulaska vazduha u mešače i uvođenja prašine u kolo, pažljivi izbor ekstragensa i rastvarača takođe mogu biti od pomoći za ublažavanje štetnog efekta treće faze.

Treća faza se uklanja iz setlera redovnim vakuum pumpanjem ili povremenim pražnjenjem setlera i pumpanjem treće faze sa dna setlera. Obično se odvaja od organske faze filtriranjem na vakuum-filtru. Centrifuga se takođe može koristiti (Hartmann i dr., 2007). Tečni deo može biti ispran organskim razblaživačem, ili vodom u posebnom tanku.

Treća faza se obično šalje na gomile za luženje. Organska faze se regeneriše mešanjem sa kiselim aktiviranim bentonitom, glinom ili zeolitom nakon čega sledi filtriranje (Schwarz i dr., 2007). Ovaj proces takođe uklanja proizvode razgradnje (formirane

oksidacionom degradacijom ekstragensa i rastvarača) iz organske faze, koji takođe mogu biti štetni za fazu odvajanja i kinetiku ekstrakcije. Organska faza se zatim vraća u SX kolo.

2.2.5. *Minimiziranje prenosa nečistoća i maksimiziranje čistoće elektrolita*

Za proizvodnju visoko čiste katode postupkom elektrolitičke ekstrakcije, iz obogaćenog elektrolita produkta solventne ekstrakcije potrebno je smanjiti kontaminaciju nečistoćama. Ekstragens iz tog razloga mora da prenese Cu^{2+} od lužnog rastvora do elektrolita bez prenosa nečistoća, naročito Fe, Mn, i Cl. Postoje dva mehanizma kojim se nečistoće mogu preneti u elektrolita:

- hemijski prenos, u kojem su katjonske nečistoće zajedno ekstrahovane sa Cu^{2+} ;
- fizički prenos, u kojem fine kapljice vodene faze nisu potpuno odvojene od organske faze posle mešanja i tako bivaju prebačene u kolo reekstrakcije kao ubačene u organsku fazu. I katjonske i anjonske nečistoće mogu se preneti na ovaj način.

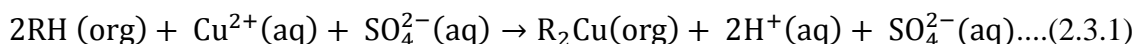
Srećom, moderni oksimski ekstragens, posebno modifikovani aldoksim, veoma su selektivni za Cu, tako da hemijski transfer nečistoća može da se svede na minimum odgovarajućim izborom ekstragensa za određeni lužni rastvor (Forgan, 2008). Prenos nečistoća može se svesti na minimum:

- odgovarajućim izborom rastvarača koji će omogućiti dobro razdvajanje faza i da minimizira prenos neutralnih vrsta solvatacijom od strane rastvarača;
- izborom niske gustine, niskom viskoznošću ekstragensa, posebno za kola u kojima je potrebna njegova visoka koncentracija;
- izbegavanjem prekomernog mešanja i ulaska vazduha u mešač;
- obezbeđivanjem dovoljnog vremena za razdvajanja faza;
- kontaktiranjem obogaćene organske faze sa hidrofobnim medijima (kao što je polimer) koja će pomoći sjedinjavanje vodenih kapljica;
- ispiranje kapljica polaznog lužnog rastvora iz obogaćene organske faze u fazi pranja.

2.3. Solventna ekstrakcija i elektrolitičko dobijanje bakra

2.3.1. Hemizam solventne ekstrakcije bakra

Organski ekstragens ekstrahuje Cu^{2+} jone iz lužnog rastvora po reakciji:



gde RH predstavlja aldoksime ili ketoksime ekstragensa.

Prema zakonu o dejstvu masa (princip Lešateljewa) obogaćenje ekstragensa Cu^{2+} jonima je favorizovano niskom koncentracijom kiseline (H^+) u vodenoj fazi. Razblažena H_2SO_4 pri pH 1,5–2,5 omogućava ekstrakciju Cu iz vodene faze u organsku fazu. Dva protona (H^+) nastaju za svaki jon Cu^{2+} koji se ekstrahuje, pa se po reakciji ekstrakcije proizvodi kiselina.

Organska i vodena faza se zatim razdvajaju putem gravitacije. Rafinat koji je sada osiromašen jonima Cu^{2+} a obogaćen H^+ jonima vraća se u proces luženja. Obogaćena organska faza se šalje u kolo u kojem je u kontaktu sa osiromašenim rastvorom iz procesa elektrolize i reekstrahuje se nazad u vodenu fazu zbog visokog sadržaja kiseline rastvora za reekstrakciju. Reakcija reekstrakcije (2.3.2) je obrnuta jednačini (2.3.1):

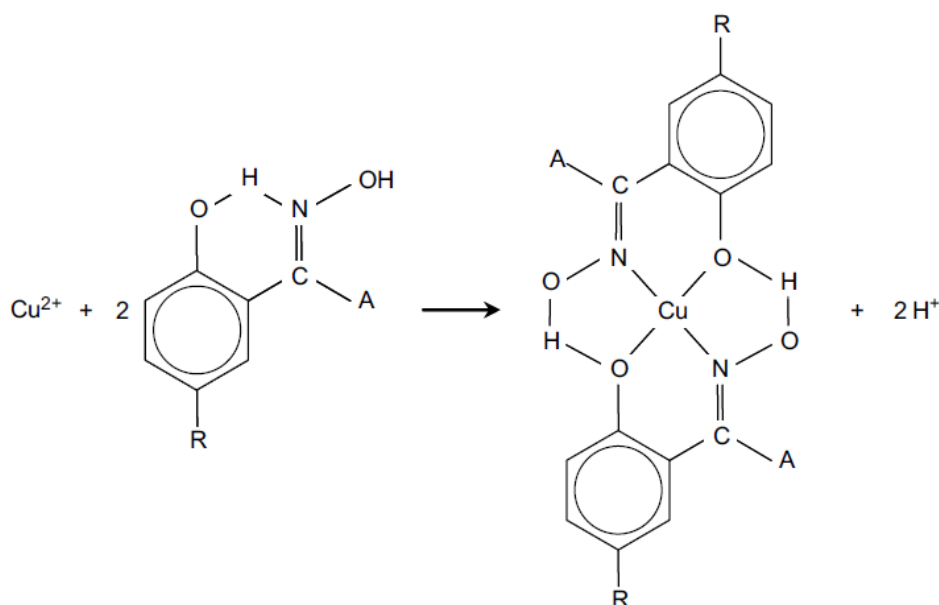


Ravnoteža reakcije reekstrakcije pomera se u desno zbog visoke koncentracije kiseline u istrošenom elektrolitu. Osiromašena organska faza vraća se u kolo ekstrakcije. Istovremeno se elektrolit obogaćuje Cu^{2+} jonima do koncentracije koja je neophodna za elektrolitičku ekstrakciju.

2.3.2. Organska faza

Organska faza slika 2. sastoji se iz dve osnovne komponente:

- ekstragensa koji je aktivni molekul koji gradi kompleks sa Cu^{2+} , koji omogućava da joni bakra budu transportovani iz vodene u organsku fazu;
- rastvarač je inertan ugljovodonik nosač ekstragensa, koji smanjuje viskoznost organske faze (tako da može lako da se meša sa vodenom fazom čime se omogućava prenos jona) i smanjuje gustinu organske faze (čime se da omogućava gravitaciono razdvajanje dve faze).
- Organska faza treba da bude nemešljiva sa rastvorima CuSO_4 i H_2SO_4 . Tečnost treba da ima dovoljnu viskoznost 2–10 cp kako bi se olakšalo pumpanje, stalno mešanje, i gravitacijsko razdvajanje.



Slika 2.3.1. Struktura oksima ekstragensa i Cu –oksima kompleksa. Za aldoksime: $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$ ili $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{A} = \text{H}$. Za ketoksime: $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$, $\text{A} = \text{CH}_3$ (Schlesinger, 2011)

Kompleks bakra se formira reakcijom Cu^{2+} katjona sa dva molekula oksima, oslobađajući dva protona (jedn. 2.3.1). Za aldoksime: $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$ ili $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{A} = \text{H}$. Za ketoksime: $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$, $\text{A} = \text{CH}_3$ (Schlesinger, 2011).

2.3.3. Ekstragens

Savremeni ekstrageni bakra su bazirani na funkcionalnosti oksima. Ovi molekuli kompleksi sa jonima Cu^{2+} poznati su kao helatni slika 2. Svojtveno reakcijama helata je da omogućavaju ekstragensu da reaguje veoma selektivno sa Cu^{2+} , odvajajući druge

vrste iz lužnog rastvora u rafinat. Ekstragens treba da ispuni sledeće zahteve procesa (Szymanowski, 1993):

- efikasno da ekstrahuje Cu iz lužnog rastvora na pH vrednosti lužnog rastvora;
- efikasno da reekstrahuje Cu u elektrolit sa odgovarajućom koncentracijom kiseline za elektrolit;
- da omogućava brzu ekstrakciju i reekstrakciju;
- da omogućava brzo i potpuno razdvajanje vodene i organske faze
- da je nerastvorljiv u vodenoj fazi;
- da je stabilan u uslovima ekstrakcije i reekstrakcije, tako da može da se reciklira više puta;
- da ne apsorbuje sumpornu kiselinu;
- da prvenstveno ekstrahuje Cu, a da u što manjoj meri ekstrahuje ili uopšte ne ekstrahuje metale kao što su (Fe i Mn) iz lužnog rastvora koji su štetni za naredni proces EW;
- da ne prenosi štetne vrste iz lužnog rastvora do elektrolita, posebno Cl^- (koji izaziva piting katodnog bakra u procesu elektrodobijanja);
- da bude rastvorljiv u jeftinom naftnom destilatu rastvaraču;
- da bude nezapaljiv, netoksičan i nekancerogen.

Postoje četiri klase ekstragensa bakra: ketoksimi, modifikovani aldoksimi, modifikovane smeše aldoksima–ketoksima, i smeše aldoksima–ketoksima. Koji će ekstragens biti primenjen zavisice od osobina polaznog lužnog rastvora, karakteristika obogaćenog elektrolita, potrebnog broja ekstrakcije i reekstrakcije, i opšte važeće ekonomske opravdanosti i njegovog uticaja na ljudsko zdravlje i na okolinu.

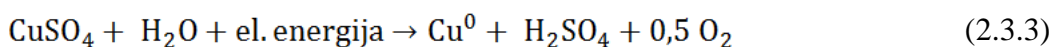
Ketoksimi su relativno slabi, imaju malu selektivnost, ali imaju najbolju hemijsku stabilnost. Zato su oni favorizovani za primenu kod lužnih rastvora koji sadrže jaka oksidaciona sredstva kao što su nitrati i brzo degradiraju ekstragens (Kordosky, 1992).

Aldoksimi su jaki ekstragensi. Međutim, oni samo mogu biti reekstrahovani veoma visokom koncentracijom kiseline (225 g/L H_2SO_4). Ovaj nivo kiseline je suviše korozivan za industrijske uslove elektrolize a takođe teži da degradira ekstragens. Iz tih razloga, aldoksimi su obično pomešani sa ketoksimima i/ili modifikatorima, kao što su alkoholi ili estri (Kordosky, 1992).

Modifikovani aldoksimi ne zahtevaju veoma visoku koncentraciju kiseline za reekstrakciju, tako da se može prilagoditi željena snaga ekstragensa. Oni pokazuju bolju selektivnost za Cu u odnosu na Fe. Smeše aldoksima–ketoksima se često favorizuju kada PLS ima visok sadržaj gvožđa. Ove smeše se reekstrahuju pri nižim koncentracijama kiseline, i primenjuju se kada je koncentracija Cu u PLS niža, i ne postoji značajna koncentracija Fe u PLS. Mogu se takođe koristiti i mešavine modifikovanih aldoksima i ketoksima koje imaju svojstva između modifikovanih aldoksima i mešavine aldoksima–ketoksima.

2.3.4. Elektrolitičko dobijanje bakra

Elektroliza bakra pomoću nerastvornih anoda može da se opiše kao depozicija bakra iz bakronosnog elektrolita usled prolaska jednosmerne struje. Ulazni elektrolit je sastava 45 g/L Cu i 167 g/L H₂SO₄. Ukupna reakcija predstavljena je na sledeći način (Rajčić Vujasinović i dr., 2001):



prema kojoj se bakar taloži na katodi a kiseonik oslobađa na anodi. Ovaj proces se razlikuje od procesa elektrolitičke rafinacije gde se na anodi rastvara bakar. Dimenzija elektrolize i proizvodnja bakra izračunata je iz Faradejeve jednačine (2.3.4):

$$Q = \eta_e \cdot \eta_i \cdot I \cdot t \quad (2.3.4)$$

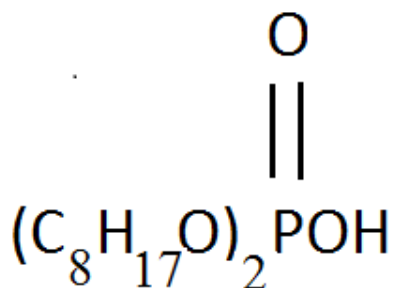
- Q = masa istaloženog bakra (g)
 η_e = elektrohemijaska ekvivalentna masa (1,186 g/Ah)
 I = jačina jednosmerne struje (A)
 t = vreme procesa elektrolize (h)
 η_i = iskorišćenje struje (%)

na osnovu koje se određuju električna instalacija, polazne katode, broj ćelija i drugo.

2.4. Solventna ekstrakcija i elektrolitičko dobijanje cinka

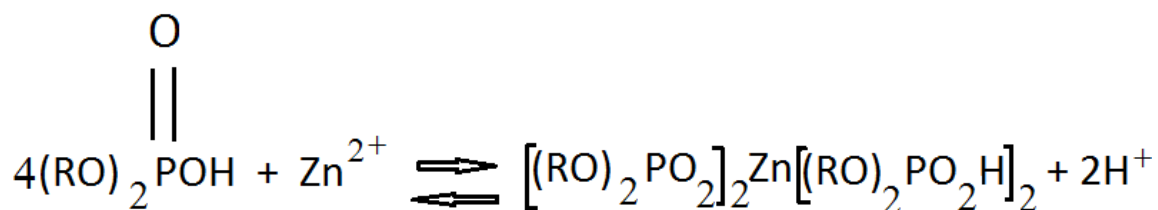
2.4.1. Ekstragens

Di-2-etilheksil fosforna kiselina (D2EHPA) spada u klasu kiselih ekstraktanata. Hemija ovog tipa ekstragensa ima nekoliko karakteristika sličnih helatnom ekstragensu i neke karakteristike koje su slične neutralnom ili solvatnom ekstragensu. Strukturna formula di-2-etilheksil fosforne kiseline prikazana je na slici 2.4.1. i predstavnik je ove klase ekstragenasa.

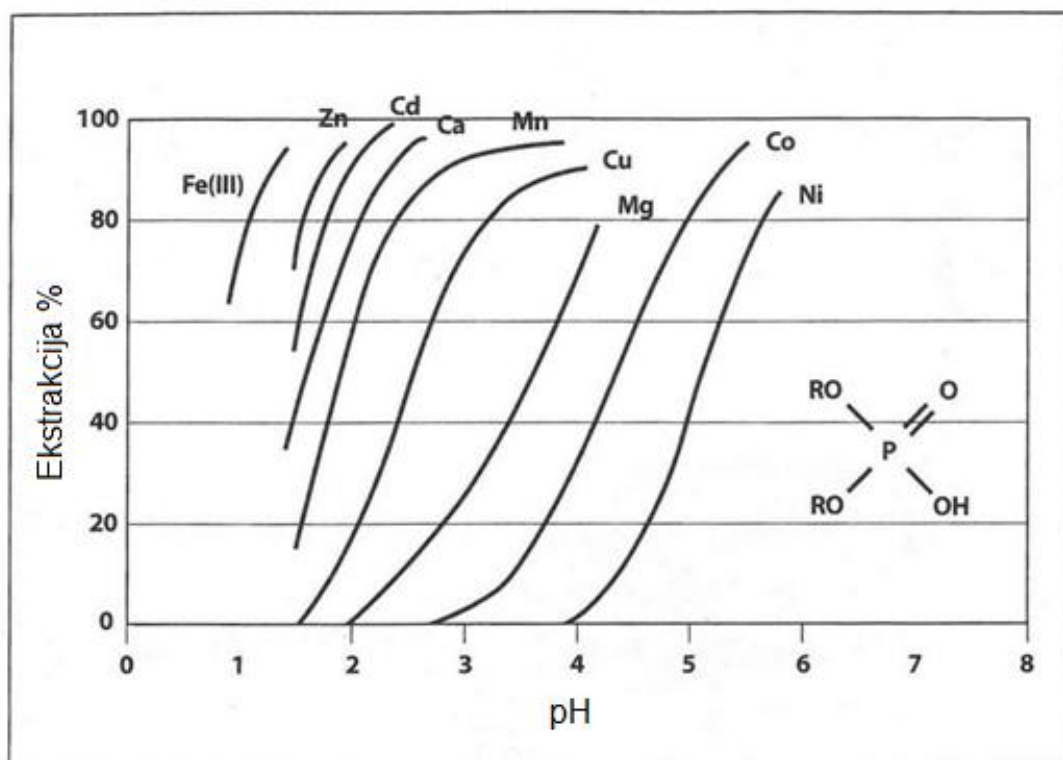


Slika 2.4.1. Di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA)

Ekstragensi koji pripadaju ovoj klasi su organo-fosforne, fosfonske i fosfinske kiseline, njihovi mono i di tio derivati, organo sulfonske kiseline i karboksilne kiseline. Sledeća jednačina pokazuje povratni proces ekstrakcije:



Dva molekula D2EHPA gube proton slično helatnom ekstragensu dok su druga dva molekula solvata cinka slična solvatnom tip ekstragensa. Ekstrakcione karakteristike D2EHPA za različite metale u zavisnosti od pH prikazane su na slici 2.4.2.



Slika 2.4.2. Ekstrakcija metala pomoću Di-2-etilheksil fosforne kiseline u zavisnosti od pH (MCT Redbook, www.cognis.com)

Jedna od interesantnih karakteristika fosforno kiselih ekstragenasa je njihov jak afinitet prema Fe^{3+} jonima u odnosu na obojene metale. Ovim je ograničena upotreba ovih ekstragenasa iz dva razloga

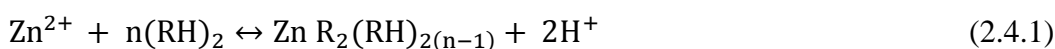
- nedovoljna selektivnost za većinu obojenih metala
- Fe^{3+} se jako ekstrahuje dok reekstrakcija ovog metala predstavlja problem

Uprkos ovom ograničenju, ekstragens ima komercijalnu upotrebu za ekstrakciju metala.

D2EHPA se koristi za ekstrakciju urana, vanadijuma i cinka. U zavisnosti od pH vrednosti i drugi metali se takođe mogu ekstrahovati. Red selektivnosti je sledeći:

$\text{Fe(III)}(\text{pH}_{0.50} < 1.5) < \text{Zn}(\text{pH}_{0.50} < 2.37) < \text{Cu}(\text{pH}_{0.50} < 3.93) < \text{Mn}(\text{pH}_{0.50} < 4.15) < \text{Co}(\text{pH}_{0.50} < 4.42) < \text{Mg}(\text{pH}_{0.50} < 5.49) < \text{Ca}(\text{pH}_{0.50} < 5.63) < \text{Ni}(\text{pH}_{0.50} < 6.42)$, (slika 3).

Značajni eksperimentalni i teorijski napredak učinjen je u poslednje dve decenije da se okarakteriše sistem $ZnSO_4/D2EHPA$. Postoji opšta saglasnost o tome da D2EHPA molekuli postoje pretežno kao monomer u aromatičnom rastvaraču i kao dimer u alifatičnom (Kolarik, 1982). Takođe se pokazalo da se reakcija $Zn-D2EHPA$ odvija na graničnoj površini faza (Huang i dr., 1986; Aparicio i dr., 1989) i da se zanemarljiva količina vode prenosi u organsku fazu (Sainz Diaz i dr., 1996). Tako, ukupna reakcija ekstrakcije jona cinka u alifatičnom rastvarači obično se opisuje u literaturi po reakciji (2.4.1):



gde je $(RH)_2$ označava dimerni oblik D2EHPA u alifatičnoj organskoj fazi.

2.4.2. Elektrolitičko dobijanje cinka

Uspešno elektrolitičko taloženje cinka iz sulfatnog rastvora prvenstveno zavisi od čistoće rastvora koji se dovodi u ćelije. Zato je potrebno da se proizvede rastvor koji ne sadrži metale plemenitije od cinka.

Konstruktivski materijali pažljivo se biraju da se spreči uticaj nečistoća. Delovanje nečistoća na ekstrakciju cinka iz sulfatnih rastvora je dosta proučavano (Mantel, 1960). Kada su čisti rastvori i otporni materijali u kontaktu sa rastvorom stalno se postiže visoko iskorišćenje struje. Međutim sa zaprljanim rastvorima ili sa materijalima koji ga zaprljaju rezultati jako variraju. Zbog toga treba održavati najviši mogući standard čistoće.

Rastvor se raspodeljuje iz rezervoara kroz olovne cevovode do pojedinih kaskada ćelija, pa iz razvodnih cevi kroz čelične cevi u pojedine ćelije. Dotok u svaku pojedinu ćeliju reguliše se tako da se održava praktično konstantna koncentracija kiseline i cinka u svakoj ćeliji. Iz električnog otpora elektrolita određuje se koncentracija kiseline, a tako dobivena očitavanja povremeno se upoređuju prema standardnim hemijskim metodama. Rastvor koji ulazi u ćelije prosečno sadrži oko 110 g/L cinka, a izlazi s prosečno 105 g/L H_2SO_4 .

2.4.3. *Uticaoj nečistoća u elektrolitu*

Antimon je najškodljiviji, pa i kad je prisutan u elektrolitu u količini 1g/ L na katodi se razvijaju bubuljice, a iskorišćenje struje se snižava. Elektrolit mora biti u tolikoj meri slobodan od antimona, da se taj element uopšte ne može hemijski dokazati. Arsen i kobalt su gotovo jednako opasni i 1 mg/L arsena uzrokuje grube taloge. Već 1 mg/L kobalta stvara zbog korozije rupice u talogu cinka, a kad su prisutne veće količine kobalta, nastaje talog šupljikav kao saće. Bakar do 10 mg/L malo utiče. Veće količine potpomažu stvaranje šupljina u cinku i koroziju katode, te pojačavaju loše delovanje antimona ili arsena.

Taloženje onečišćenja gvoždem usporeno je, ali prisutnost gvožđa u količinama većim od 20 do 30 mg/L smanjuje iskorišćenje struje zbog naizmenične oksidacije Fe^{2+} jona i redukcije Fe^{3+} jona.

Olovo verovatno nije škodljivo u koncentracijama postignutim u ZnSO_4 rastvorima, a kadmijum ne utiče na karakter taloga, ako nije prisutan u koncentraciji većoj od 500 mg/L. Međutim, za proizvodnju cinka oslobođenog od kadmijuma koncentracija bi trebala biti ispod 50 mg/L. Sam za sebe mangan nije škodljiv, ali čini se da pojačava loše delovanje drugih nečistoća. Na anodi se taloži kao MnO_2 i njegovu koncentraciju u elektrolitu najbolje je držati ispod 350 mg/L. Metala plemenitijih od cinka ne sme biti, da se omogući stvaranje dobrih katodnih taloga (Mantel, 1960).

Ukoliko postoje loši efekti elektrolize kada se iz rastvora uklone nečistoće kao što su antimon, kobalt, nikal i arsen, može se posumnati na postojanje drugih elemenata u rastvoru.

Dokazano je da germanijum, već u koncentraciji 1 mg/L uzrokuje ozbiljan pad iskorišćenja. Eksperimentima je dokazano da obrada rastvora s istaloženim Fe(III)–hidroksidom uklanja germanijum. Upotrebom smeše koncentrata koja sadrži dovoljno gvožđa potpuno se uklanjanja germanijum (Taintom, 1930).

Dosledno primenjujući pravilnost o redu izdvajanja pojedinih jona iz smeše na elektrodama u toku elektrolize, trebalo bi očekivati da se iz kiselih vodenih rastvora jona svih metala koji su elektronegativniji od vodonika (većina metala je elektronegativnija), neće na katodi izdvojiti odgovarajući metal, već samo gasoviti vodonik. Da ovo stvarno nije uvek tako proističe iz činjenice da je, pored navedene

pravilnosti o redu izdvajanja, koja je čisto termodinamička, od velike važnosti i kinetika posmatranih reakcija. Takav primer je i elektrohemijski sistem u kome se vrši elektroliza kiselog rastvora $ZnSO_4$:



Ako se posmatra proces na katodi, vidi se da su moguće dve reakcije:

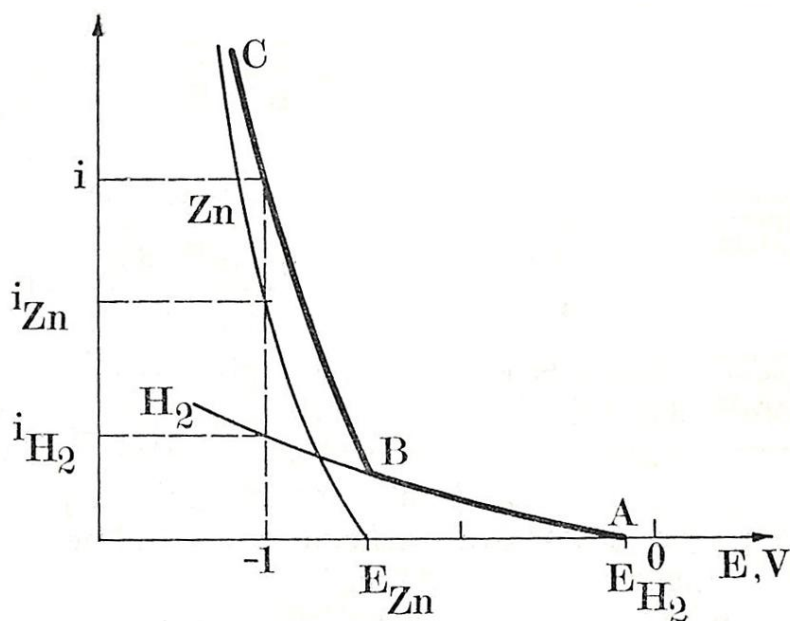


Ravnotežni potencijal reakcije 4,75 jednak je standardnom potencijalu $E_{Zn/Zn^{2+}} = -0,763$ V. Ravnotežni potencijal vodonika za $pH = 1$ može se lako izračunati iz Nernstove jednačine i iznosi $E_{H_2/H^*} = -0,059$ V. S obzirom da je vodonični potencijal pozitivniji (i to za oko 0,7 V) od potencijala cinka, očekivalo bi se da će sa na katodi izdvajati samo vodonik, a cink ne. Međutim, kod ovakvih slučajeva situacija je nešto složenija, pošto se ne može zanemariti uticaj relativno male brzine reakcije izdvajanja vodonika u odnosu na brzinu taloženja metala.

Na slici 2.4.3. prikazane su dve krive za pojedinačne procese kada bi se odvijali nezavisno, tanko izvučenim linijama i to: strmija za Zn i blago nagnuta za H_2 .

Mali nagib krive za H_2 posledica je relativno manje brzine izdvajanja vodonika za određenu gustinu struje u odnosu na nadnapon taloženja cinka. Kada se povećava napon ćelije, odnosno potencijal katode pomera u negativnom pravcu, čim se dostigne ravnotežni potencijal vodonika od $-0,059$ V, počinje izdvajanje vodonika, a daljim pomeranjem potencijala u negativnom pravcu povećaće se struja izdvajanja duž krive AB.

Pri daljem pomeranju potencijala katode u negativnom pravcu nastupiće i taloženje Zn, brzinom koja odgovara parcijalnoj struji pri posmatranom potencijalu, prema krivoj za Zn.



Slika 2.4.3. Ilustracija pojava na katodi pri elektrolizi smeše H^+ i Zn^{2+} jona (Despić i dr., 1970)

Ukupna struja elektrolize jednaka je zbiru svih pojedinačnih struja, pa se kod elektrolize smeše jona Zn^{2+} i H^+ kao stvarna zavisnost gustina struje–potencijal dobija puno izvučena linija ABC.

U ovakvim slučajevima taloženje metala vrši se uvek uz izdvajanje vodonika, pa je iskorišćenje struje za taloženje metala uvek manje od 100 %. Sa dijagrama na slici 2.4.3 može se za određenu vrednost potencijala katode odrediti iskorišćenje struje, pri čemu je za cink:

$$\eta_i = \frac{j_{Zn}}{j} \cdot 100\% \quad (2.4.4)$$

a za vodonik:

$$\eta_i = \frac{j_{H_2}}{j} \cdot 100\% \quad (2.4.5)$$

Pogodnim podešavanjem uslova rada, u ovakvim slučajevima, može se učiniti da se smanji brzina izdvajanja vodonika (krivu za H_2 učiniti što horizontalnijom) takoda se pri

radu sa velikim gustinama struje može ipak postići stoprocentno iskorišćenje struje za proces taloženja cinka.

2.5. Hidrometalurško dobijanje olova iz olovo–sulfata

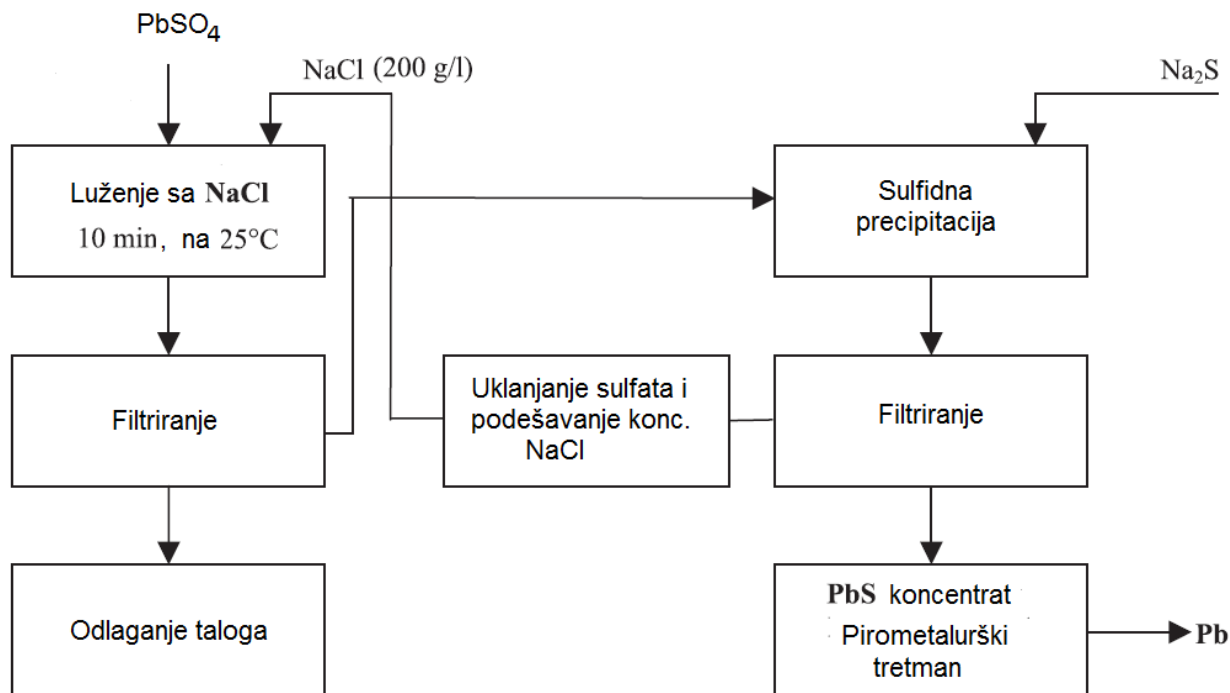
Od početka dvadesetog intezivno se radi na istraživanju da se pronade postupak za proizvodnju i kompleksnu preradu olova koji ne zagađuje životnu sredinu. Pretpostavlja se da bi hidrometalurški postupak trebalo da bude put koji najviše obećava. Mnoga pilot postrojenja su izgrađena za dobijanje olova, ali nijedan proces se donedavno nije pokazao potpuno zadovoljavajućim (Habashi, 2013).

Hidrometalurški postupak dobijanja olova iz međuprodukta olovo (II) sulfata prikazan u radu Hotea (Hotea i dr., 2013) pokazuje da se 75 % olova može izlužiti konvencionalnim alkalnim postupkom za 1h 6M rastvorom NaOH , na temperaturi od 80°C.

Proizvod rastvorljivosti olovo–sulfata je niži od proizvoda rastvorljivosti olovo–hlorida i iznosi ($K_{sp}(\text{PbSO}_4)=1.8 \times 10^{-8}$ < $K_{sp}(\text{PbCl}_2)=1.2 \times 10^{-5}$). Međutim povećanom koncentracijom hloridnih jona, može se vrlo efikasno izlužiti Pb čak i u prisustvu koncentrovane H_2SO_4 . Naime pri koncentraciji NaCl od 250 g/L, i temperaturi 85 °C, i gustini pulpe od 10% (mas./zap.) i 1h, 91,6 % olova može se izlužiti (Guo, 2010).

U cilju dobijanja koncentrata olova koji će se tretirati pirometalurškim postupkom može se primeniti hidrometalurški postupak luženja olovo sulfata, rastvorom natrijum hlorida pri, koncentraciji 200g/L NaCl, vremenu luženja 10 min i temperaturi 25°C, pri čemu se više od 90% Pb može izlužiti (Turana, 2004).

Natrijum sulfidnom precipitacijom dobija se koncentrat olova odakle se pirometalurškim postupkom može dobiti olovo. Tehnološka šema dobijanja olova kombinacijom hidro i piro procesa prikazana je na slici 2.4.4.



Slika 2.4.4. Tehnološka šema dobijanja olova kombinacijom piro i hidrometalurških procesa (Turana, 2004)

3. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

U okviru ove doktorske disertacije izvedeno je eksperimentalno istraživanje biohidrometalurškog postupka prerade kompleksnih sulfidnih koncentrata, radi definisanja optimalnih uslova procesa i maksimalnih iskorišćenja prisutnih korisnih komponenata i pri tome su realizovani sledeći ciljevi:

- Izvršena je karakterizacija ispitivanog sulfidnog koncentrata kompleksnog mineraloškog sastava, korišćenjem standardnih savremenih eksperimentalnih metoda, u cilju određivanja fizičkog, hemijskog i mineraloškog svojstva.
- Izvršena je karakterizacija mikrobiološke vrste, radi definisanja optimalnog načina vođenja procesa bioluženja.
- Bioluženjem u laboratorijskom bioreaktoru, određen je stepen rastvaranja sulfida metala iz polimetaličnog Cu–Zn–Pb–Ag–Au sulfidnog koncentrata, pri čemu se dobija Cu/Zn/Fe sulfatni rastvor i nerastvorni ostatak.
- Paralelnim praćanjem u toku eksperimenta na uvećanom laboratorijskom nivou, utvrđena je veza između redoks potencijala, pH medijuma i stepena rastvaranja metala.
- Precipitacija Fe(III) jona iz Cu/Zn/Fe biolužnog rastvora u cilju dobijanja Cu/Zn rastvora i Fe(III)–hidroksidnog taloga. Fe(III)–hidroksidni talog odlaže se na ekološki prihvatljiv način.
- Definisanje daljeg tretmana rastvora dobijenog bioluženjem postupkom solventne ekstrakcije u cilju određivanja procentualnog sadržaja ekstragenasa u organskom rastvaraču radi što efikasnije selektivne ekstrakcije metala iz tih rastvora.
- Ispitivanje kinetike procesa bioluženja. Na osnovu izabranih teorijskih kinetičkih modela koji će pokazati najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima o brzini procesa luženja svakog od ispitivanih metala, određen je mehanizam ispitivanih reakcija.
- Pored praćenja izluženja bakra, cinka i gvožđa, detaljno je ispitan proces luženja olova iz nerastvornog ostatka rastvorom natrijum hlorida; analiziran je uticaj

koncentracije natrijum–hlorida, vremena, dodatka hlorovodonične kiseline i temperature na prinos ove reakcije i ispitana njena kinetika.

- Analizirana je teorijska mogućnost valorizacije plemenitih metala, s obzirom na to da je luženjem izvršena predkoncentracija ovih metala.

Istraživanja su sprovedena na uvećanom laboratorijskom nivou u postrojenju za bio-hidrometaluršku proizvodnju bakra Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru.

4. EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

U eksperimentalnoj tehnici date su metode kojima su izvršena potrebna merenja radi karakterizacije uzoraka i opisan je način izvođenja eksperimenata. Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru i u kompaniji Bioclear, Holandija.

4.1. Plan eksperimenta

Eksperimenti su izvedeni prema sledećem planu:

- Priprema koncentrata (mlevenje, prosejavanje)
 - mlivenje uzorka koncentrata,
 - razdvajanje po frakcijama krupnoće,
 - mineraloška, hemijska i fizička karakterizacija uzoraka
 - Fizičke osobine
 - Sitovnom analizom određen je granulometrijski sastav, piknometrom specifična težina kao i nasipna masa (nasipna gustina) pripremljenog reprezentativnog koncentrata.
 - Hemijski sastav
 - Na reprezentativnom uzorku određen je hemijski sastav koncentrata: Au, Ag, Fe, Cu, Zn, Pb.
 - Mineraloški sastav koncentrata i biolužnog ostatka
 - Izolovanje i inokulacija bakterijske kulture za bioluženje
- U eksperimentu je korišćena mezofilna mešovita bakterijska kultura *At. ferrooxidans*, *At. thiooxidans* i *Thiobacillus-Leptospirillum*, koja je izolovana je iz kiselog rastvora podzemne eksploatacije rudnog tela, "Tilva Roš", Bor-Srbija.
- Karakterizacija mikrobiološke kulture
- Karakterizacija mikrobioloških vrsta zastupljenih u resursima RTB Bor (rudarskim vodama) urađena je korišćenjem molekularne opreme bazirane na Quantitative Polymerase Chain Reaction (Q-PCR analiza) i njihova brojnost urađena je upotrebom Q-PCR i T-RFLP metode.

- Eksperimenti bioluženja u laboratorijskom agitatoru
Bioluženje koncentrata urađeno je u staklenom reaktoru zapremine 2l koji je snabdeven magnetnom mešalicom i sistemom aeracije. Kontinualna kontrola (u toku procesa luženja) redoks potencijala pulpe, pH medijuma i koncentracije pojedinih jonskih vrsta radi određivanja stepena ekstrakcije metala.
- Eksperimenti izdvajanja metala iz biolužnog rastvora
-Nakon razdvajanja tečne faze od nerastvornog ostatka, pristupa se hemijskom tretmanu dobijenog rastvora u cilju izdvajanja bakra, cinka i gvožđa. Gvožđe se uklanja iz rastvora oksidacijom i precipitacijom alkalijama. Bakar i cink se pomoću organskih ekstragenasa rastvorenih u kerozinu razdvajaju i koncentrišu procesima selektivne solventne ekstrakcije i reekstrakcije, nakon čega se iz obogaćenih rastvora dobijaju procesom elektrolize.
- Dobijanje zlata, srebra i olova iz nerastvornog ostatka
Teorijska analiza moguće metode valorizacije plemenitih metala prisutnih u biolužnom ostatku nakon izdvajanja olova

4.2. Metode i uređaji korišćeni u eksperimentima

4.2.1. Granulometrijska analiza

Koncentrat Tenka je samleven u laboratoriji Tehničkog fakulteta u Boru na Siebtechnik vibracionom prstenastom mlinu, slika 4.1.



Slika 4.1. Siebtechnik vibracioni prstenasti mlin

4.2.2. Mineraloška analiza koncentrata

Mineraloška analiza koncentrata i biolužnog taloga je izvedena na aparatu X-ray rendgenskom difraktometru XRD model Explorer, GNR, sa X-ray rendgenskom cevi talasne dužine Cu-K α (0.154 nm), konfiguracije θ - θ , instaliranom u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru, prikazanom na slici 4.2., pod radnim uslovima 40 kV i 30 mA. Rendgenska difraktometrija na sprašenim uzorcima ju urađena pre i posle procesa luženja.



Slika 4.2. X-ray rendgenski difraktometar XRD model Explorer, GNR, sa X-ray rendgenskom cevi talasne dužine Cu-K α (0.154 nm), konfiguracije θ - θ

4.2.3. Analitička određivanja

4.2.3.1. Atomska apsorpciona spektrofotometrija

Analitička metoda određivanja sadržaja Cu i Zn vršena je na atomskom apsorpcionom spektrofotometru (Perkin-Elmer 403) prikazanom na slici 4.3., u Institutu za Rudarstvo i

Metalurgiju u Boru. Koncentracija Fe^{2+} i Fe^{3+} jona je određena volumetrijskom titracijom permanganatom.

Rastvori za analizu uvode se u plamen vazduh–acetylen gde joni bivaju prevedeni u aerosol uz stvaranje slobodnih atoma Cu, Fe, Zn. Slobodni atomi apsorbuju energiju određene frekvence koju za svaki elemenat emituje posebna lampa. Apsorbanca za Cu je na talasnoj dužini od $\lambda=324,8\text{nm}$, za Fe je $\lambda=248,4\text{nm}$ i za Zn, $\lambda=213,9\text{nm}$.

Energija određene frekvence pobuđuje atome elemenata koji se određuju iz uzoraka koji prelaskom u normalno stanje emituju iste frekvence čiji je intezitet proporcionalan koncentraciji traženih elemenata u uzorku.



Slika 4.3. Atomski apsorpcioni spektrofotometar (Perkin-Elmer 403)

4.2.3.2. Elektrogravimetrijsko određivanje bakra

Elektrogravimetrijska analiza bakra rađena je na osiromašenom elektrolitu (rastvoru) koji je korišćen za proces reekstrakcije. Ovim postupkom bakar se elektrolizom izdvaja na katodi iz razblaženog kiselog rastvora uz napon od 2V. Tom prilikom odigravaju se na elektrodama sledeće reakcije:





Elektroliza se vrši iz rastvora koji je zakišljen sumpornom i azotnom kiselinom. Aciditet ne treba da bude isuviše visok jer se u tom slučaju bakar ne izlučuje kvantitativno, a i depozit nije kompaktno. Prisustvo azotne kiseline obezbeđuje obrazovanje čvrste bakarne prevlake, koja dobro prijanja zato što azotna kiselina deluje na katodu kao depolarizator.



Posle svake elektrolize u rastvoru uvek ostane manja količina bakra koja se određuje atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS). Sadržaj bakra koji se dobija elektrogravimetrijskom metodom sabira se sa sadržajem bakra koji je dobijen metodom AAS i ta suma predstavlja konačan sadržaj bakra u uzorku.

4.2.3.3. *Volumetrijska metoda za određivanje cinka*

Za određivanje sadržaja cinka u osiromašenom elektrolitičkom rastvoru koji se koristi za proces reekstrakcije korišćena je kompleksometrijska metoda titracijom sa 0,01M rastvorom kompleksonom III uz indikator eriohrom crno T, gde u ekvivalentnoj tački indikator menja boju iz crvene u plavo.

4.2.4. *Određivanje pH vrednosti i redoks potencijala*

Kombinovanom pH elektrodom HANNA pH 211, koja je prikazana na slici 4.4., merena je pH vrednost, dok je vrednost redoks potencijala u odnosu na Ag–AgCl referentnu (mV vs Ag / AgCl) merena Pt elektrodom takođe HANNA pH 211 prikazanom na slici 4.5.



Slika 4.4. Kombinovana pH elektroda



Slika 4.5. Redoks elektroda

4.2.5. Mikrobiološka kultura

Mezofilna mešovita bakterijska kultura *At. ferrooxidans*, *At. thiooxidans* i *Leptospirillum ferrooxidans*, izolovana je iz kiselog rastvora podzemne eksploatacije rudnika bakra, Bor-Srbija. Bakterijski rast posmatran je na Exacta Optech binokularnom mikroskopu sa uvećanjem 1000X prikazanom na slici 4.6. Uzorak jamske vode TR k-16 uzet je iz neposredne eksploatacije rudnog tela "Tilva Roš".



Slika 4.6. Exacta Optech binokularni mikroskop

4.2.6. Karakterizacija mikrobiološke kulture

Karakterizacija mikrobioloških vrsta zastupljenih u resursima RTB Bor (rudarske vode) urađena je korišćenjem molekularne opreme bazirane na Quantitative Polymerase Chain Reaction (Q-PCR analiza) i njihova brojnost urađena je u okviru *EU FP6 BioMinE* projekta od strane Bioclear, Holandija, EU, FP6, BioMinE, upotrebom Q-PCR i T-RFLP metode (Dinkla, et al., 2008).

4.2.7. Određivanje kinetike bioluženja

Mehanizam i brzina bioluženja određene su merenjem stepena izluženja u funkciji vremena i poređenjem eksperimentalnih rezultata sa poznatim kinetičkim modelima.

4.2.8. Eksperimenti izdvajanja metala iz lužnog rastvora

4.2.8.1. Hemjska priprema rastvora

Biolužni rastvor je doveden na pH 3,5 u cilju precipitacije gvožđa. Pri tome je dobijen prečišćeni Cu-Zn sulfatni rastvor. Takođe, nerastvorni ostatak bioluženja koji sadrži Au, Ag i Pb, tretiran je hemijskim metodama radi dobijanja ovih metala.

Precipitacija gvožđa je sprovedena u staklenoj posudi uz korišćenje pH elektrode proizvođača HANNA instruments i mehaničke mešalice proizvođača VELP. Testovi solventne ekstrakcije su urađeni u staklenim separacionim levcima zapremine 250mL. Koncentracije ekstrahovanih metala u organskoj fazi su izračunate na osnovu početnih i krajnjih koncentracija jona u vodenoj fazi koje su utvrđene volumetrijskom analizom.

4.2.8.2. Solventna ekstrakcija bakra

Biolužni rastvor prečišćen od gvožđa dalje je tretiran solventnom ekstrakcijom Cu i Zn u cilju dobijanja elektrolitičkog bakra i elektrolitičkog cinka. Najpre je urađena solventna ekstrakcija bakra iz razblaženih rastvora. Solventnom ekstrakcijom, pomoću ekstragenta LIX 984N rastvorenim u kerozinu D 80 (organskom rastvaraču)

ekstrahovan je bakar iz lužnog rastvora i preveden u organsku fazu. Reekstrakcija je urađena prevođenjem jona bakra iz organske faze u vodenu izrazito kiselim rastvorom koji sadrži 196g/L H₂SO₄ i 32g/L Cu. Solventnom ekstrakcijom je odvojen bakar od nečistoća iz lužnog rastvora a joni bakra se koncentrišu pri čemu je proizveden elektrolit pogodan za proces elektrolitičke ekstrakcije u cilju dobijanja katode visoke čistoće LME kvaliteta.

4.2.8.3. Solventna ekstrakcija cinka

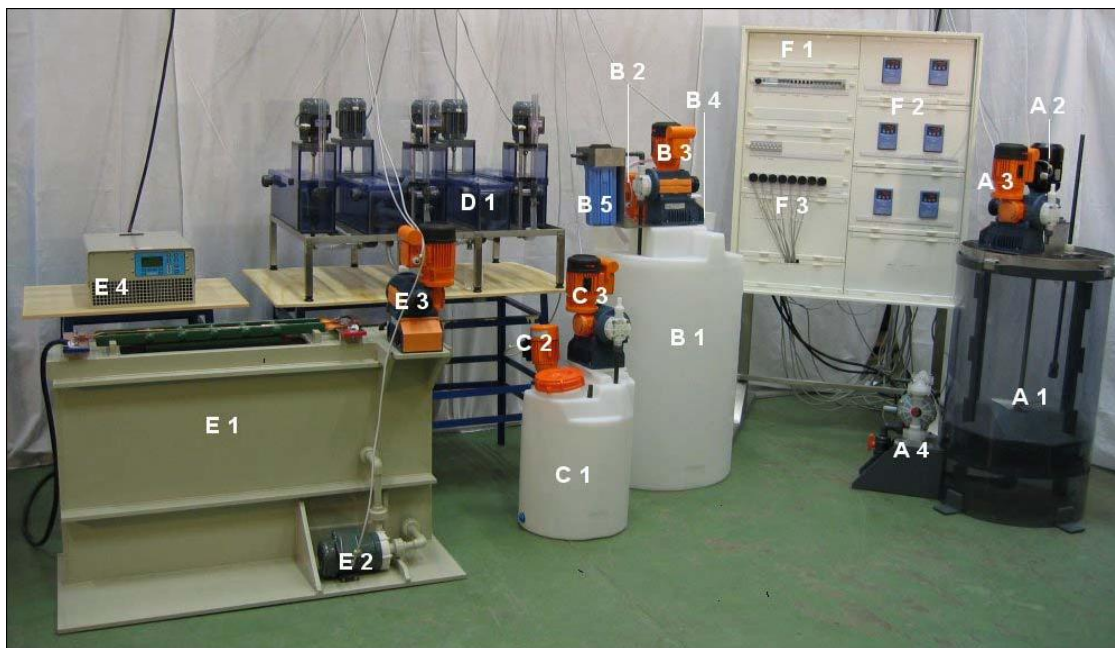
Ekstrakcija Zn urađena je nakon ekstrakcije bakra iz rafinata. Za ekstrakciju Zn iz sulfatnog rastvora koji sadrži Cu, Zn i Fe korišćen je ekstragens D2EHPA. Ovaj ekstragens pokazuje visoku selektivnost u odnosu na Cu, Fe, Cd, Co, Ni i halogenide. Organska faza D2EHPA, rastvorena u organskom rastvaraču kerozinu ekstrahuje jone cinka iz rastvora i prevodi ih u organsku fazu. Za reekstrakciju je korišćen rastvor sastava 196g/L H₂SO₄ i 60g/L Zn.

Elektrolizom se proizvode katodni cink i bakar.

4.2.9. Laboratorijsko postrojenje za bioluženje, solventnu ekstrakciju i elektrolizu

Proizvodnja katodnog bakra iz primarnih i sekundarnih sirovina (koncentrata Cu, bakronosnih rudarskih i metalurških rastvora) ostvaruje se na opitnom laboratorijskom postrojenju, prikazanom na slici 4.7. Opitno postrojenje sastavljeno je iz tri celine:

- Reaktor za bioluženje (priprema i rastvaranje mineralnih sirovina)
- Mešači–odvajači (takozvani mikser–setleri) za solventnu ekstrakciju i
- Elektrolizer sa dimenziono stabilnim anodama.



Slika 4.7. Laboratorijsko postrojenje za bioluženje solventnu ekstrakciju i elektrolizu A1–reaktor za luženje, B1–napojni rezervoar za lužni rastvor, C1–rezervoar za organski rastvor, D1–mešači–odvajajući, E1–elektrolizer, F1–kontrolni panel

Sastavni deo opitne laboratorijske opreme je i kontrolni panel, snabdeven električnim priključcima za kontrolu rada pumpi i miksera.

4.2.9.1. Reaktor za hemijsku pripremu rastvora (bioluženje)

Proces rastvaranja mineralnih sirovina ostvaruje se u transparentnom PVC reaktoru (A1) sa konusnim dnom, prikazanom na slici 4.8. Materijal se unosi sa vrha reaktora. Turbulencija pulpe postiže se pomoću miksera podešavanjem brojem obrtaja (A2–1) i pregradama (A5) na zidu reaktora. Broj obrtaja mešalice kontrolisan je preko kontrolne table, pomoću regulatora brzine obrtaja.

Uslovi rastvaranja materijala kao i pH i redoks (RedOx) potencijal kontrolišu se u cilju kontrole rastvaranja bakra. Nakon rastvaranja bakra, nerastvorni ostatak taloži se na dno reaktora. Zatim se usisni deo vakuum pumpe (A3–1) podešava na neposrednu poziciju iznad istaloženog nerastvoronog ostatka.



Slika 4.8. Reaktor z abioluženje

A1–reaktor za bioluženje, A2–mešalica, A3– napojna pumpa, A4–muljna pumpa, A5–bočne pregrade na zidu reaktora

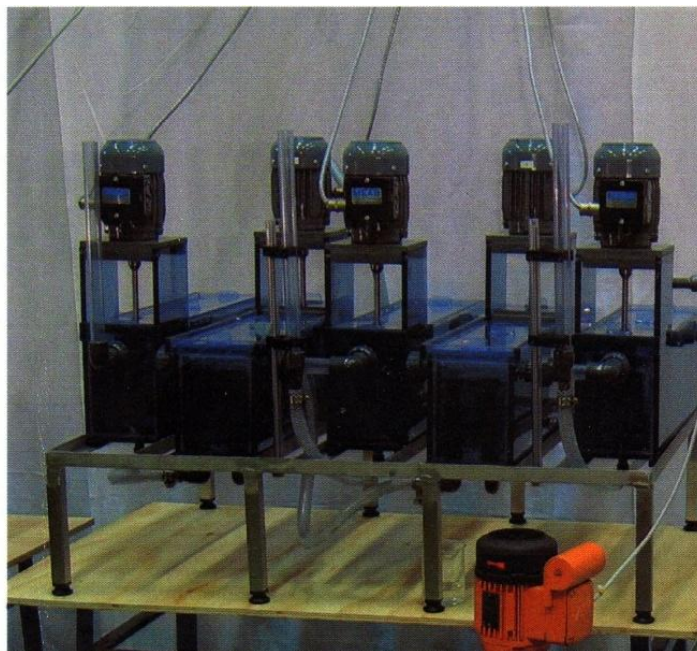
Napojnom pumpom (A3) pumpa se lužni rastvor (vodena faza) u napojni rezervoar (B1) preko Bihnerovog levka (B4). Za izdvajanje nerastvornog ostatka i ispiranje reaktora uključuje se pumpa za mulj (A4). Ova pumpa radi na principu komprimovanog vazduha. Konstrukcioni materijal reaktora je visoko kiselo otporni PVC (polivinil hlorid), otporan na jake kiseline, ali do ograničenih koncentracija kiseline.

Filtrirani lužni rastvor se prihvata u skladišni (napojni rezervoar) (B1). Skladišni rezervoar je opremljen mešalicom (B2) kojom se vrši agitacija dobijenog lužnog rastvora. Kada je uređaj za solventnu ekstrakciju spreman za rad, lužni rastvor iz prihvatnog rezervoara (B1) pumpa se preko kertridž filtera (B5) u mešač–odvajač. Rad svih električnih uređaja, pumpe, motori mešalica kontrolišu su preko kontrolne table.

4.2.9.2. *Mešači i odvajači za solventnu ekstrakciju*

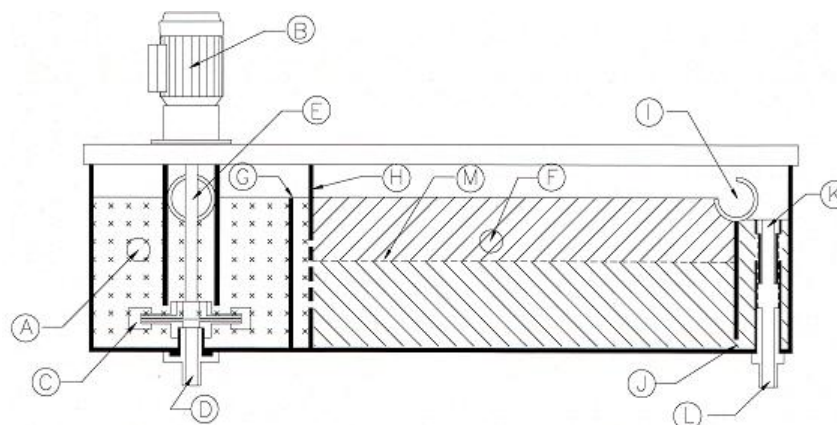
Oprema za solventnu ekstrakciju je jedinica sastavljena od mešača i odvajača kvadratnih osnova, prikazana na slici 4.9. Sistem se sastoji od dve sekcije za ekstrakciju

i jedne za reekstrakciju. Mešač je dizajniran za efikasnu agitaciju, pokretan je elektromotorom na naizmeničnu struju, koji je opremljen regulatorom broja obrtaja (kontrol. tabla, F2).



Slika 4.9. Oprema za solventnu ekstrakciju
D1–mešač–odvajači, C1–rezervoar za organski rastvor, C2–mešalica,
C3–napojna pumpa

Mešač–odvajač na slici 4.10. dizajniran je za hidrodinamički rad, nezavisno od ostalih mešača–odvajača, što omogućava fleksibilnost u izboru broja stupnjeva u ekstrakciji i reekstrakciji i dobijanju pouzdanih tehnoloških podataka u solventnoj ekstrakciji. Ova oprema poseduje dovoljno veliki kapacitet da obezbedi pouzdane hemijske parametre i dovoljno lužnog rastvora za procesiranje. Osnovne dimenzije su $L = 585$ mm, $\delta = 160$ mm i $H = 500$ mm (uključujući elektromotor). Aktivna zapremina mešača je oko 1 litara, aktivna zapremina odvajača je oko 5 litara sa površinom napajanja od $0,04$ m². Preporučena brzina ukupnog protoka (vodena+organska+recirkulacija) je oko $2,5$ m³/h sa površinom napajanja od 100 L/h.



Slika 4.10. Mešač-odvajač

A–mešač, B–elektromotor, C–turbinska-mešalica, D–ulaz, lužnog rastvora (u ekstrakciji) ili elektrolita (u reekstrakciji) (vodena faza), E–ulaz, lakše tečne faze (organska–faza), F–prostor za razdvajanje faza, G–izlaz/ulaz mešač/odvajač, H–perforirani pregradni distributer, I–prelivna brana, lakša faza, J–niži odvod, lužni rastvor, K–prelivna brana, vodena faza, L–regulator izlaznog nivoa, vodena faza, M–međufazna granica raspodele tečnih faza

Mešač odvajač jedinica se sastoji od mešača (A) koji je opremljen električnom mešalicom promenljive brzine (B) za efikasnu agitaciju. Teža faza, lužni rastvor (vodeni rastvor), se upumpava pomoću mešalice turbinske pumpe (C), na donjem delu mešalice preko ulazne cevi na dnu (D) miksera.

Lakša organska faza, uliva se gravitacijski u gornji deo mešača (E). Regulatorom se obezbeđuje dovoljan broj obrtaja i time optimalno mešanje lakše organske i teže tečne faze.

Lužni rastvor (u ekstrakciji) ili elektrolit (u reekstrakciji) i organska faza uvode se istovremeno u mešač da bi ubrzali prenos jona između faza shodno hemijskim i fizičkim uslovima u mešaču (pH, koncentracija, temperatura i drugo). Intenzitet mešanja se kontroliše regulatorom brzine obrtaja.

Intenzivna agitacija u mešaču znači formiranje malih tečnih kapi, veliku međufaznu površinu i nagli i potpun prenos mase/jona. Male kapi naročito u kombinaciji sa kapima većih dimenzija, povećavaju problem razdvajanja faza u taložniku. Takođe za

formiranje kvalitetne mešavine dveju tečnih faza, nije potrebna prekomerna agitacija, čime se smanjuje mogućnost uključenja vazdušnih mehurića u sistem.

Mešavina lužnog rastvora (u ekstrakciji) ili elektrolita (u reekstrakciji) i organske faze preliva se iz mešača u taložnik (F) preko centralno lociranog otvora (G). Pregradna perforirana brana (H) ravnomerno distribuira tečnu mešavinu kroz poprečni presek taložnika.

Nakon gravitacionog razdvajanja, organska faza otiče u taložnik preko prelivne brane (I) gravitacionim prelivom u susedni mešač, ili izvan poslednjeg mešača–odvajača. Lužni rastvor ili elektrolit otiče ispod fiksirane brane (J) ka prelivnoj brani (K), zatim otiče izvan taložnika preko podešavajućeg prelivnog otvora (L).

Deo lužnog rastvora ili elektrolita može da recirkuliše unutar mešača–odvajača preko podešavajućeg otvora (L). Pri tome se dalji protok usmerava ka narednom mešaču i pri tome ne remeti jednakost protivstrujnog protoka lužnog rastvora ili elektrolita prema organskoj fazi, ili se iz poslednjeg mešača–odvajača protok usmerava izvan sistema.

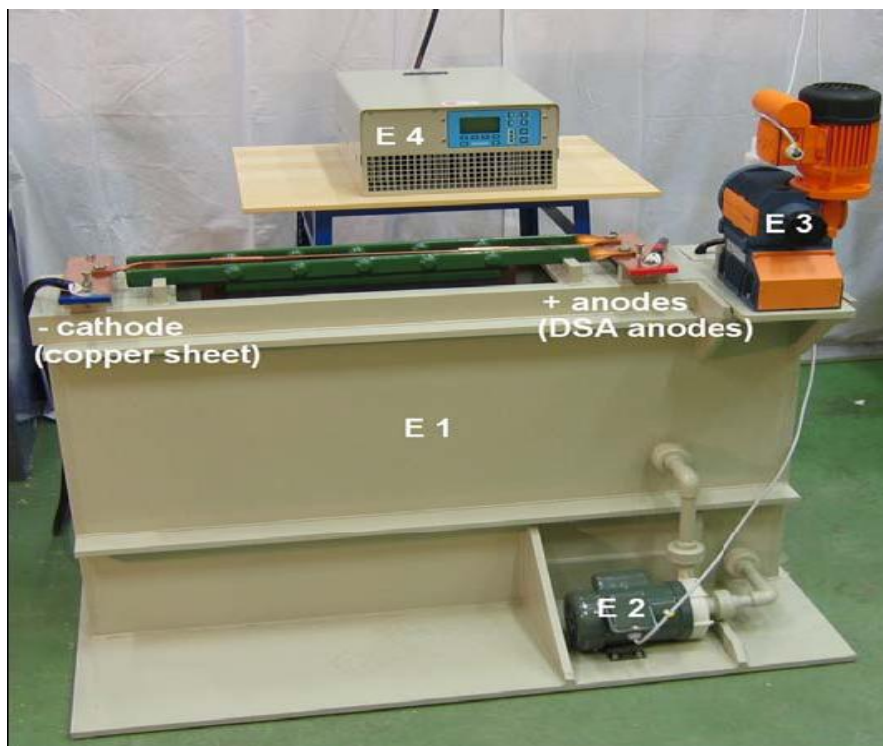
Laboratorijsko eksperimentalno postrojenje sadrži pet (5) mešača–odvajača, postavljenih u seriji od toga 3 u ekstrakciji i 2 u reekstrakciji.

Postrojenje je snabdeveno podesivim protočnim pumpama, rezervoarom za organsku fazu, napojnim rezervoarima za lužni rastvor i elektrolit. Snabdeven je kontrolnom tablom za kontrolu i regulaciju broja obrtaja motora za agitaciju. Konstrukcioni materijal koji je u kontaktu sa procesnim rastvorima je PVC (polivinil hlorid). PVC je visoko otporna plastika na jake kiseline.

4.2.9.3. *Elektrolitička ćelija*

Elektrolitička ćelija na slici 4.11., je kompaktno dizajnirana ćelija za primenjeni istraživački rad. Kapacitet elektrolizera je 0,2 kg/h metala (bakra). Elektrolizer sa pomoćnom opremom je izrađen od polipropilena (PP). Elektrolizer sadrži dve DSA (dimenziono stabilne anode) i jednu katodu od bakra površine 0,5 m².

U posebnom delu elektrolizera nalazi se pumpa za cirkulaciju elektrolta sa pomoćnim priključcima. Vazduhom hlađeni 200 A/4V strujni ispravljač, karakteriše se fleksibilnom kontrolom koja je pogodna i za većinu elektrolitičkih postrojenja.



Slika 4.11. Elektrolitička ćelija

E1–elektrolizer, E2–pumpa za cirkulaciju elektrolita,
E3–napojna pumpa, E4–strujni ispravljač

Elektrolitička ćelija, sastoji se od sledećih delova: osnovni elektrolitički rezervoar od polipropilena (E1), sadrži elektrolitičku ćeliju i prostor za cirkulaciju elektrolita. Elektrolitička ćelija se sastoji od:

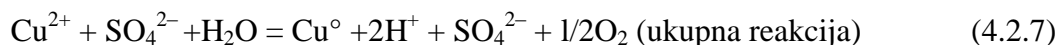
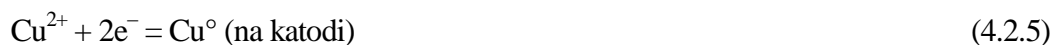
1. Centrifugalne pumpe (E2) za cirkulaciju elektrolita unutar elektrolitičke ćelije
2. Jedne bakarne katode
3. Dve dimenziono stabilne anode
4. Pumpe za napajanje sekcije za reekstrakciju procesnim elektrolitom
5. Strujnog ispravljača

Pumpa (E3) napaja elektrolitom sekciju za solventnu ekstrakciju (proces reekstrakcije). Centrifugalna pumpa (E2) se koristi za internu cirkulaciju elektrolita unutar elektrolitičke ćelije. Za postizanje turbulencije u ćeliji, elektrolit cirkulise kroz PVC perforirane cevi, položene na dno ćelije. Preko prelivnog otvora elektrolit se vraća iz elektrolitičke ćelije u bočni deo elektrolizera za cirkulaciju elektrolita. Dve anode

pričvršćene na bakarnim nosačima, naležu na krajevima elektrolitičke ćelije. Anode preko bakarnih nosača pričvršćene su vertikalno na bakarnu strujnu šinu koja se nalazi po širini elektrolitičke ćelije. Bakarna katoda koja vertikalno naleže na bakarnu strujnu šinu, smeštena je između anoda. Katodni nosač je pričvršćen na bakarnu strujnu šinu, na suprotnoj strani ćelije.

Neophodno je održati odstojanja između anoda i katode, kako bi se izbegao međusobni kontakt koji može izazvati električni kratak spoj, varničenje i oslobađanje toplote. Iz tih razloga na anodama su postavljeni graničnici koji onemogućavaju kratke spojeve anoda sa katodom.

Elektrolit iz procesa reekstrakcije se uvodi u elektrolitičku ćeliju. Unutar ćelije centrifugalnom pumpom se ostvaruje turbulencija elektrolita između elektroda u ćeliji. Strujni ispravljač snabdeva elektrolizer i elektrode uronjene u elektrolit jednosmernom strujom i pri tome se ostvaruje elektrodepozicija čistog bakra na katodi. Na anodi se oslobađa kiseonik. Jačina jednosmerne struje se podešava na određenu vrednost kako bi se proizveo kvalitetan katodni bakar. Hemijske reakcije pri elektrolizi bakra su sledeće:



4.2.10. Dobijanje olova

Nakon bioluženja dobija se talog koji se može tretirati različitim postupcima radi što efikasnije ekstrakcije korisnih metala, olova, srebra i zlata. Olovo se u talogu nalazi u obliku olovo sulfata. Na sintetičkom uzorku olovo(II)-sulfata vršeno je luženje rastvorom natrijum hlorida. Radi utvrđivanja optimalnih parametara procesa, urađeno je ispitivanje uticaja koncentracije rastvora natrijum-hlorida, odnosa čvrsto:tečno, vremena, temperature rastvora i koncentracije Cl^{-} na odvijanje procesa luženja PbSO_4 . Istraživanja su rađena na sintetičkim uzorcima olovo(II)-sulfata proizvođača Carlo Erba

Reagents p.a. kvaliteta sa sadržajem: $\text{PbSO}_4 \geq 99,0\%$, hloridi (Cl) ≤ 20 ppm, kalijum (K) ≤ 500 ppm, natrijum (Na) $\leq 0.1\%$, nerastvoran u amonijum acetatu ≤ 500 ppm.

Analiza lužnog rastvora urađena je na atomskom apsorpcionom spektrofotometru (AAS). Određivana je samo koncentracija Pb. Za izvođenje eksperimenta korišena je Velp Scientifica magnetna mešalica, staklene čaše zapremine 500 ml, kao i termometar osetljivosti ± 1 °C.

4.2.11. Dobijanje zlata i srebra

Nakon bioluženja srebro se u rastvoru nalazi u obliku jarozita. Jaroziti su jedinjenja koja se mogu rastvoriti vrućim hloridnim rastvorom NaCl. Plint proces je efikasna tehnologija za dobijanje plemenitih metala Ag i Au iz biolužnih taloga korišćenjem vrelog rastvora natrijum hlorida.

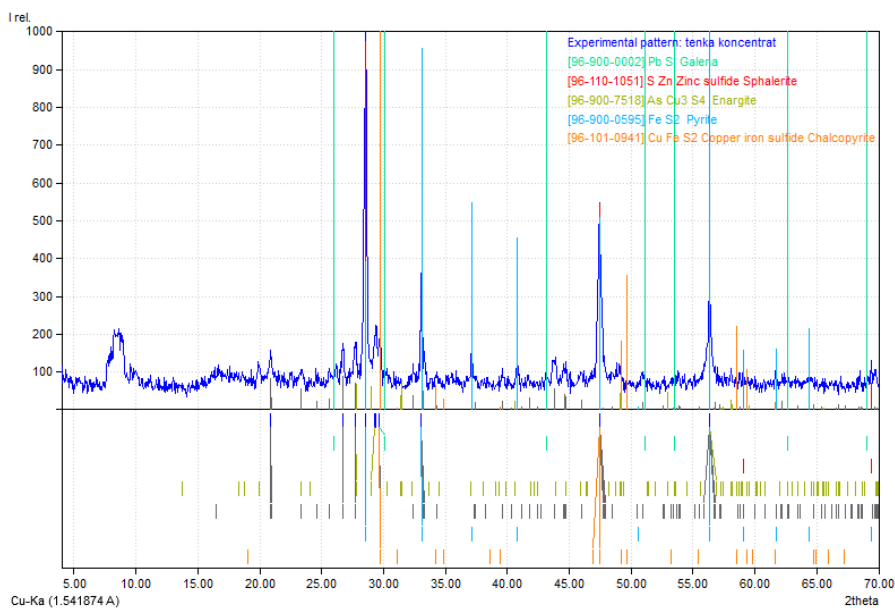
5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Bioluženje polimetalnog sulfidnog koncentrata

Prikazan je postupak bioluženja kompleksnog polimetalnog sulfidnog koncentrata u kome su dominantni minerali koji nose cink, bakar, olovo i gvožđe, sfalerit, halkopirit, galenit i pirit, u prisustvu mešovite kulture mezofila. Za ove sulfide neophodno je produženo vreme luženja radi postizanja visokog stepena ekstrakcije, koristeći *At. ferrooxidans*, *At. thiooxidans* i *Leptospirillum ferrooxidans* bakterije koje deluju na temperaturama u rasponu od 30-40 °C. U procesima bioluženja bakterije, koristeći sulfidne minerale kao izvor energije za sopstvene biološke procese, omogućavaju prevođenje metala iz ovakvih sirovina u rastvor. Kada se radi o oksidnim i karbonatnim mineralima, oni uglavnom mogu biti luženi razblaženom sumpornom kiselinom, dok je za luženje sulfidnih minerala neophodno prisustvo nekog oksidansa ili bakterija koje preuzimaju tu ulogu. Sulfidi se rastvaraju daleko lakše pomoću ekstremno termofilnih, u poredjenju sa mezofilnim i umereno termofilnim bakterijama. Međutim ekstremno termofilne bakterije pokazuju veću osetljivost na sadržaj čvrste faze kao i na granulaciju čestica materijala koji se rastvara. Termofili su netolerantni čak i na malu koncentraciju srebra. Ukoliko koncentrat sadrži srebro, ono će imati negativan uticaj na rast termofila (Neale et al., 2011). Luženje umereno termofilnim i ekstremno termofilnim bakterijama zahteva veću potrošnju energije i opremu otpornu na koroziju (Olubambi et al., 2008).

5.1.1. Karakterizacija koncentrata

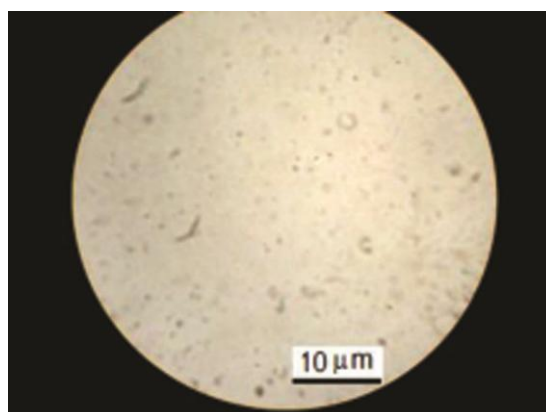
Polimetalni sulfidni koncentrat „Tenka“ uzet je iz rudnog ležišta majdanpečkog revira (Srbija). Uzorak je sadržao 3,71% Cu, 27,2% Zn, 18,4% Fe, 4,61% Pb, 3,5g/t Au i 178,9 Ag. Iz rezultata hemijske i mineraloške analize koncentrata može se videti da je Tenka polimetalni (Zn, Cu Fe, Pb, Ag, Au) sulfidni koncentrat. Mineraloška X-ray difrakciona analiza XRD prikazana je na slici 5.1.1. Sa slike se može videti da se koncentrat uglavnom sastoji od sfalerita (ZnS), halkopirita (CuFeS₂), galenita (PbS) i pirita(FeS₂). Koncentrat je samleven pri čemu je 87,04% čestica bilo veličine manje od 10µm.



Slika 5.1.1. X-Ray difrakciona analiza za polimetalni sulfidni koncentrat Tenka

5.1.2. Mikrobiološka kultura

Mezofilna mešovita bakterijska kultura *At. ferrooxidans*, *At. thiooxidans* i *Leptospirillum ferrooxidans*, izolovana je iz kiselog rastvora podzemne eksploatacije rudnika bakra, Bor-Srbija. Optička mikrofotografija mezofilne mešovite kulture prikazana je na slici 5.1.2.



Slika 5.1.2. Optička mikrofotografija mešovite mezofilne kulture dobijena pri uvećanju 1000X

5.1.2.1. Karakterizacija mikrobiološke kulture

Prirodna populacija mikroorganizama u RTB Bor rudničkim vodama prikazana je u Tabeli 5.1.1., pri čemu se vidi da relativna prisutnost kultura koje egzistiraju u prirodnim rudarskim staništima nije velika.

Tabela 5.1.1. Kvantifikacija mikrobiološke populacije korišćenjem Q-PCR

Prirodna populacija bakterija u RTB Bor rudničkim vodama		
Program PCR-analyse	Cilj -PCR	Bakterija, cells/ml
P363P364	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	$2,3 \times 10^4$
P353P354	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	$2,3 \times 10^4$
P071M041	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	$2,3 \times 10^4$

5.1.2.2. Bakterijska kultura i nutrijent

Uzorak jamske vode TR k-16, uzet je iz neposredne eksploatacije rudnog tela "Tilva Roš". Razvoj mezofila ostvaren je u 9K nutrijent medijumu. Korišćene mineralne soli 9K hranljive podloge su p.a. kvaliteta proizvođača Lachner, sledećeg sastava: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3,0 g/L), KCl (0,1 g/L), K_2HPO_4 (0,5 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,5 g/L), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,01 g/L), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (9g/L), podešena je pH vrednost na 1,8 pomoću 1 M H_2SO_4 . Koncentracija bakterija na kraju perioda inkubacije je u granicama 10^8 bak./mL što se poklapa sa literaturnim podatkom (Karavaiko i dr., 1988).

5.1.2.3. Adaptacija kulture

Bakterijska kultura, pripremljena izolacijom i razvojem (razmnožavanjem), adaptirana je za oksidaciju polimetalnog „Tenka“ Cu-Zn-Pb-Fe-Ag-Au sulfidnog koncentrata-majdanpečkog revira, procesiranjem u staklenom reaktoru zapremine 2L sa magnetnim

mešanjem pri 150 o/min i temperaturi 30 °C u prisustvu vazduha obogaćenog sa (0,15%) CO₂. Ukupna zapremina rastvora iznosila je 1L. Rastvor je sadržao 5% inokulum sa hranljivom podlogom i polimetalničnim koncentratom 5g/L radi adaptacije kulture. Početna pH vrednost je podešena na pH 1,6. Korišćena 1M H₂SO₄ proizvođača Molar je p.a kvaliteta. Proces je praćen, svakodnevnim merenjem pH vrednosti i oksido-redukcionog potencijala (ORP). Potpuna oksidacija fero jona ostvarena je u periodu od šest dana. Vrednost (ORP) oksido-redukcionog potencijala se u tom periodu postepeno povećavala od 380 do 550mV. U periodu od 6-8 dana (ORP) vredost je ostala na maksimalnoj vrednosti od 550mV.

5.1.3. Karakterizacija koncentrata

5.1.3.1. Mineraloška i hemijska analiza

Saznanje da je procenat izluženja veći bioluženjem mešovitim kulturama u odnosu na luženje čistom kulturom ukazuje na to da je uticaj mineraloškog sastava je takođe bitan. Relevantna informacija o mineraloškom sastavu rude pomaže u razumevanju tumačenja mikrobiološkog procesa rastvaranja (Olubambi i dr., 2008). Poznavanje mineraloškog sastava minerala u rudi veoma je značajno u razumevanju biološkog procesa rastvaranja mikrobima, čime se omogućava optimizacija procesa i način prerade.

Razlog ispitivanja mineraloškog sastava koncentrata je optimizacija parametara procesa bioluženja kompleksnih sulfidnih koncentrata koristeći mešovitu mezofilnu kulturu *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* i *Leptospirillum ferrooxidans*, sa osvrtom na izluženje cinka i bakra.

Parametre prerade procesa bioluženja čine: veličina čestica, brzina mešanja, vreme rastvaranja, zapremina inokuluma, gustina pulpe i pH procesa.

Modalna analiza ispitanog uzorka Tabela 5.1.2., prikazuje procentualni sadržaj osnovnih sulfidnih minerala: sfalerit 40,5%, halkopirit 10,6%, galenit 5,3%, i pirit 32%. Hemijski sastav koncentrata prikazan je u tabeli 5.1.3.

Tabela 5.1.2. Mineraloška analiza koncentrata

Minerali	CuFeS ₂	PbS	ZnS	FeS ₂	ostalo	Σ
Sadržaj(%)	10,6	5,3	40,5	32	10	100

Tabela 5.1.3. Hemijska analiza koncentrata

Element	Cu	Fe	Pb	Zn	Ag(g/t)	Au(g/t)	Suk	ostalo	Σ
Sadržaj(%)	3,71	18,4	4,61	27,2	3,5	310	37,8	8	100

5.1.3.2. Granulometrijska analiza

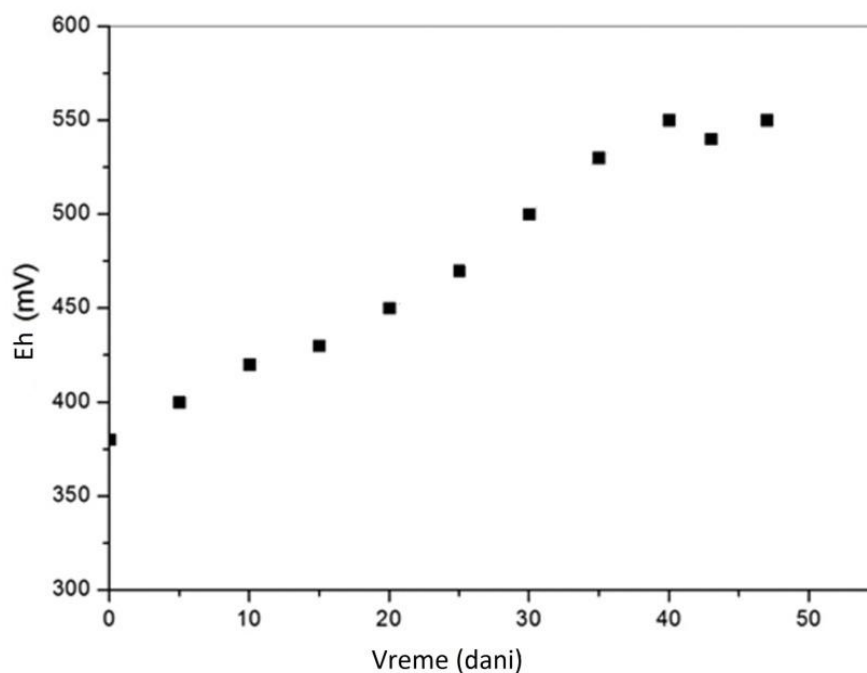
Koncentrat je samleven na veličinu čestica, 87,04% $d < 10\mu\text{m}$. Granulacija koncentrata nakon mlevenja prikazana je u Tabeli 5.1.4., pri čemu je sa m (%) označen maseni procenat odgovarajuće frakcije, a sa D (%) kumulativni proseiv. Dve najfinije frakcije korišćene su u eksperimentu.

Tabela 5.1.4. Granulometrijski sastav koncentrata Tenka

d (μm)	m (%)	D (%)
+30	7,41	100,00
-30 + 20	3,70	92,59
-20 + 10	1,85	88,89
-10 + 5	5,56	87,04
-5 + 0	81,48	81,48
Σ	100,00	

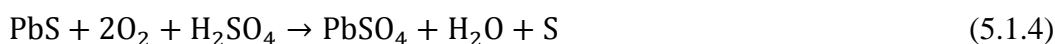
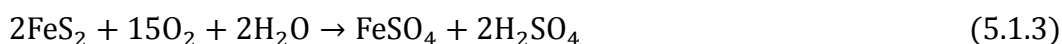
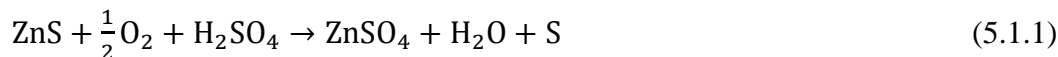
5.1.4. Laboratorijski test bioluženja

Nakon adaptacije dodavanjem sveže količine polimetaličnog koncentrata od 75g/l ukupan sadržaj čvrste faze u pulpi iznosio je 8 % (mas./zap.), granulacije 87,04% $d < 10\mu\text{m}$. Vrednost (ORP) je pala na početnu vrednost od 380mV. Test je nastavljen pri istim uslovima, u staklenom reaktoru zapremine 2 litra sa zapreminom rastvora 1l pri 150 o/min i temperaturi 30°C, kao pri adaptaciji kulture. Vazduh obogaćen sa CO₂ (0,15%) je unosen u reaktor preko vazdušnog raspršivača. Vrednost pH je korigovana na pH 1,6 dodavanjem 1M sumporne kiseline. Destilovana voda je dodavana u reaktor kao kompenzacija isparene procesne vode. Merenje Ag/AgCl elektrodom pokazalo je da se vrednost ORP se postepeno povišavala od 380 do 550mV, što je prikazano na slici 5.1.3. Promena ORP vrednosti je praćena porastom koncentracija Cu, Zn i Fe u rastvoru. Nakon 40 dana mezofilnog luženja procenat izluženja ostao je na istom nivou U tom periodu luženjem 80g/L koncentrata, ostvarena je konačna koncentracija 2,4 g/L Cu, 19,56 g/L Zn i 10,45 g/L Fe. Halkopirit se rastvara na vrednostima višim od 510 mV, dok je oksidacija pirita jedino značajna kada je ORP vrednost viša od 450 mV (Boon i dr., 1998).

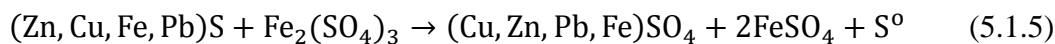


Slika 5.1.3. Grafički prikaz vrednosti redox (ORP) potencijala za vreme biolužnog testa

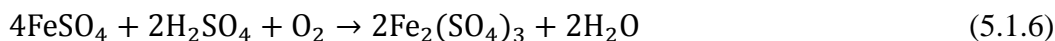
Sledeće reakcije opisuju direktni i indirektni mehanizam oksidacije Zn-Cu- Pb-Fe sulfida u prisustvu piritu (FeS_2). U direktnom mehanizmu, sulfidi metala mogu se oksidirati pomoću mezofilnih mikroorganizama u rastvorne sulfate prema reakcijama 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3 i 5.1.4:



U indirektnom mehanizmu oksidacije sulfidnih minerala predstavljena je oksidacija sulfida feri jonima, prema reakciji (5.1.5).



Prikazanim mehanizmom rastvaranje metala se dešava cikličnim procesom između reakcija (5.1.5 i 5.1.6).



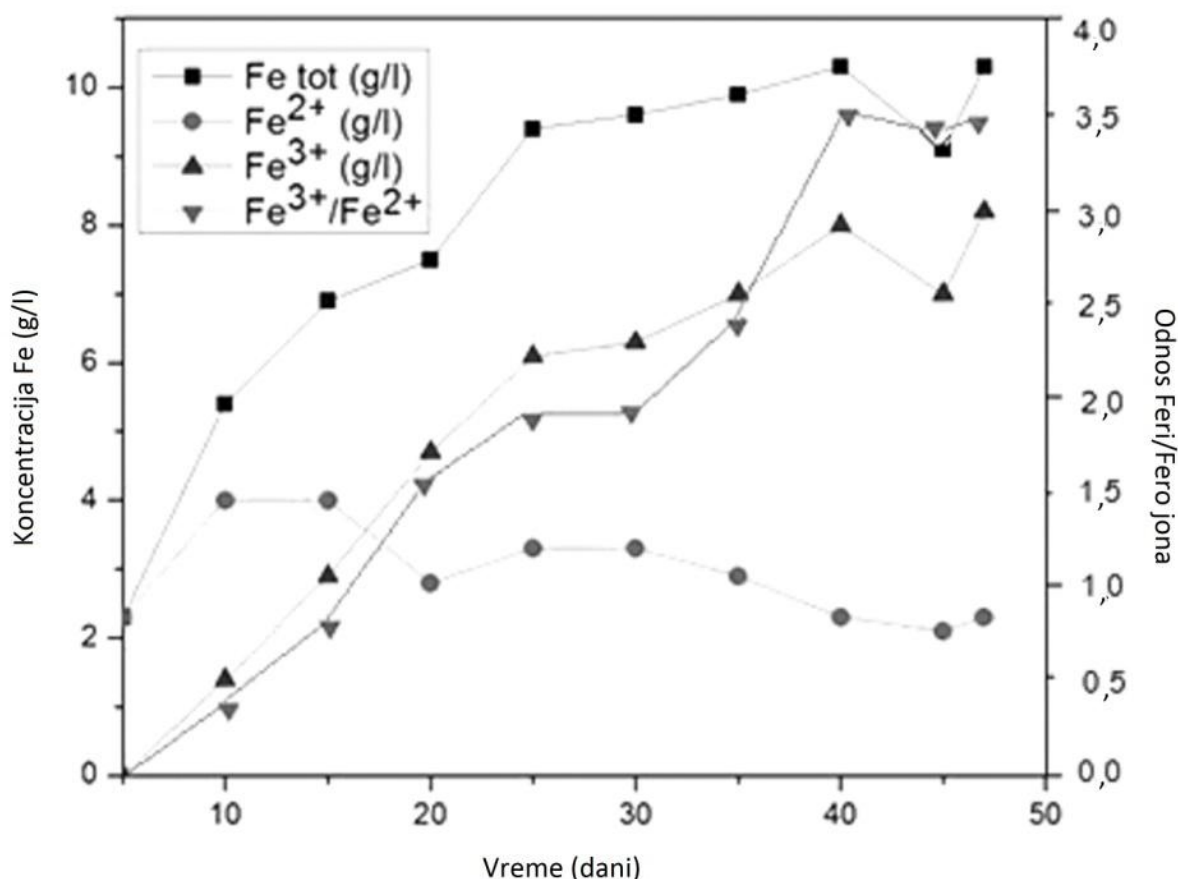
Formiranjem H^+ jona prilikom biooksidacije sumpora, reakcija (5.1.7), uvećava se rastvorljivost i ukupno iskorišćenje.



Indirektnim ili direktnim bakterijskim delovanjem na sulfidna mesta nastaje sumporna kiselina. Stvaranjem sumporne kiseline poboljšava se balans kiseline i na taj način nastaje ravnoteža u sistemu. Takođe reakcija je egzotermna, pa može da bude usmerena na podizanje temperature čime se poboljšava kinetika (Robertson i dr., 2005).

Do narušavanja kristalne rešetke sulfidnog minerala dolazi zbog znatno većeg jonskog radijusa sulfatnog jona. Tako mikrobi dobijaju pristup novim neizreagovanim mestima (Vucetic i dr., 1978).

Eksperimenti bioluženja izvedeni su u staklenom reaktoru zapremine 2l korišćenjem mešovite kulture, koja pokazuje veća izluženja u odnosu na čiste kulture (Akcić i dr., 2008). U procesu inkubacije u 9K hranljivom rastvoru broj bakterija dostiže vrednost od 10^8 ćelija/ml (Karavaiko i dr., 1988). Kiselost rastvora je podešena na pH 1,6. Kisela sredina je smetnja za regeneraciju feri jona iz fero jona. Iz tog razloga potrebna je upotreba gvožđe oksidišućih bakterija *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Patel i dr., 2012). Na slici 5.1.4. prikazan je odnos feri/fero jona u toku procesa bioluženja. Ukoliko bi kiselost rastvora bila niža, postojala bi bojaznost od pojavljivanja jarozita koji bi u talogu precipitirao bakar i dodatno umanjio iskorišćenje pri luženju (Gericke i dr., 2008, Tipre i dr., 2004).



Slika 5.1.4. Promena koncentracije Fe^{2+} i Fe^{3+} jona sa vremenom

Na početku bioluženja redoks potencijal E_h je veoma nizak, što odgovara najvišoj koncentraciji fero gvožđa u rastvoru za luženje. To je obično slučaj na početku procesa

kada se vrši bioluženje svežeg mineralnog sulfida. Ovo ne bi trebalo tumačiti kao neefikasnu situaciju. U stvari, u ovim uslovima reaktor može pokazati veliku aktivnost bakterija i visoku brzinu luženja sulfida. Kada redoks potencijal Eh počinje da raste, raste i koncentracija bakra, cinka i gvožđa u rastvoru. U tim uslovima maksimalno raste i odnos $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jona sa vremenom. Pri dostizanju maksimalne vrednosti redoks potencijala od 550mV, dostiže se i najveći procenat izluženja metala slika 5.1.3., što su dokazali još neki autori (Halinen i dr., 2009). Promena odnosa $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ prikazana je u Tabeli 5.1.5. Vidi se da je maksimalna dostignuta vrednost odnosa jona 3,5.

Tabela 5.1.5. Promena koncentracije fero i feri jona kao i odnosa $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sa vremenom

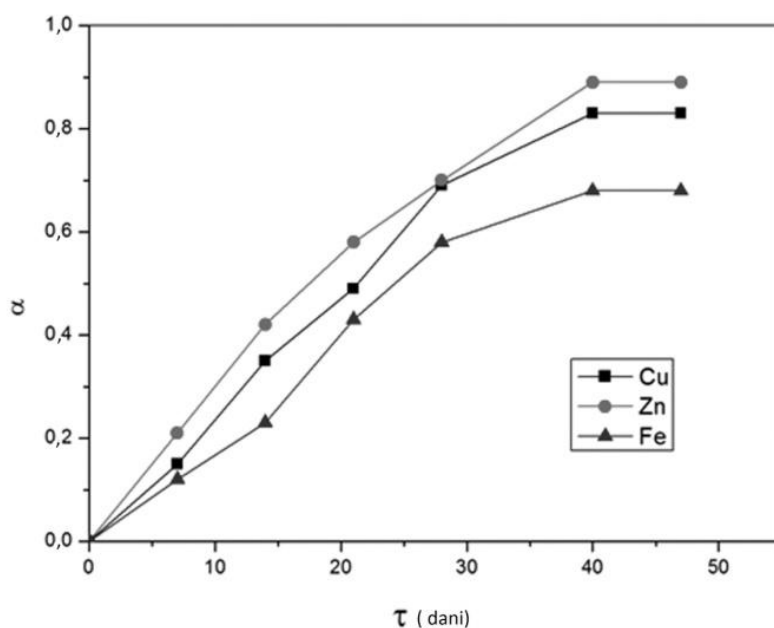
Vreme (dani)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	47
ΣFe	2,3	5,4	6,9	7,5	9,4	9,6	9,9	10,3	9,1	10,3
Fe^{2+}	2,3	4,0	4,0	2,8	3,3	3,3	2,9	2,3	2,1	2,3
Fe^{3+}	0	1,4	2,9	4,7	6,1	6,3	7	8	7	8,2
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0	0,3	0,7	1,6	1,8	1,9	2,4	3,5	3,3	3,5

Izabrano je da sadržaj čvrste faze u pulpi bude 8%(tež./zap.) jer gustina pulpe mora da obezbedi protok CO_2 gasa (Rawlings i dr., 2007). Eksperiment je sproveden sa granulacijom – 10 μm . Smanjenjem veličine zrna povećava se stepen izluženja, jer se povećava broj ćelija pričvršćenih za mineral. Još sitnija struktura 6,4 μm , mogla bi da ima negativan uticaj na performanse mikroba (Nemati i dr., 2000). Ukoliko bi veličina zrna bila još manja, smanjen bi bio dotok kiseonika. Kod veće veličine zrna broj mikrobioloških vezivanja bio bi manji, pa samim tim i sposobnost rasta i razvoja ćelija. Manje metala bi bilo izloženo luženju čime se smanjuje kontakt bakterije i metala. Takođe bi se javila neuniformna raspodela sumpora koji je potreban za rast mikroba

(Olubambi i dr., 2008). Bioluženjem procenat izluženja iznosio je 89% Zn, bakra 83% Cu i gvožđa 68% Fe. Sfalerit (ZnS) ima najniži elektrohemijski potencijal i lako oksidiše. Halkopirit (CuFeS_2) ima veći elektrohemijski potencijal pa oksidiše teže, dok pirit (FeS_2) najteže oksidiše uključujući bakterijsku oksidaciju (Vardanyan i dr., 2011).

5.1.4.1. Analiza kinetike bioluženja

Na slici 5.1.5., prikazan je koeficijent izluženja α , u funkciji od vremena za bakar, cink i gvožđe. Takođe može se videti da se za period od 40 dana postiže maksimalano izluženje metala. Sa povećanjem vremena bioluženja preko 40 dana izluženje dalje ne raste.

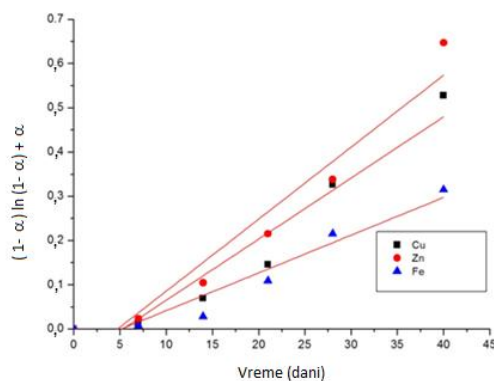


Slika 5.1.5. Zavisnost stepena izluženja Zn, Cu i Fe od vremena

Uobičajeni kriterijum za primenu svake kinetičke jednačine u izračunavanju kinetičkih parametara procesa je njena linearizacija u odgovarajućem koordinatnom sistemu primenom eksperimentalnih rezultata $\alpha = f(t)$.

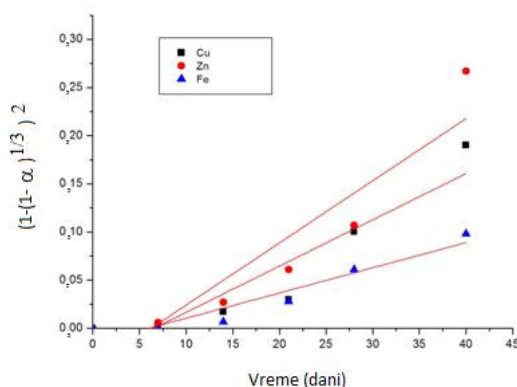
Naime radi određivanja kinetičkog modela, rezultati izluženja u funkciji vremena $\alpha = f(t)$ uneti su u izraze koji odgovaraju različitim mogućim mehanizmima reakcije i prikazani su na slikama od 5.1.6 do 5.1.13.

Na slici 5.1.6. prikazan je rezultat modelovanja izrazom $(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = k \cdot t$ koji odgovara difuziono kontrolisanim reakcijama na česticama cilindričnog oblika, gde je α stepen izluženja, k specifična konstanta brzine (s^{-1}) i t vreme (s). Za ovaj slučaj modelovanja linearizacija nije bila uspešna.



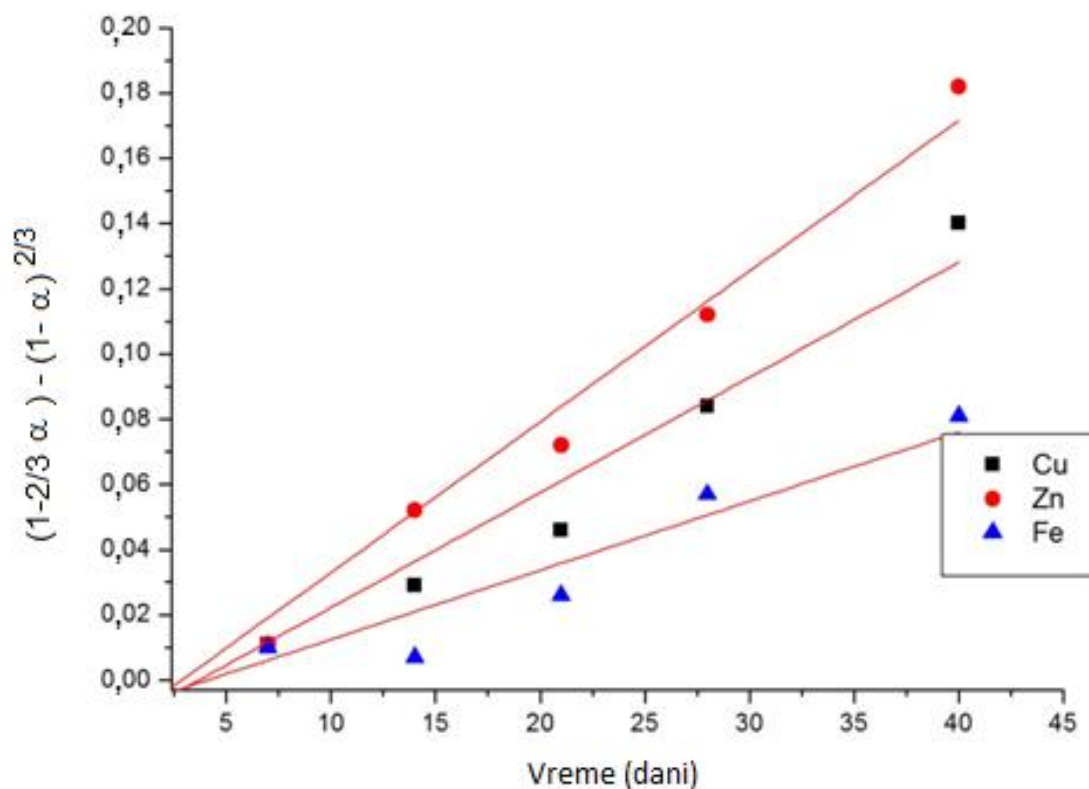
Slika 5.1.6. Modelovanje eksperimentalnih rezultata jednačinom za difuziono kontrolisane reakcije na česticama cilindričnog oblika

Na slici 5.1.7. prikazan je rezultat modelovanja za slučaj $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k \cdot t$, koji odgovara difuziono kontrolisanim reakcijama na česticama sferičnog oblika. Ni ovom relacijom eksperimentalni rezultati nisu bili uspešno linearizovani.



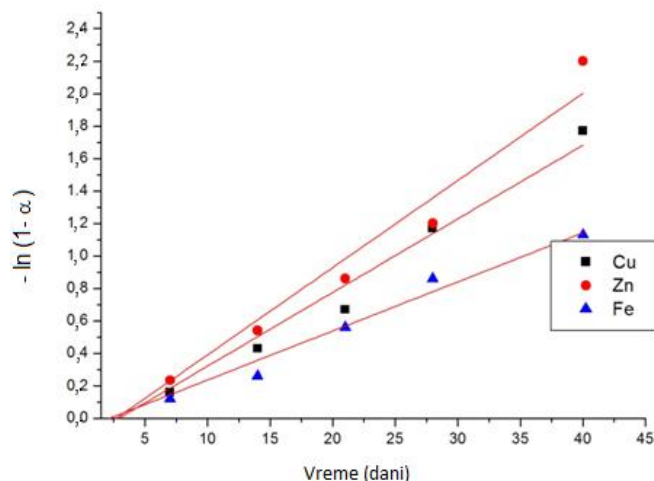
Slika 5.1.7. Modelovanje eksperimentalnih rezultata jednačinom za difuziono kontrolisane reakcije kod kojih proces koji limitira brzinu je dvodimenziona difuzija za česticu sferičnog oblika

Na slici 5.1.8. prikazan je rezultat modelovanja za slučaj topohemijskih reakcija na česticama sferičnog oblika koje su difuziono kontrolisane $(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot t$. Za ovaj slučaj modelovanja linearizacija je bila neuspešna za rezultate dobijene za bakar i gvožđe, dok bi za cink ovaj model možda i mogao da bude prihvaćen.



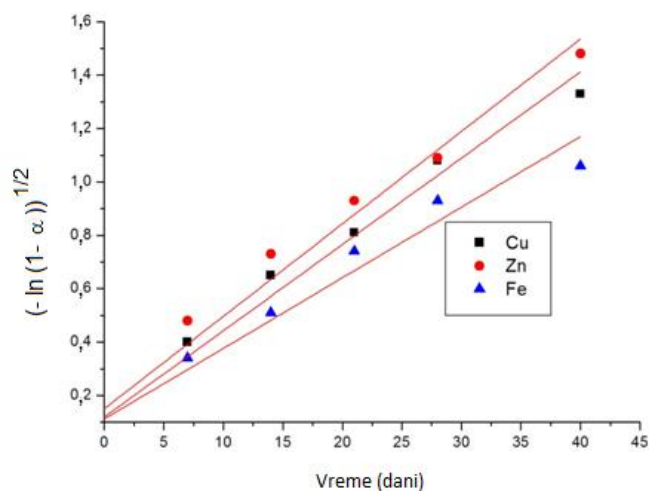
Slika 5.1.8. Modelovanje eksperimentalnih rezultata jednačinom za difuziono kontrolisane reakcije kod kojih proces koji limitira brzinu je dvodimenziona difuzija za česticu sferičnog oblika

Na slici 5.1.9. prikazan je rezultat modelovanja za slučaj reakcija kod kojih je proces koji limitira njihovu brzinu jednodimenziona površinska kristalizacija (slučajno obrazovanje centara, stvaranje nove faze jedan centar na jednu česticu), za koje važi relacija: $-\ln(1 - \alpha) = k \cdot t$. Ovo je takozvana Avrami jednačina. Za ovaj slučaj modelovanja linearizacija nije bila uspešna, osim za luženje čestica koje nose gvožđe.



Slika 5.1.9. Modelovanje eksperimentalnih rezultata jednačinom reakcije kod kojih proces koji limitira brzinu je jednodimenziona površinska kristalizacija

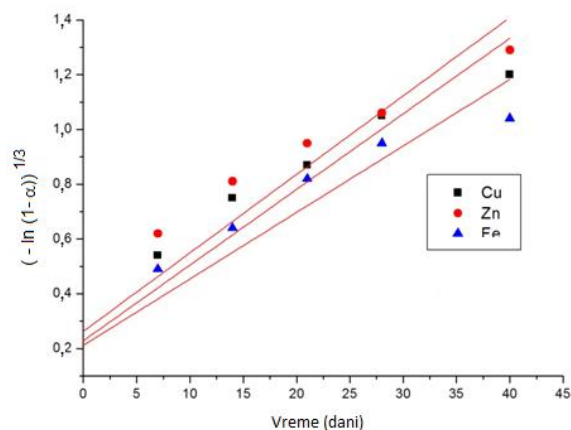
Na slici 5.1.10. prikazan je rezultat modelovanja za slučaj reakcija kod kojih je proces koji limitira brzinu slučajno obrazovanje centara uz stvaranje nove faze, za koje važi izraz: $(-\ln(1-\alpha))^{1/2} = k \cdot t$. Ovaj izraz je poznat kao Avrami jednačina koja opisuje jednodimenzionu zapreminsku kristalizaciju. Ni za ovaj slučaj modelovanja linearizacija nije bila uspešna.



Slika 5.1.10. Modelovanje eksperimentalnih rezultata jednačinom za reakcije kod kojih proces koji limitira brzinu je jednodimenziona zapreminska kristalizacija

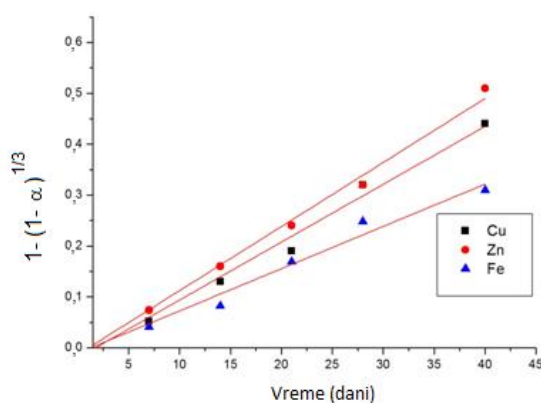
Na slici 5.1.11. prikazan je rezultat modelovanja za sluča za slučaj t reakcija čija je brzina, kao i u prethodna dva slučaja, određena stvaranjem nove čvrste faze uz slučajno

obrazovanje centara te faze, ali se ovde radi o dvodimenzionalnoj kristalizaciji. Za ove reakcije važi izraz: $(-\ln(1 - \alpha))^{1/3} = k \cdot t$. I ovaj izraz je Avrami jednačina koja se odnosi na dvodimenzionu zapreminsku kristalizaciju. Za ovaj slučaj modelovanja linearizacija nije bila uspešna.



Slika 5.1.11. Modelovanje eksperimentalnih rezultata jednačinom reakcije kod kojih proces koji limitira brzinu je dvodimenziona zapreminska kristalizacija (slučajno obrazovanje centara, stvaranje nove faze)

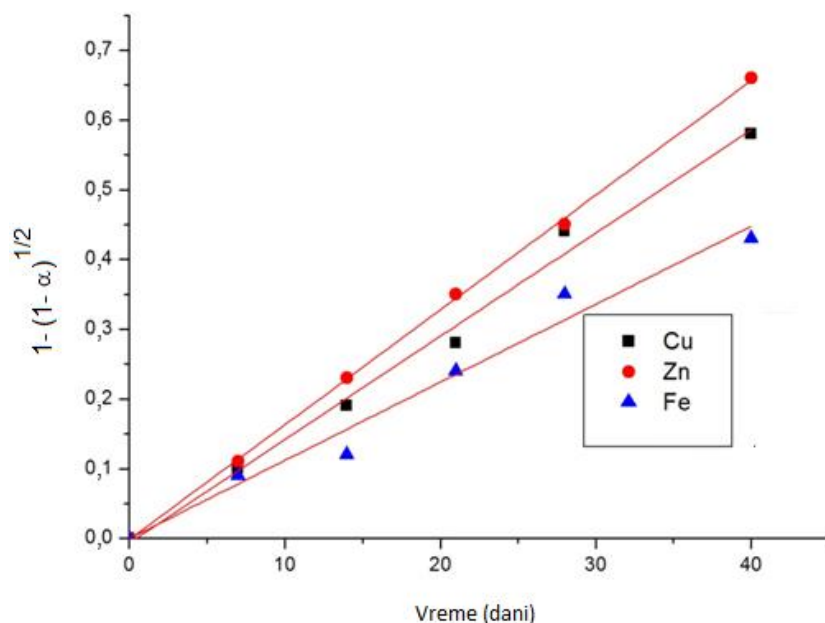
Na slici 5.1.12. prikazan je rezultat modelovanja za slučaj topohemijskih reakcija koje su hemijski kontrolisane za koje važi izraz $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot t$. Za ovaj slučaj modelovanja linearizacija nije bila uspešna.



Slika 5.1.12. Modelovanje eksperimentalnih rezultata jednačinom za hemijski kontrolisane reakcije kod kojih proces koji limitira brzinu je čestica sferičnog oblika

S obzirom na to da čestica sferičnog oblika koja ima tri jednake geometrijske koordinate ima i najveće promene površine (pretpostavljajući da je brzina reakcije ista u svim pravcima), W.D. Spencer i B. Topley su izučavali geometrijske promene na uzorcima kod kojih se radijus čestice menja linearno sa vremenom. Ovakvim pristupom oni su došli do sledeće zavisnosti stepena izluženja od vremena: $1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k \cdot t$.

Na slici 5.1.13. prikazan je rezultat modelovanja za reakcije koje se pokoravaju Spenser-Toplijevoj jednačini.



Slika 5.1.13. Modelovanje eksperimentalnih rezultata jednačinom za hemijski kontrolisane reakcije kod kojih proces koji limitira brzinu je čestica cilindričnog oblika

Slika 5.1.13. pokazuje da je najbolja linearizacija dobijena je primenom Spenser-Toplijeve jednačine. Brzina reakcije kontrolisana površinom kontakta reaktant–produkt, govori o tome da se radi o brzini koja je kontrolisana geometrijom odnosno o topohemijskoj reakciji pri kojoj se sa smanjenjem reakcione površine i brzina reakcije smanjuje.

Dobra linearizacija postoji za sva tri ispitivana metala i u sva tri slučaja prave linije polaze iz koordinatnog početka. Nagibi ovih linija odgovaraju konstantama brzine odgovarajućih reakcija tabela 5.1.6.

Pri linearizaciji zadnje tačke sa slike 5.1.5. se ne uzimaju u obzir jer dolazi do zasićenja kod 40 dana. Iscrtavanjem linearizacije moguće je pretpostaviti da se bioluženje pokorava predloženom difuzionom modelu Spenser Topley.

Tabela 5.1.6. Konstanta brzine u funkciji vremena za Cu, Zn i Fe

Element	k, s^{-1}
Cu	$1,4 \times 10^{-7}$
Zn	$1,6 \times 10^{-7}$
Fe	$1,05 \times 10^{-7}$

Iz tabele 5.1.6. vidi se da je specifična konstanta brzine reakcije luženja bakra, cinka i gvožđa iz tretiranog kompleksnog koncentrata istog reda veličine za sva tri metala. Ovo može biti posledica činjenice da su svi oni u tretiranom koncentratu prisutni u ovliku svojih sulfida na koje bakterije neselektivno deluju, ali i činjenice da su minerali ugrađeni u ista zrna koncentrata i moraju biti rastvoreni i oni čija je konstanta brzine manja da bi lužni rastvor i bakterije dospeli do minerala sa većom brzinom rastvaranja, koji se nalaze u unutrašnjosti zrna.

5.2. Solventna ekstrakcija

U sledećim eksperimentima utvrđen je uticaj prisustva zaostalnih fero jona na njihovu ekstrakciju u operaciji solventne ekstrakcije bakra. Takođe, cilj je bio i utvrđivanje optimalnih tehnoloških uslova za izvođenje ove operacije, kao što je pH vrednost rastvora, sadržaj ekstragensa u razblaživaču, zapreminski odnos faza u periodima ekstrakcije i reekstrakcije i optimalni broj stupnjeva pri izvođenju ovih operacija. Najzad svi ovi parametri ispitani su i za proces solventne ekstrakcije i reekstrakcije cinka.

5.2.1. Hemijski sastav rastvora za solventnu ekstrakciju

Hemijski sastav rastvora dobijenog nakon bioluženja koji je korišćen u ovim istraživanjima dat je u tabeli 5.2.1. Uzorak je dobijen nakon mezofilnog luženja polimetaličnog sulfidnog koncentrata na 30°C pri, pH 1,6, sadržaju čvrste faze u pulpi 8 % (tež./zap.) i vremenu luženja od 40 dana što je detaljno opisano u radu (Conić i dr., Accepted 2014).

Tabela 5.2.1. Hemijski sastav rastvora nakon bioluženja

Element	g/L	metoda
Cu	2,4	V
Zn	19,56	V
Fe _{uk}	10,5	V
Fe ²⁺	2,3	V
Fe ³⁺	8,2	V

5.2.2. Reagensi

Nakon bioluženja gvožđe je uklonjeno iz rastvora hidroksidnom precipitacijom 30% rastvorom NaOH proizvođača (lach:ner). Ekstragensi LIX 984N za bakar i D2EHPA za cink su korišćeni u eksperimentima. Aromatizovan kerozin (Shellsol D80) je korišćen kao rastvarač. LIX 984N reagens je dobijen od kompanije Cognis–Irska, a D2EHPA od Chemical Industry Tokyo–Japan.

5.2.3. Eksperimentalna procedura

Pre eksperimenta ekstrakcije uklonjeno je gvožđe prethodnim prevođenjem u feri oblik rastvorom 30% H_2O_2 i taloženjem pomoću 30% NaOH . Gvožđe u lužnim rastvorima potiče od minerala gvožđa, pre svega od pirita (FeS_2) koji je redovno prisutan u sulfidnim rudnim ležištima, ali i od luženja minerala bakra koji sadrže i gvožđe, pre svega halkopirita, CuFeS_2 , kao najznačajnijeg jer je u većini rudnih ležišta bakar u najvećem procentu prisutan u obliku ovog minerala.

Za eksperimente ekstrakcije korišćeni su separacioni levci. Za merenje zapremine organske faze korišćene su klipne pipete od 10 mL, 20 mL 30 mL dok je za merenje biolužnog rastvora korišćena menzura od 100 mL. Temperatura na kojoj se odvijao proces ekstrakcije kretala se u opsegu od 30°C do 35°C . Organska faza (O) i vodena faza (V) – rastvor od bioluženja kontaktirane su u separacionim levcima zapremine 250 mL u trajanju od 5 min za bakar i 10 min za cink pri različitim odnosima organske i vodene faze (O:V) i pri različitim koncentracijama LIX984N (5%, 7%, 10%, 12,5% i 15%) i D2EHPA (20%, 30%, 35%, 40%). Nakon mešanja levak se ostavlja da miruje 15 minuta u cilju razdvajanja faza. Vodena faza je uzorkovana u cilju određivanja koncentracije bakra i cinka u njoj. Iz materijalnog bilansa metala izračunata je količina bakra i cinka u organskoj fazi.

5.2.4. Oksidacija fero jona i precipitacija gvožđa

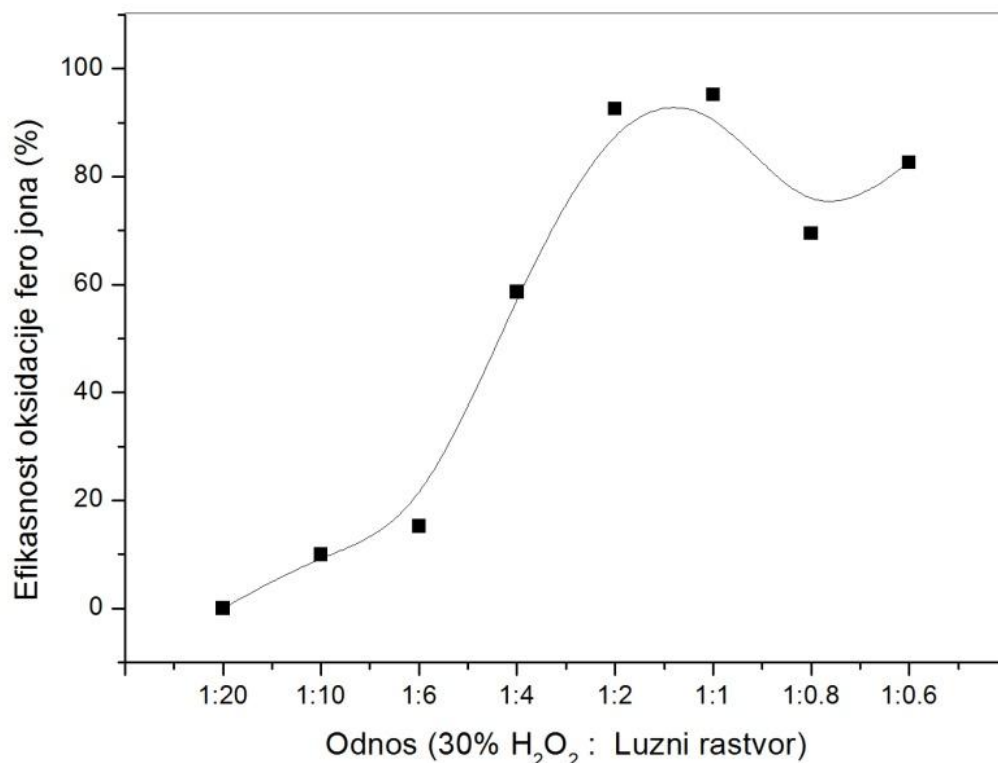
Pre selektivne solventne ekstrakcije bakra i cinka najpre je urađena oksidacija Fe^{2+} jona do Fe^{3+} jona pomoću H_2O_2 . Rezultati ovih testova prikazani su u tabeli 5.2.2. Precipitacija gvožđa radi njegovog uklanjanja iz biolužnog rastvora vršena je pre ekstrakcije bakra, dodavanjem 30% NaOH na 35°C do pH 3,5 pri čemu je 98,92% gvožđa istaloženo. Pojava bakra i cinka u precipitatu nije identifikovana. Zaostali sadržaj gvožđa nakon oksidacije i precipitacije u rastvoru je 0,112 g/L Fe^{3+} i 0,115 g/L Fe^{2+} .

Tabela 5.2.2. Uticaj dodavanja H₂O₂ na oksidaciju Fe²⁺ jona

Odnos 30% H ₂ O ₂ : Lužni rastvor	Fe ²⁺ (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)
1:20	2,34	8,20
1:10	2,07	8,43
1:6	1,95	8,53
1:4	0,95	9,55
1:2	0,17	10,33
1:1	0,11	10,39
1:0.8	0,70	9,80
1:0.6	0,40	10,10

5.2.5. Oksidacija Fe²⁺

Radi oksidacije Fe²⁺ jona i njihovog potpunog prevođenja u Fe³⁺ jone, dodavan je 30% vodonik peroksid. Po stehiometriji potrebna količina ovog rastvora za prevođenje 2,3 g/L Fe²⁺ jona u Fe³⁺ jone je 3,9 mL/L. U eksperimentu je vršeno dodavanje 30% H₂O₂ u odnosima H₂O₂ : Rastvor 1:20, 1:10, 1:6, 1:4, 1:2, 1:1, 1:0,8, 1:0,6. Koncentracija zaostalog Fe²⁺ jona i koncentracija Fe³⁺ jona prikazana je u tabeli 5.2.2. Na slici 5.2.1. prikazana je efikasnost oksidacije fero jona u zavisnosti od zapremine dodatog rastvora H₂O₂, u stvari od odnosa zapremina rastvora vodonik peroksida i biolužnog rastvora. Uzorci lužnog rastvora, u kojima je dodavan vodonik peroksid zapremine 5mL, 10mL, 15mL, 25mL, najpre su uparavani pa je dodavan 30% H₂O₂, dok je kod ostalih uzoraka vodonik peroksid prvo dodat a zatim je rastvor uparavan do zapremine od 100mL. Iz razloga veoma brzog raspada vodonik peroksida potrebna koncentracija za oksidaciju je mnogo veća od stehiometrijski potrebne. Kao zamena za vodonik peroksid, zbog visoke potrošnje, visoke cene koštanja i razblaživanja može se koristiti kiseonik.



Slika 5.2.1. Uticaj dodavanja H₂O₂ na oksidaciju Fe²⁺ jona

Pri odnosu H₂O₂:Lužni rastvor=1:2 izvršena je skoro potpuna oksidacija fero jona i sa dvostrukim povećanjem nije bilo značajne promene. Maksimalna oksidacija od 95% Fe²⁺ izvršena je pri odnosu H₂O₂:Lužni rastvor=1:1 što je prikazano u tabeli 5.2.2. i na slici 5.2.1.

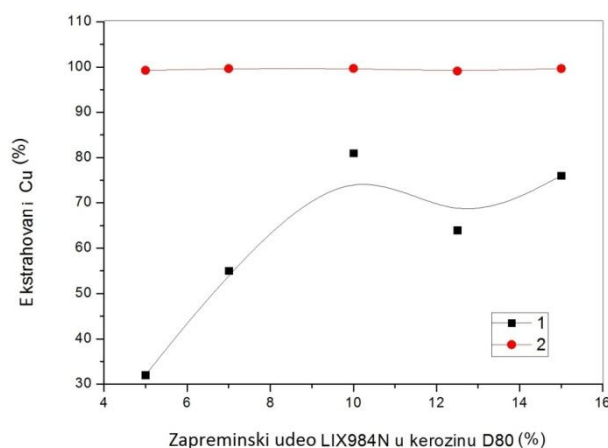
5.2.6. Uticaj koncentracije rastvora LIX 984N u kerozinu na ekstrakciju bakra

Radi upoređivanja procenta ekstrakcije bakra iz originalnog rastvora i rastvora koji je podvrgnut precipitaciji gvožđa, organska faza (5%; 7%; 10%; 12,5% i 15% LIX 984N u kerozinu), dovedena je u kontakt sa rastvorima pri odnosu faza O:V=1:1.

Tabela 5.2.3. Uticaj koncentracije rastvora LIX 984N u kerozinu D80 na ekstrakciju bakra: O:V=1:1

% LIX984N u Kerozinu	% Ekstrahovanog Cu bez prethodne precipitacije gvožđa	% Ekstrahovanog Cu nakon precipitacije gvožđa
5	32	99,2
7	55	99,6
10	81	99,7
12,5	64	99,6
15	76	99,6

Iz dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 5.2.3 i na slici 5.2.2. može se videti da je procenat ekstrakcije Cu najveći kada je ekstrakcija rađena sa 10% LIX984N rastvorenim u kerozinu i iznosi 99,68%. U ispitivanom opsegu koncentracija LIX 984N bakar je moguće uspešno ekstrahovati samo pod uslovom da je gvožđe prethodno uklonjeno iz lužnog rastvora. Kada je pre ekstrakcije izvršena precipitacija gvožđa skoro potpuno prevođenje bakra iz vodene u organsku fazu postiže se već pri sadržaju LIX 984N u kerozinu od 5%.



Slika 5.2.2. Uticaj procentualnog sadržaja LIX 984N u kerozinu na ekstrakciju bakra

- 1 Bez prethodne precipitacije gvožđa
- 2 Sa precipitacijom gvožđa

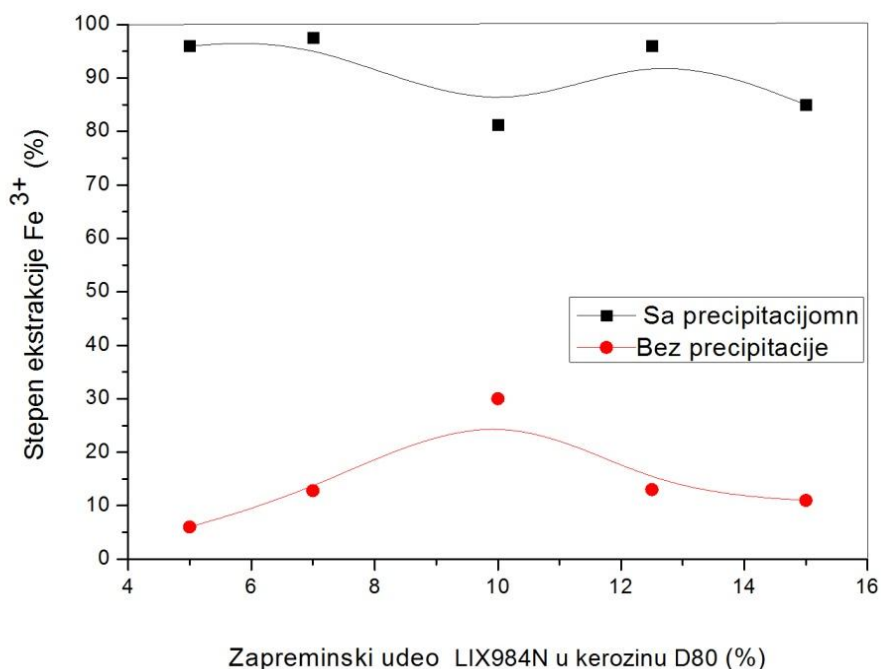
Dalje povećanje sadržaja LIX 984N dovodi tek do neznatnog porasta stepena ekstrakcije. Optimalniji procentualni sadržaj koji je usvojen iznosi 7% iz razloga što je efikasnost procesa ekstrakcije veća u odnosu na 5%, a upoređivanjem sa koncentracijama 10%, 12,5% i 15% ne dolazi do značajnog povećanja efikasnosti ekstrakcije.

5.2.7. Uticaj zaostalog Fe^{3+} gvožđa nakon precipitacije na njegovu ekstrakciju

Sobzirom na to da LIX 984N ne ekstrahuje fero jon, bilo je potrebno ispitati uticaj zaostalih feri jona u rastvoru nakon njegove precipitacije natrijum hidroksidom tabela 5.2.4 i slika 5.2.3.

Tabela 5.2.4. Koncentracija gvožđa u rastvoru nakon ekstrakcije i prethodne precipitacije Fe^{3+} jona

% LIX984N u kerozinu	Fe^{3+} u lužnom rastvoru nakon precipitacije, pre ekstrakcije (g/L)	Fe_{uk} u rastvoru nakon precipitacije i ekstrakcije (g/L)	Fe^{3+} u rastvoru nakon precipitacije i ekstrakcije (g/L)	Ekstrahovano gvožđe (%)
5	0,1125	0,1194	0,0044	96
7	0,1125	0,1178	0,0028	98
10	0,1125	0,1171	0,0021	93
12,5	0,1125	0,1194	0,0044	96
15	0,1125	0,1318	0,0168	85



Slika 5.2.3. Koncentracija gvožđa u rastvoru nakon ekstrakcije

- Sa prethodnom precipitacijom Fe³⁺ jona
- Bez prethodne precipitacije Fe³⁺ jona

oncentracija fero jona se nije promenila pre i posle solventne ekstrakcije i iznosila je 0,115 g/L. Fero jon se ne ekstrahuje.

5.2.8. Ekstrakcija i reekstrakcija bakra

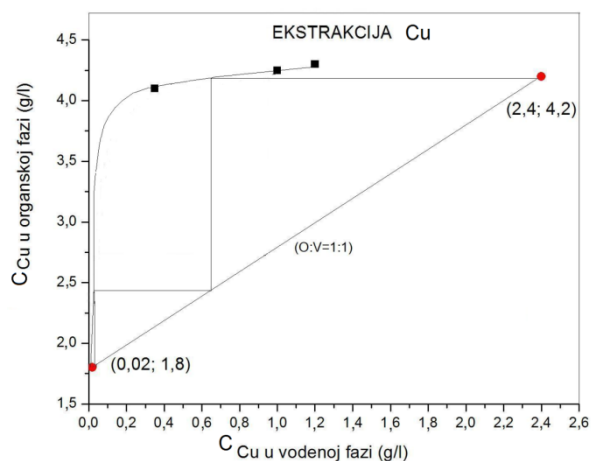
Selektivnost LIX 984N koji se koristi za ekstrakciju bakra leži u opsegu pH 0,5–2,5 (Rodriguez i dr., 1997). Ekstrakcija bakra iz lužnog rastvora je sprovedena sa 7% LIX 984N rastvorenim u kerozinu D80 na temperaturi 30⁰C, pri pH 1,6 i različitim odnosima organske i vodene (O:V) faze. Iz lužnog rastvora se pri odnosu faza O:V=1:1, 99,4 % bakra može ekstrahovati, što je prikazano u tabeli 5.2.5.

Tabela 5.2.5. Ekstrakcioni proces za različite zapreminske odnose O:V

Ekstragens	Zapreminski odnos O:V	Koncentrac. Cu pre ekstrakcije (g/L)	Koncentrac. Cu nakon ekstrakcije u organskoj fazi (g/L)	Koncentrac. Cu nakon ekstrakcije u vodenoj fazi (g/L)	Efikasnost ekstrakcije (%)
7% LIX 984N	1:4	2,4	4,3	1,20	46,83
	1:3	2,4	4,2	1,00	58,33
	1:2	2,4	4,1	0,35	85,41
	1:1	2,4	2,4	0,02	99,41

Reekstrakcija bakra je urađena rastvorom koji je sadržao 125g/L $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ i 2M H_2SO_4 u kojem se nalazilo 32g/L Cu^{2+} u jednom stepenu sa različitim odnosima faza. Rezultati su prikazani u tabeli 5.2.6.

Rezultati reekstrakcije su mogli da budu upoređeni samo kada su dobijeni sa organskom fazom sa sličnim sadržajem bakra pre reekstrakcije (4,1 g/L; 4,2 g/L; 4,3 g/L). Odnos O:V pri tom iznosio je od 4:1 do 2:1.



Slika 5.2.4. Izračunavanje broja stepena ekstrakcije Mek Kejb Tilovom metodom

pri (pH 1,6, [LIX984N] = 7% (w/w), O:V= 1:1)

Tabela 5.2.6. Rezultati procesa reekstrakcije bakra iz obogaćene organske faze za različite zapreminske odnose O:V

Rastvor za reekstrakciju	Zapreminski odnos O:V	Koncentrac. Cu u obogaćenoj organskoj fazi pre reekstrakcije (g/L)	Koncentrac. Cu nakon reekstrakcije u vodenoj fazi (g/L)	Koncentrac. Cu nakon reekstrakcije u organskoj fazi (g/L)	Efikasnost reekstrak. (%)
Cu SO ₄ x 5H ₂ O + 2MH ₂ SO ₄ (32 g/L Cu ²⁺)	4:1	4,3	45,0	1,05	76
	3:1	4,2	42,6	0,67	84
	2:1	4,1	37,5	1,35	67
	1:1	2,4	31,9	2,48	–

Rezultati su prikazani u tabeli 5.2.6. Tabela pokazuje da kad se reekstrakcija radi sa rastvorom koji već u sebi ima znatnu količinu bakra, proces reekstrakcije najbolje je voditi pri odnosu O:V=3:1. U tabeli je prikazan i rezultat dobijen pri kontaktu organske faze koja je sadržala 2,38 g/L Cu sa elektrolitom koji je usvojen radi procesa reekstrakcije u odnosu O:V=1:1. Vidi se da u ovom slučaju nije došlo do ekstrakcije bakra iz vodene faze i do povećanja koncentracije bakra u organskoj fazi uprkos velikoj kiselosti rastvora.

Iz tabele 5.2.5. se može zaključiti da je najbolji procenat ekstrakcije dobijen pri odnosu faza O:V= 1:1, dok je najbolji procenat reekstrakcije dobijen pri odnosu faza O:V =3:1, pa su to odnosi koji su usvojeni. Nakon ekstrakcije bakra kiselost rastvora je veća i iznosi pH 1,13. U ovom procesu dva protona (H⁺) iz organske faze se izmenjuju sa svakim jonom Cu²⁺ koji se ekstrahuje pri čemu se povećava kiselost rastvora dobijenog nakon ekstrakcije bakra (Schlesinger, 2011).

Proces reekstrakcije rađen je sa rastvorom koji je sadržao 32 g/L Cu²⁺ i 2MH₂SO₄ kako bi uslovi elektrolize sa nerastvornim anodama bili ispunjeni u cilju dobijanja katode bakra visoke čistoće koja sadrži minimum 99,99% Cu.

5.2.9. Ekstrakcija cinka

5.2.9.1. Uticaj pH vrednosti na procenat ekstrakcije cinka

Radi ispitivanja uticaja pH vrednosti na stepen ekstrakcije cinka nakon ekstrakcije bakra vršeno je podešavanje pH vrednosti rastvora pomoću 1M H₂SO₄ (lach:ner) i to na (pH1,5; pH2; pH2,5; pH3 i pH3,5). Odnos vodene faze prema organskoj bio je O:V=1:1, vreme ekstrakcije 10 min. Početna koncentracija Zn u rastvoru bila je 19,5 g/L što je i prikazano u tabeli 5.2.7.

Tabela 5.2.7. Uticaj pH vrednosti na ekstrakciju cinka

pH	1,13	1,5	2	2,5	3	3,5
Koncentracija Zn pre ekstrakcije (g/L)	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
Koncentracija Zn nakon ekstrakcije (g/L)	1,75	5,69	9,63	9,76	10,05	11,90
Efikasnost ekstrakcije (%)	91	70	50	49	46	39

Iz tabele 5.2.7. se može videti da je najveći procenat ekstrakcije postignut pri pH 1,13, što ukazuje na to da bi ekstrakciju možda mogli da radimo sa još kiselijim rastvorom. Ova pH vrednost je usvojena i korišćena u daljem radu.

5.2.9.2. *Uticao koncentracije rastvora D2EHPA na ekstrakciju cinka*

Za određivanje uticaja procentualnog sadržaja ekstraktanta D2EHPA u organskom rastvaraču kerozinu D80 na procenat ekstrakcije cinka ispitivanje je vršeno pri koncentracijama 20%, 25%, 30%, 35% i 40%. Iz tabele 5.2.8. se može videti da procentualna razlika efikasnosti ekstrakcije nije velika i kreće se od 95%–98%. Prema nekim autorima zapreminski udeo ekstraktanta D2EHPA treba da bude manji od 30%, jer će u suprotnom organska faza postati viskozna što bi dovelo do teškog razdvajanja faza pa tako i do gubitka ekstraktanta D2EHPA (Long i dr., 2010). U našim eksperimentima nije utvrđeno teže razdvajanje faza pri većim koncentracijama D2EHPA. Usvojeni procenat D2EHPA u kerozinu za ekstrakciju cinka je 20%.

Tabela 5.2.8. Uticaj koncentracije rastvora D2EHPA u kerozinu na ekstrakciju cinka

% D2EHPA u kerozinu	20	25	30	35	40
Koncentracija Zn u rastvoru(g/L)	0,92	0,62	0,45	0,41	0,39
Efikasnost ekstrakcije%	95	96	97	97	98

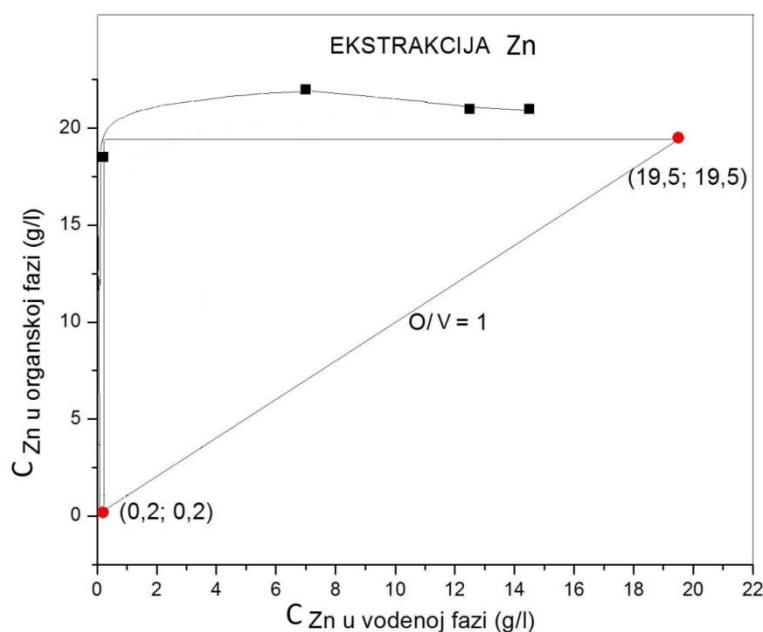
5.2.9.3. *Analza ekstrakcije cinka*

Radi određivanja broja faza potrebnih za kvantitativnu ekstrakciju cinka sa odabranim odnosima faza O:V, proučavana je ekstrakciona izoterma. Obe faze vodena i organska su kontaktirane pri različitim odnosima faza ($V:O = 1:1$ do $4:1$), uz održavanje ostalih parametara (pH 1,13, 20% D2EHPA) konstantnim, tabela 5.2.9. Nakon razdvajanja faza, analizirana je vodena faza pre i posle ekstrakcije a na osnovu razlike koncentracija cinka u vodenoj fazi određena je i koncentracija bakra u organskoj fazi. Dobijeni rezultati su korišćeni za konstruisanje Mek Kejb Til dijagrama slika 5.2.5. Slika ilustruje kvantitativnu ekstrakciju cinka u samo jednom stepenu pri odnosu faza $V:O =$

1:1 pri čemu je procenat ekstrakcije 99%. Obogaćena organska faza koja sadrži 19,3g/L Zn, podvrgava se procesu reekstrakcije.

Tabela 5.2.9. Ekstrakcioni proces za različite zapreminske odnose O:V

Ekstragens	Zapreminski odnos O:V	Koncentracija cinka pre ekstrakcije (g/L)	Koncentracija cinka nakon ekstrakcije u organskoj fazi (g/L)	Koncentracija cinka nakon ekstrakcije u vodenoj fazi (g/L)	Efikasnost ekstrakcije (%)
20% D2EHPA	1:4	19,5	21,1	14,2	27
	1:3	19,5	21,0	12,5	36
	1:2	19,5	22,0	8,5	56
	1:1	19,5	19,3	0,2	99



Slika 5.2.5. Izračunavanje broja stepena ekstrakcije Mek Kejb Tilovom metodom pri (pH 1,13, [D2EHPA] = 20% (w/w), O:V= 1:1)

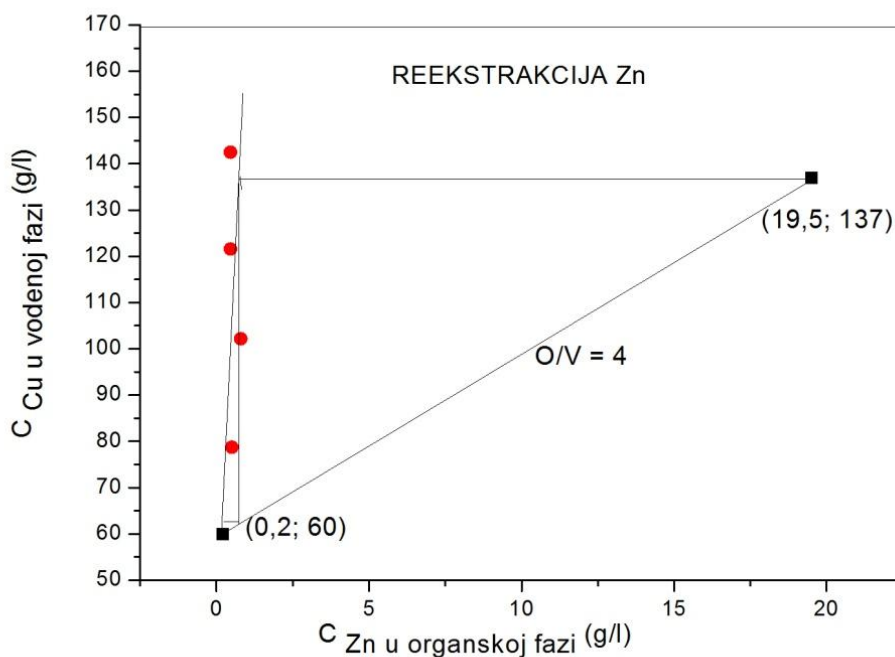
5.2.9.4. Analiza reekstrakcije cinka

Reekstrakciona izoterma je konstruisana radi određivanja broja faza potrebnih za reekstrakciju sa odabranim odnosima faza (O:V) slika 5.2.6. Obogaćena organska faza i rastvor koji je sadržao 264 g/L $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ i 2M H_2SO_4 u kojem se nalazilo 60g/L Zn^{2+} su kontaktirane u jednom stepenu sa različitim odnosima faza (V:O = 1:1 do 1:4). Nakon razdvajanja faza, određena je koncentracija metala u vodenoj fazi, dobijeni rezultati dati su u tabeli 5.2.10.

Tabela 5.2.10. Rezultati procesa reekstrakcije cinka iz obogaćene organske faze za različite zapreminske odnose O:V

Rastvor za reekstrakciju	Zapreminski odnos O:V	Koncentrac. Zn u obogaćenoj organskoj fazi pre reekstrakcije (g/L)	Koncentrac. Zn nakon reekstrakcije u vodenoj fazi (g/L)	Koncentrac. Zn nakon reekstrakcije u organskoj fazi (g/L)	Efikasnost reekstrakcije (%)
$\text{Zn SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ +2M H_2SO_4 (60 g/L Zn^{2+})	4:1	21	142,5	0,5	98
	3:1	21	121,6	0,5	98
	2:1	22	102,2	0,9	96
	1:1	19	78,7	0,6	97

Skoro isti procenat reekstrakcije moguće je postići i pri odnosu O:V=3:1, ali je koncentracija rastvora koji se upućuje u elektrolizu niža.



Slika 5.2.6. Izračunavanje broja stepena reekstrakcije Mek Kejb Tilovom metodom pri (pH 1,13, [D2EHPA] = 20% (w/w), O:V= 4)

Na dijagramu se može videti da pri odnosu faza V:O= 1:4 reekstrakcija cinka iznosi 98% već u jednom stepenu reekstrakcije. Reekstrahovani rastvor dobijen nakon reekstrakcije sadrži 142,5 g/l Zn sa 98% efikasnošću reekstrakcije.

5.3. Tretman biolužnog ostatka

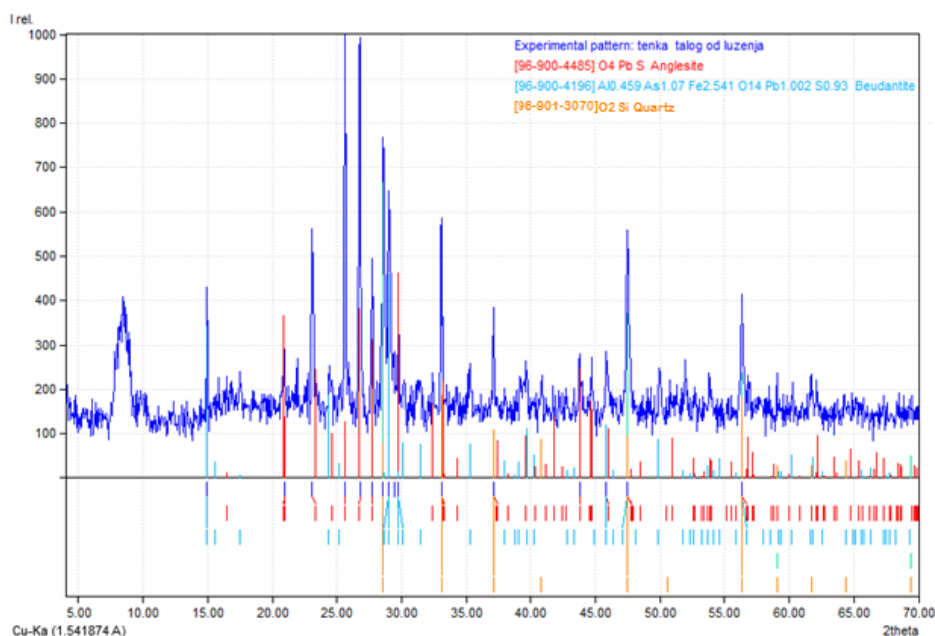
Nakon bioluženja, sadržaj nerastvornog ostatka iznosio je 30% tež. od početne vrednosti. Bioluženjem polimetalnog koncentrata Cu i Zn se prevode u rastvor u obliku sulfata, koji se dalje mogu ekstrahovati različitim ekstragensima (Cheng i dr., 2009). U isto vreme Pb, Au i Ag ostaju nerastvorni u biolužnom ostatku. Primenom PLINT procesa moguće je dobiti zlato, srebro i olovo iz biolužnog ostatka (Frías i dr., 2009).

5.3.1. Mineraloška analiza čvrstog ostatka

X-ray difrakciona analiza XRD čvrstog ostatka prikazana na slici 5.3.1. pokazala je da se galenitska struktura prevodi u olovo sulfat, koji dominira i u sekundarni beudantit pri čemu ostaju u lužnom ostaku zajedno sa Ag i Au. Na osnovu mineraloške analize koncentrata i biolužnog taloga vidi se da je došlo do razaranja kristalne rešetke piritu a samim tim i do destrukcije kristalne rešetke uzoraka.

Pored supergene zone minerala koji sadrže: Pb, Cu, Zn i Fe ova zona i susedne stene sadrže kvarcne minerale, sa reliktima prisutnih rudnih minerala uključujući galenit. Članovi serije čvrstog rastvora beudantita segnitit i olovojarozit predstavljaju mali deo velike grupe prirodnih jedinjenja sa alunitskim tipom strukture. Ova alunitska struktura može sadržati i kvarc. Pod dejstvom sumporne kiseline dolazi do raspadanja stenske podloge alunita, pri čemu se beudantit može izdvojiti iz galenita, dok kvarc iz takve stenske podloge zaostaje u obliku taloga od bioluženja.

Čvrsti ostatak nakon bioluženja sadrži nerastvorne komponente koncentrata u povećanoj koncentraciji. Najvažnije od tih komponenata su olovo i plemeniti metali, pre svega srebro i zlato.



Slika 5.3.1. X-Ray difrakciona analiza čvrstog ostatka Tenka

Prvi korak u valorizaciji metala sadržanih u biolužnom ostatku je luženje olovo – sulfata rastvorom natrijum–hlorida.

Pored praćenja izluženja Cu, Zn i Fe ispitivana je mogućnost izluženja olova rastvorom natrijum hlorida iz nerastvornog ostatka. U tabeli 5.3.1. prikazana je koncentracija Pb, Ag i Au u biolužnom ostatku.

Tabela 5.3.1. Koncentracija Pb Ag i Au u biolužnom ostatku

Element	Pb	Ag	Au
(g/t)	153000	582,58	11,58

Za određivanje parametara rastvaranja Pb iz PbSO₄ pomoću rastvora NaCl na ostatku od bioluženja, pripremljen je sintetički olovo–sulfat.

5.3.2. Uticaj koncentracije NaCl na stepen izluženja olova

Za istraživanje uticaja koncentracije NaCl na rastvaranje olova korišćen je rastvor NaCl koncentracije 100–300 g/L, pri konstantnim uslovima: odnos čvrsto:tečno = 1:20, vreme trajanja eksperimenta 15 min, temperatura 25 °C. Dobijene vrednosti date su u tabeli 5.3.2.

Tabela 5.3.2. Uticaj koncentracije NaCl na izluženje olova pri konstantnim uslovima: odnos čvrsto:tečno = 1:20, vreme trajanja eksperimenta 15 min, temperatura 25 °C ± 1°C

Broj eksperimenta	Koncentracija NaCl (g/L)	Izluženje Pb (%)
1	100	22
2	150	45
3	200	55
4	250	58
5	300	95

Sa povećanjem koncentracije NaCl značajno se povećava rastvorljivost olova. Zbog toga, izabrana koncentracija NaCl treba da bude što je moguće veća. Međutim, koncentracija ne može da bude veća od 350 g/L NaCl jer iznad te vrednosti rastvor postaje zasićen (Radosević, 1962). U koncentrovanim hloridnim rastvorima Pb^{2+} formira niz kompleksnih jedinjenja koja teže da ograniče rastvorljivost olova u ovim rastvorima, prema sledećim reakcijama (Sinadinović i dr., 1997):



Konstante ravnoteže za vodene rastvore olovo(II)-hloridnih kompleksa na 25 °C su za reakcije od (5.3.1) do (5.3.4): $K_1 = 12,59$; $K_2 = 14,45$; $K_3 = 0,398$; $K_4 = 8,92 \cdot 10^{-2}$ (Ward i dr., 2000).

Na slici 5.3.2. prikazano je učešće svih oblika kompleksnih jona olovo(II)-hlorida u vodenim rastvorima na temperaturi 25 °C u funkciji ukupne koncentracije Cl^{-} jona u rastvoru.

Neki autori ističu da rastvori koji imaju visoku koncentraciju hlorida, pri čemu se $PbCl_2$ prevodi u komplekse $PbCl_3^{-}$, a zatim u $PbCl_4^{2-}$ prema reakcijama (5.3.3) i (5.3.4), imaju veću rastvorljivost ovih kompleksa u odnosu na $PbCl_2$. To dovodi do povećanja koncentracije Pb^{2+} jona u rastvoru (Njekrasov, 1976; Edwin, 1995; Raghavan, 1998).

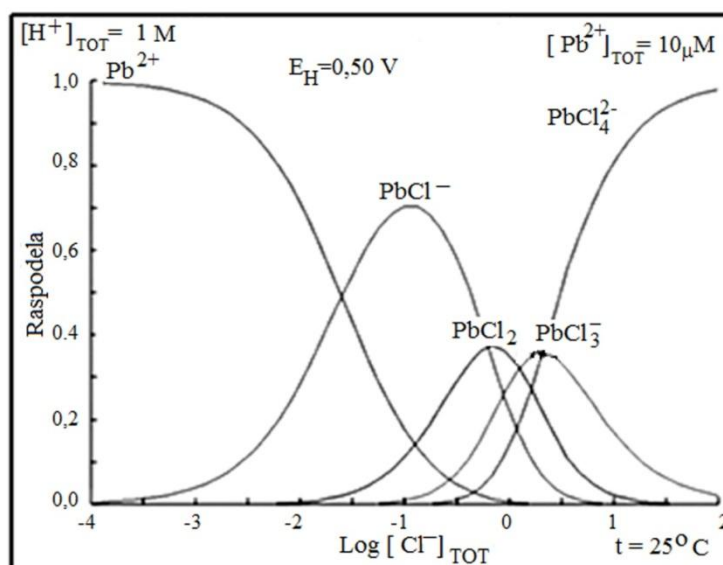
5.3.3. Uticaj odnosa faza čvrsto:tečno na stepen izluženja olova

Za određivanje uticaja odnosa faza na rastvaranje olovo sulfata, odnos čvrsto:tečno je variran od 1:5 do 1:40, za koncentraciju NaCl od 250 g/L, na temperaturi 25 °C i vremenu 15 min. Eksperimentalni rezultati dati su u tabeli 5.3.3.

Tabela 5.3.3. Uticaj odnosa faza na izluženje olova pri konstantnim uslovima: koncentracija 250 g/L NaCl, temperatura 25 °C i vreme 15 min

Broj eksperimenta	Odnos faza čvrsto:tečno	Izluženje Pb (%)
1	1/5	30
2	1/10	53
3	1/20	89
4	1/30	92
5	1/40	95

Kao što se vidi iz tabele 5.3.3., izdvajanje olova se smanjuje sa povećanjem gustine pulpe. Najveći stepen izluženja olova dobijen je pri odnosu čvrsto:tečno = 1:40. Međutim, gustina ove pulpe je niska da bi ekonomski bila opravdana. Kada su korišćene veće gustine pulpe, rastvaranje olova se primetno smanjuje. Razlog ovog smanjenja je činjenica da je koncentracija NaCl oko ostataka čestica bila nedovoljna za izluženje olova u ovim rastvorima. Iz tog razloga usvojen je odnos čvrsto:tečno =1:20.



Slika 5.3.2. Raspodela kompleksnih jona olovo(II)-hlorida u vodenim rastvorima na 25 °C u funkciji ukupne koncentracije Cl⁻ u rastvoru, (Puigdomenech 2004)

5.3.4. Uticaj vremena na stepen izluženja olova

Za istraživanje uticaja vremena na izluženje olova eksperimenti su rađeni u trajanju 10, 20, 30, 40 i 50 min za koncentracije NaCl od 50 do 300 g/L pri konstantnom odnosu čvrsto:tečno = 1:20 i na temperaturi 25 °C. Iz dobijenih rezultata tabela 5.3.4., može se videti da je za vreme od 20 min stepen izluženja olova najveći za koncentracije NaCl 50–300 g/L. Iz tog razloga ovo vreme je primenjeno u daljim istraživanjima uticaja stepena izluženja olovo(II)-sulfata. Sa vremenima dužim od 20 min izluženje PbSO₄ se zaustavlja i u tom slučaju ono ostaje konstantno.

Tabela 5.3.4. Uticaj vremena na izluženje olova (%) pri koncentraciji NaCl 50–300g/L, odnosu čvrsto:tečno= 1:20 i temperaturi od 25 °C

Vreme (min)	Izluženje Pb (%) pri NaCl 50 g/L	Izluženje Pb (%) pri NaCl 150 g/L	Izluženje Pb (%) pri NaCl 200 g/L	Izluženje Pb (%) pri NaCl 250 g/L	Izluženje Pb (%) pri NaCl 300 g/L
10	12,93	33,00	49,00	53,23	76,00
20	13,00	34,13	57,93	80,03	93,00
30	11,00	30,40	44,80	79,25	90,00
40	8,73	29,80	37,20	78,00	89,20
50	6,66	28,26	34,00	77,80	80,00

5.3.5. Uticaj temperature na stepen izluženja olova

Temperatura je jedan od najvažnijih faktora koji utiče na proces luženja. Za istraživanje uticaja temperature na stepen izluženja olova eksperimenti su rađeni na temperaturama 25, 40, 60, 80 i 100 °C za koncentracije NaCl od 50 do 300 g/L, pri konstantnom odnosu čvrsto:tečno = 1:20 i vremenu od 20 min. Rezultati eksperimenata su dati u tabeli 5.3.5.

Tabela 5.3.5. Procenat izluženja olova u zavisnosti od temperature pri kocentracijama NaCl 50 –300g/L, odnosu čvrsto:tečno=1:20 i vremenu od 20 min

Temperatura (°C)	Izluženje Pb (%) pri NaCl 50 g/L	Izluženje Pb (%) pri NaCl 150 g/L	Izluženje Pb (%) pri NaCl 200 g/L	Izluženje Pb (%) pri NaCl 250 g/L	Izluženje Pb (%) pri NaCl 300 g/L
25	9,05	45,13	55,00	80,03	93,00
40	10,17	50,00	60,00	83,79	95,00
60	13,47	66,07	69,05	87,75	97,00
80	14,40	68,74	72,30	100	100
100	17,07	79,14	80,00	100	100

Sa porastom temperature, stepen izluženja olova se povećava. Kako je u vremenskom periodu od 20 min, temperaturi od 80 °C i koncentraciji NaCl 250 g/L postignuto izluženje od 100%, duža vremena nisu ispitivana. Ispitivani su vremenski intervali od 10, 15 i 20 min, pri koncentraciji NaCl 250 g/L na temperaturama 25, 40 i 60 °C. Rezultati su prikazani u tabeli 5.3.6.

Tabela 5.3.6. Procenat izluženja olova u zavisnosti od vremena i temperature pri koncentraciji NaCl 250 g/L i odnosu čvrsto:tečno = 1:20

Temperatura (°C)	Izluženje Pb (%) pri 250g/L NaCl, $\tau = 10$ min	Izluženje Pb (%) pri 250g/L NaCl, $\tau = 15$ min	Izluženje Pb (%) pri 250g/L NaCl, $\tau = 20$ min
25	53,23	58,00	80,03
40	59,34	72,20	83,79
60	67,37	78,12	87,75

5.3.6. Uticaj koncentracije Cl^- na stepen izluženja olova

Stepen izluženja olova se značajno povećava sa povećanjem koncentracije hloridnih jona u rastvoru (Nunez, 1985; Abdollahi, 2006; Sinadinović, 1997; Lawson, 1987). Radi maksimalnog izluženja olova, a da bi se povećala aktivnost Cl^- , dodavano je po 10 ml/L hlorovodonične kiseline pri koncentracijama NaCl od 100–300 g/L, trajanju reakcije 10 min i temperaturi 25 °C. Rezultati su dati u tabeli 5.3.7. i pokazuju da koncentracija HCl malo utiče na stepen izluženja olova.

Tabela 5.3.7. Uticaj dodavanja HCl na stepen izluženja Pb (%) pri koncentracijama NaCl 100–300 g/L, vremenu od 10 min i temperaturi 25 °C

Koncentracija NaCl (g/L)	Izluženje Pb (%) bez dodavanja HCl	Izluženje Pb (%) sa dodavanjem HCl
100	22	25
150	45	48
200	55	60
250	58	62
300	95	100

Maksimalno izluženje olova od 100% dobijeno je pri koncentraciji NaCl od 250 g/l, temperaturi 60 °C, odnosu čvrsto:tečno = 1:20 i vremenu 20 min.

5.3.7. Analiza kinetike procesa

Smatra se da se luženje olovo(II)-sulfata rastvorom natrijum-hlorida odvija po sledećim reakcijama:



Eksperimenti su rađeni sa rastvorima natrijum–hlorida koncentracija, C_{NaCl} , od 50, 150, 200, 250 i 300 g/L, na temperaturama 25, 40 i 60 °C i vremenima 10, 20, 30, 40 i 50 min. Eksperimentalni podaci dobijeni rastvaranjem PbSO_4 sa različitim koncentracijama NaCl na 25 °C prikazani su na slikama 5.3.3. 2a i 2b. Uočava se da se količina neizluženog PbSO_4 menja eksponencijalno sa vremenom slika 2a. Uobičajeni kriterijum za primenu svake kinetičke jednačine u izračunavanju kinetičkih parametara procesa je njena linearizacija u odgovarajućem koordinatnom sistemu primenom eksperimentalnih rezultata $\alpha = f(\tau)$ [20]. Za proračun kinetičkih parametara korišćen je kinetički model Kazeev-Erofeev koji je pokazao najbolju linearizaciju od svih mogućih mehanizama reakcije:

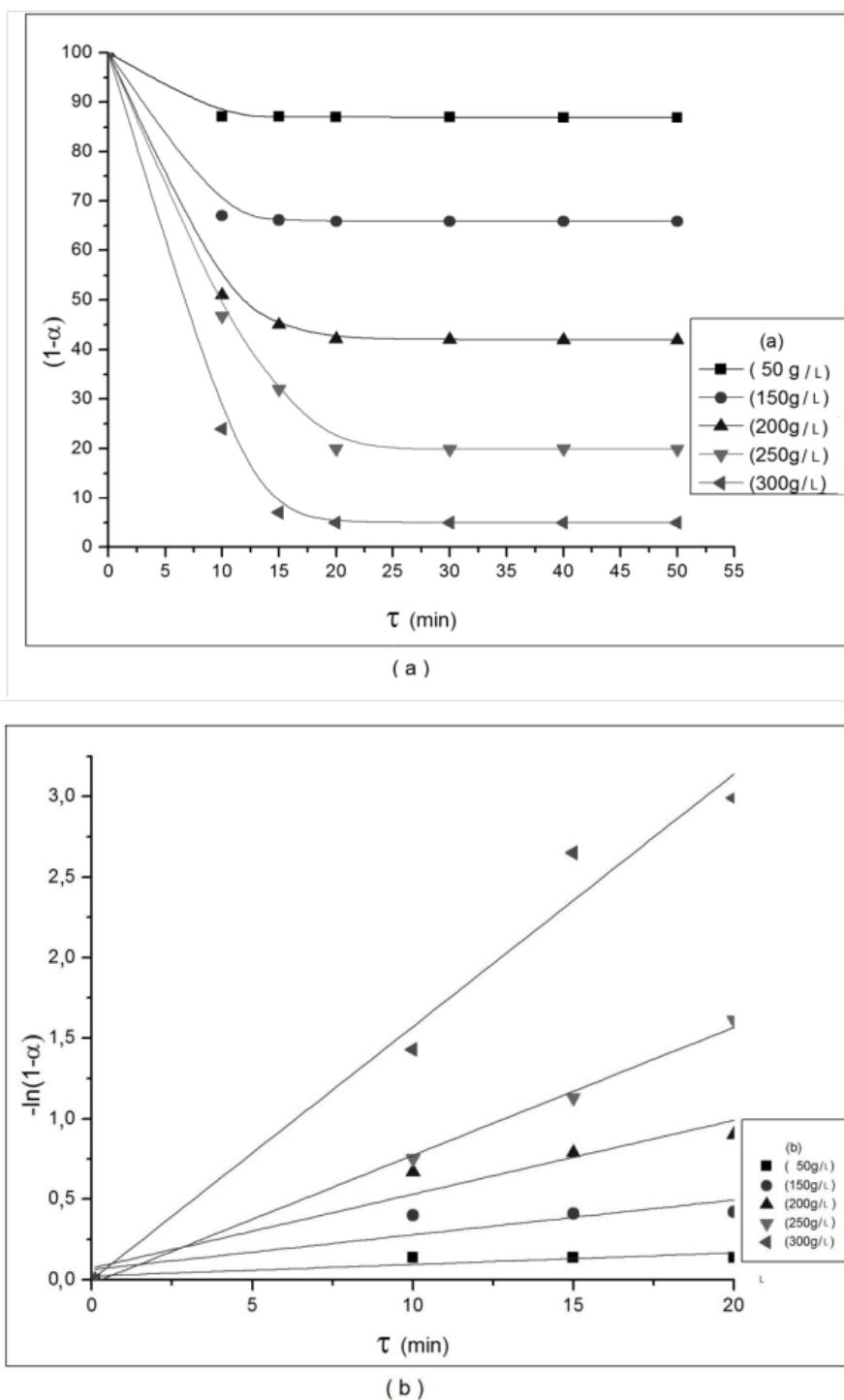
$$1 - \alpha = e^{-k\tau}$$

gde je k – koeficijent određen na osnovu eksperimentalnih podataka kao nagib linearizovanih pravih u odnosu na vreme τ slika 5.3.3. 2b.

Logaritmovanjem jednačine dobija se:

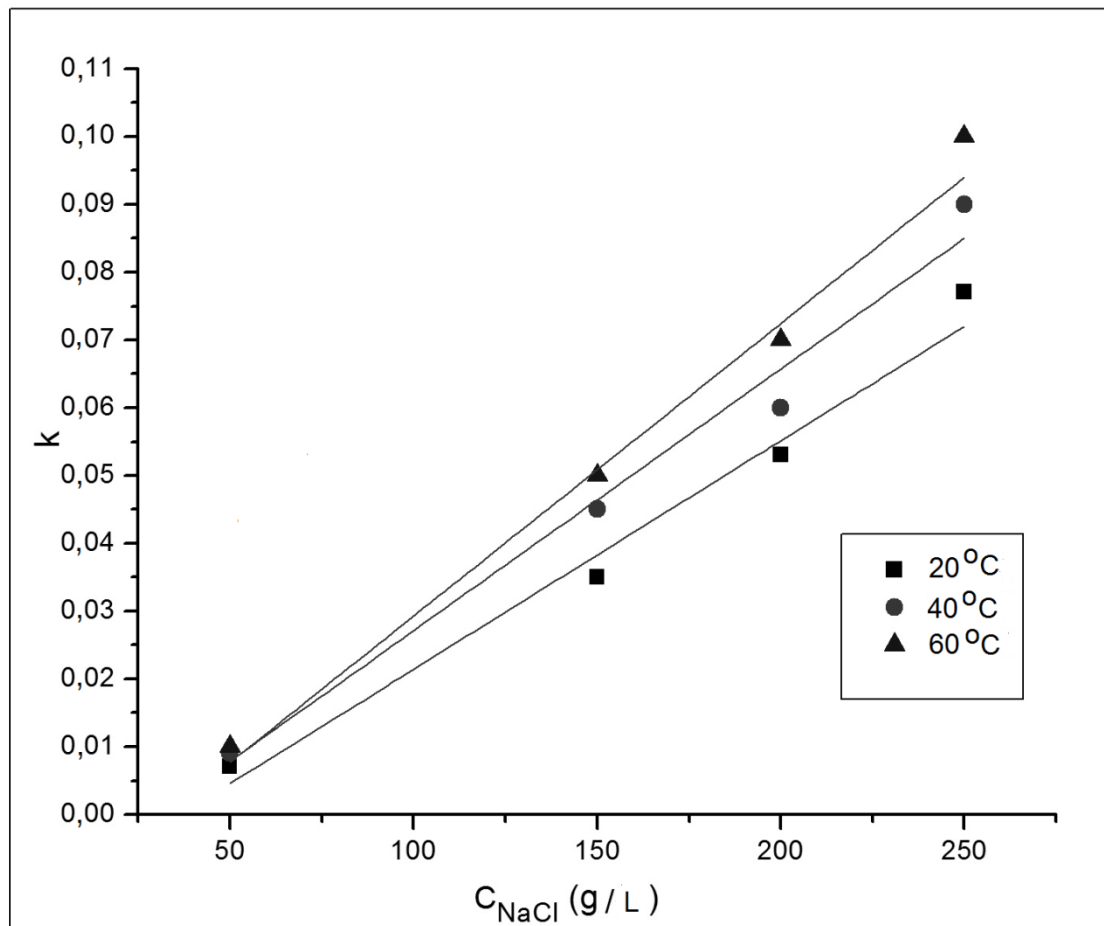
$$-\ln(1 - \alpha) = k\tau$$

Eksperimentalni podaci prikazani na slici 5.3.3. 2b pokazuju dobru linearizaciju na osnovu koje se sa dovoljnom preciznošću može odrediti nagib linearizovanih eksponencijalnih krivih linija promene neizluženog PbSO_4 sa vremenom. Isti postupak je primenjen i na krive zavisnosti stepena izluženja PbSO_4 rastvorom NaCl na temperaturama 40 i 80 °C. Količina izluženog olova proporcionalna je vremenu luženja, dok porast koncentracije NaCl u rastvoru intenzivno utiče na brže luženje PbSO_4 , što se takođe može videti sa slike 5.3.3.



Slika 5.3.3. Zavisnost stepena izluženja PbSO_4 , α , rastvorom NaCl na 25°C pri koncentracijama NaCl od 1) 50, 2) 150, 3) 200, 4) 250 i 5) 300 g/L; a) $1-\alpha$ u zavisnosti od vremena, τ ; b) $-\ln(1-\alpha)$ u zavisnosti od vremena, τ

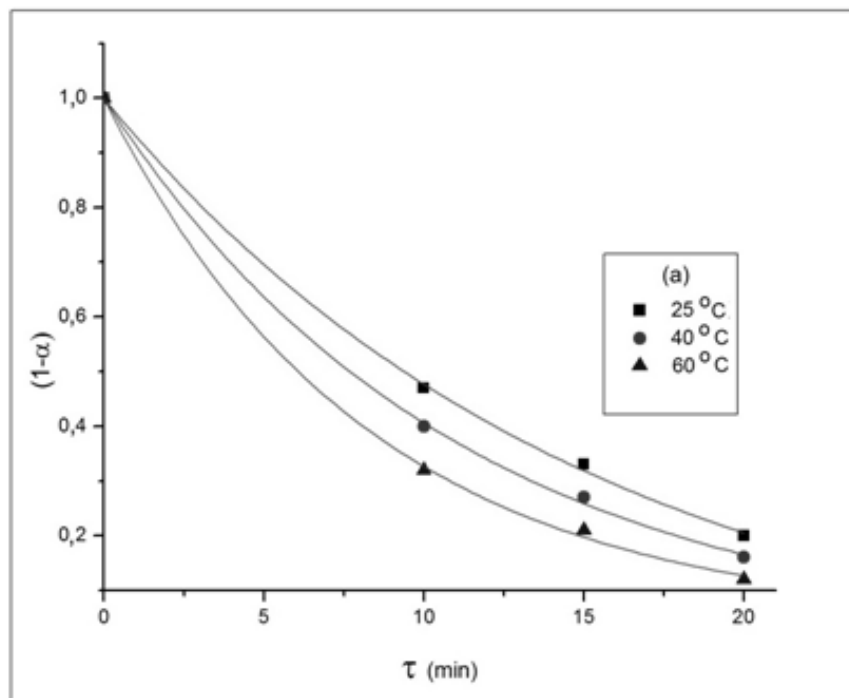
Zavisnost konstante brzine rastvorljivosti olovo(II)–sulfata od koncentracije rastvora natrijum–hlorida za ispitivane temperature 25, 40 i 60 °C prikazana je na slici 5.3.4.



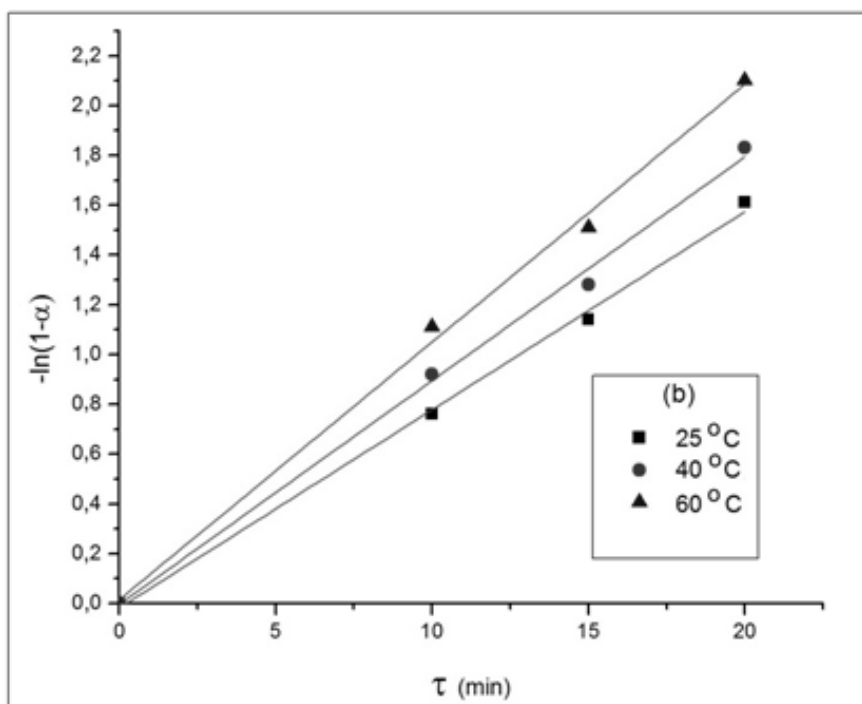
Slika 5.3.4. Zavisnost konstanti brzine reakcije luženja $PbSO_4$, k , od koncentracije NaCl na temperaturama 1) 25, 2) 40 i 3) 60 °C.

Na osnovu linearne zavisnosti konstante brzine reakcije od koncentracije rastvora NaCl u rasponu koncentracija 50–250 g/L može se zaključiti da je proces luženja $PbSO_4$ reakcija prvog reda (Geidarov i dr., 2009). Uticaj temperature na proces luženja $PbSO_4$ prikazan je na slikama 5.3.5a i 5.3.5b.

Eksperimenti su rađeni na temperaturama 25, 40 i 60 °C pri konstantnoj koncentraciji rastvora NaCl od 250 g/L i vremenu trajanja 10, 15 i 20 min. Sa slike se može uočiti da se konstanta brzine rastvorljivosti $PbSO_4$ menja direktno proporcionalno sa promenom temperature.



(a)



(b)

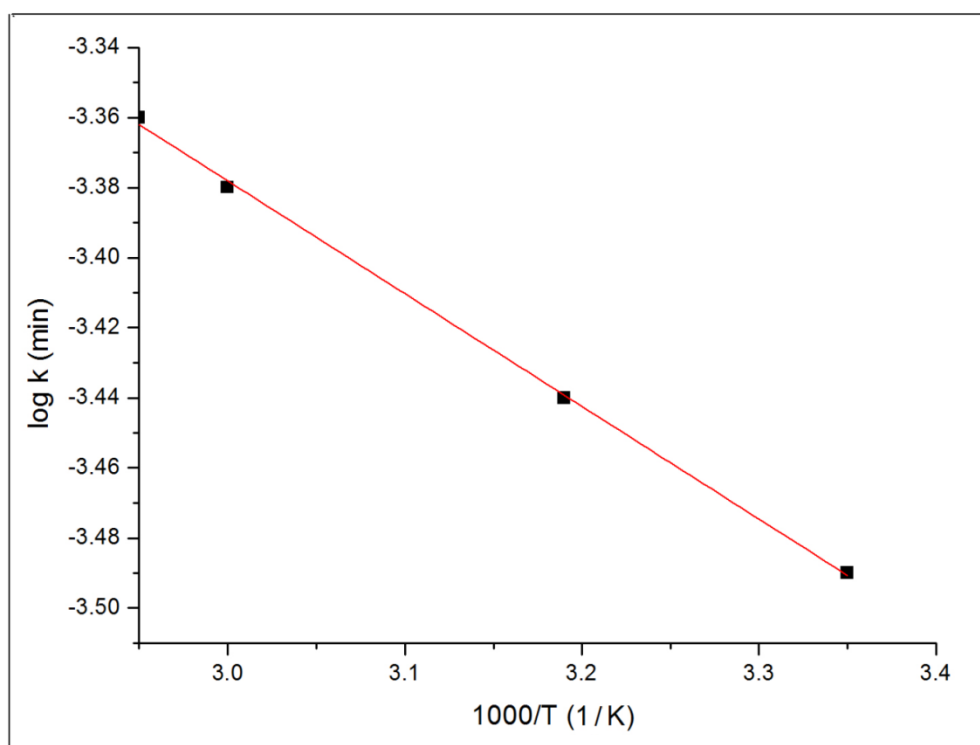
Slika 5.3.5. Zavisnost stepena izluženja, α , PbSO_4 rastvorom NaCl pri koncentraciji NaCl od 250 g/L od vremena na temperaturama 1) 25, 2) 40 i 3) 60 °C; a) $1-\alpha$ u zavisnosti od vremena; b) $-\ln(1-\alpha)$ u zavisnosti od vremena.

Konstante brzine rastvorljivosti olovo(II)- sulfata na ispitivanim temperaturama za koncentracije rastvora NaCl od 250 g/L mogu se izračunati iz Arenijusovog zakona (Antić i dr., 1983):

$$k = Ae^{-E/RT}$$

odnosno,

$$\ln k = \ln A - E/RT$$



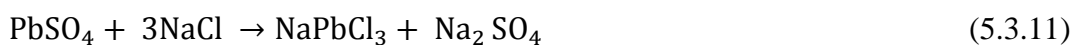
Slika 5.3.6. Zavisnost logaritma konstante brzine reakcije luženja PbSO₄, k, od temperature

Na osnovu dobijenih vrednosti za konstante brzine reakcija na datim temperaturama konstruisan je dijagram na slici 5.3.6 za temperaturni interval 25–80 °C.

Energija aktivacije se može grafički odrediti iz nagiba prave zavisnosti log *k* od 1000/*T*. Određena vrednost energije aktivacije *E_a* približno iznosi 13 kJ/mol. Korišćenjem

kinetičke jednačine Kazeev–Erofeeva za izračunavanje kinetičkih parametara, može se zaključiti da je reakcija luženja olovo(II)–sulfata natrijum–hloridom difuziono kontrolisana, pri čemu je dominantni proces difuzija natrijum–hlorida iz ukupne zapremine rastvora sa energijom aktivacije 13 kJ/mol, što je u skadu sa literaturnim podatkom (Živković, 1991).

Proces dobijanja olova iz nerastvornog biolužnog ostatka ostvaruje se izluženjem olova koncentrovanim rastvorom natrijum–hlorida. Hemijska reakcija koja se odvija pri luženju olova je:



Olovo se iz rastvora taloži alkalijama NaOH ili sa Na₂CO₃, pri čemu se proizvodi rafinisani olovo-oksidi ili koncentrat olovo–karbonata, komercijalnih kvaliteta pogodnih za dalju preradu u primarnim ili sekundarnim topionicama bez formiranja otpadnih šljaka (Aydin, 2007).

Prednosti ovakvog postupka izluženja olova, zatim precipitacija alkalijama do olovo oksida ili karbonata je u dobijanju olovo–oksida komercijalnog kvaliteta i u niskotemperaturnom postupku topljenja s ciljem proizvodnje olova visoke čistoće.

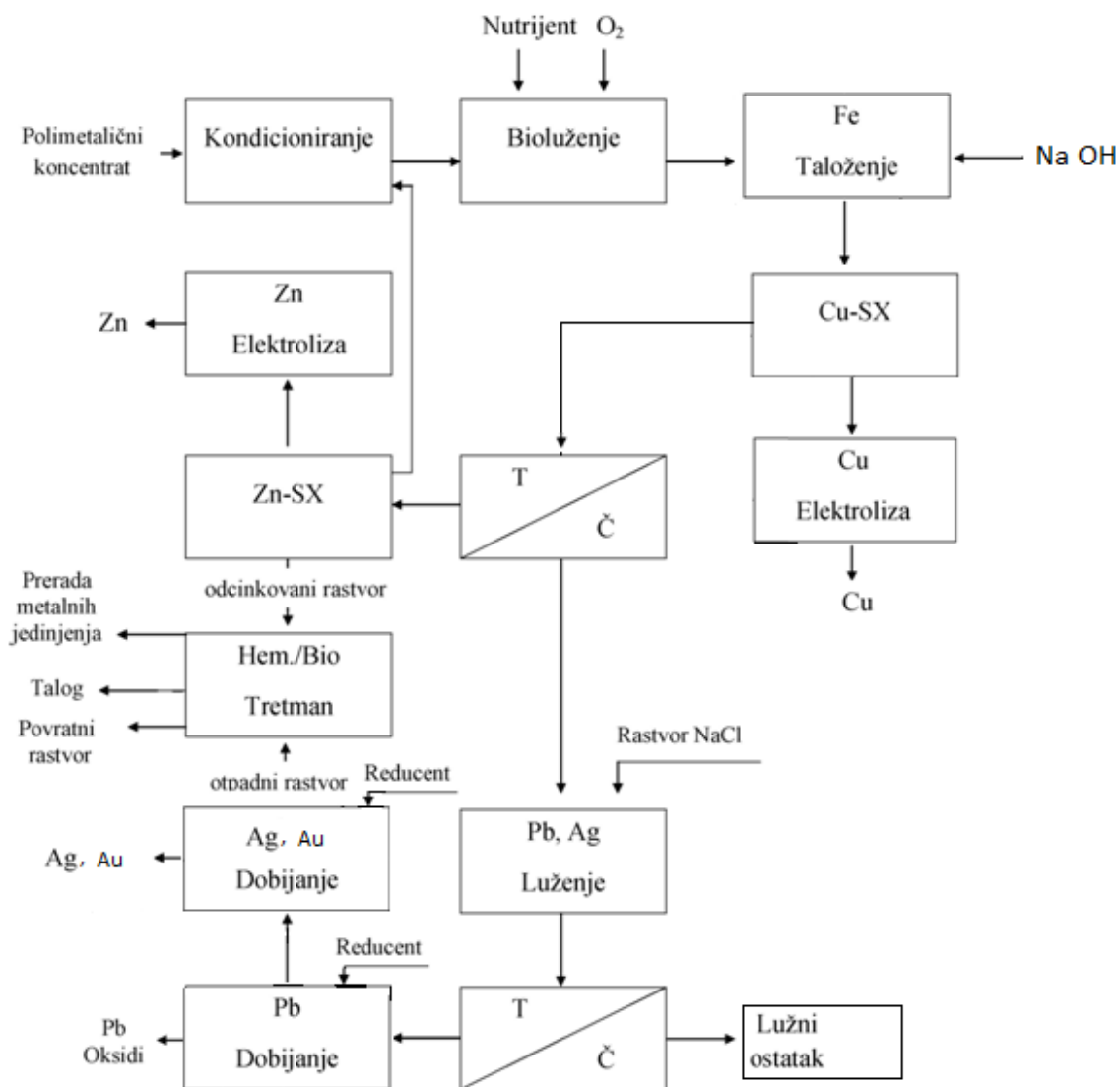
5.3.8. Dobijanje srebra i zlata

Složenost sastava polimetalčnih sulfidnih koncentrata otežava njihovu preradu primenom isključivo pirometalurškog postupka. Prerada ovakvih geoloških sirovina i koncentrata zahteva integralni pristup radi iskorišćenja svih korisnih komponenti.

Nakon bioluženja srebro i zalato se u talogu nalaze u obliku jarozita. Jaroziti su jedinjenja koja se teško mogu razoriti (Cruells, 2000), ali, mogu se rastvoriti hloridnim rastvorom NaCl. Plint proces je efikasna tehnologija za dobijanje plemenitih metala Ag i Au iz biolužnih taloga korišćenjem vrelog rastvora natrijum hlorida.

Nakon bioluženja rastvoreno gvožđe se taloži kao kompleks gvožđe sulfat, proizvedeći jarozit. Jaroziti su jedinjenja koja su veoma stabilna i imaju tendenciju da “zarobe”

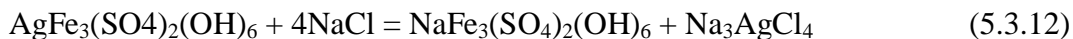
metale, kao što su kalijum, natrijum, olovo, srebro, itd. Zlato takođe može da ostane u talogu u želatinoznom obliku soli na bazi gvožđa. Dakle, zlato i srebro se obično teško luže iz ovakvih jedinjenja konvencionalnim cianidnim postupcima (Subrahmanyam i dr., 1989).



Slika 5.3.7. Tehnološka šema prerade polimetalničkog sulfidnog koncentrata.

Tehnološki proces (Plint proces) je efikasna tehnologija prikazana tehnološkom šemom na slici 5.3.7., za dobijanje plemenitih metala Ag i Au iz biolužnog ostatka korišćenjem vrelorg rastvora natrijum hlorida (Frias i dr., 2002; Cvetkovski i dr., 2011). Nakon

bioluženja srebro i zalato se u rastvoru nalaze u obliku jarozita. Hemijska reakcija rastvaranja jarozita srebra data je reakcijom 1.



Tehnološkim postupkom prikazanom na slici 5.3.7., srebro i zlato se iz rastvora mogu dobiti koristeći odgovarajuće redukciono sredstvo, npr olovo u prahu, pri čemu se proizvodi cementi metalni koji se dalje hemijskim postupcima rastvara i redukuje u cilju dobijanja zlata i srebra visoke čistoće.

Plint proces može biti pogodna alternativa za dobijanje plemenitih metala u odnosu na konvencionalni postupak cijanizacije. Cijanidno luženje se može zameniti luženjem slanim rastvorom natrijum-hlorida. Ovo je posebno prednost za one rude koje imaju visok sadržaj plemenitih metala.

Iz tog razloga Plint tehnologija može da ojača ekonomiju vođenja procesa bioluženja kao pogodnu alternativu nepoželjnim cijanidnim postupcima rastvaranja plemenitih metala.

6. ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimenata izvedenih na uvećanom laboratorijskom nivou, kinetičke analize dobijenih rezultata i dodatnih teorijskih razmatranja zasnovanih na dostupnoj naučnoj i stručnoj literaturi iz oblasti bioluženja, solventne ekstrakcije i valorizacije plemenitih metala, izvedeni su sledeći zaključci:

1. Mezofilna mešovita bakterijska kultura, *At. ferrooxidans*, *At. thiooxidans* i *Leptospirillum ferrooxidans*, se pokazala efikasnom za luženje polimetalnog sulfidnog koncentrata „Tenka“ iz rudnog ležišta majdanpečkog revira RTB Bor–(Srbija). Ovaj rad pokazuje da mezofilna mešovita bakterijska kultura može da se koristi za bioluženje ovog polimetalnog koncentrata pri čemu je procenat izluženja iznosio 89% Zn, 83% Cu i 68% Fe. Kinetička razmatranja pokazuju da se proces bioluženja polimetalnog sulfidnog koncentrata pokorava Spenser Topley jednačini za topohemijske reakcije na česticama kod kojih su sve tri dimenzije ravnomerno razvijene.
2. Priprema rastvora za solventnu ekstrakciju se sastojala najpre iz oksidacije ferona u lužnom rastvoru pomoću 30% H₂O₂ pri čemu je oksidovano divalentno u trovalentno gvožđe. Dobijeni lužni rastvor sa sadržajem trovalentnog gvožđa tretiran je rastvorom 30% NaOH u cilju njegovog taloženja, pri čemu je 98,92% Fe³⁺ istaloženo.
3. Izdvajanje bakra i cinka iz biolužnog sulfatnog rastvora izvršeno je solventnom ekstrakcijom tečno–tečno, koristeći ekstragense LIX 984N i D2EHPA. Glavni zaključci su sažeti na sledeći način:
 - 3.1 Ekstrakcija bakra je urađena sa taloženjem i bez taloženja prisutnog gvožđa, pri čemu je utvrđeno da se preko 99% Cu²⁺ može ekstrahovati kada je prethodno urađeno taloženje gvožđa.
 - 3.2 Bakar može biti ekstrahovan iz rastvora koristeći 7% LIX 984N u dva stepena ekstrakcije pri odnosu V:O = 1:1 na pH 1,6. Ekstrakcija Fe²⁺ i Zn, nije primećena pod optimalnim uslovima, što ukazuje na selektivnost LIX 984N. Reekstrakcija je sprovedena pomoću 32g/L Cu²⁺ i 196 g/L H₂SO₄, koja predviđa jedan stepen reekstrakcije pri odnosu O:V= 4:1. Nakon toga,

- obogaćeni rastvor sadrži 39 g/L bakra iz kojeg se direktno može vršiti elektrolitička ekstrakcija.
- 3.3 Cink se veoma efikasno ekstrahuje pomoću D2EHPA na niskoj pH vrednosti (ispod 1,5).
- 3.4 Praktično sav cink je ekstrahovan iz efluenta nakon ekstrakcije bakra na pH 1,13 pomoću 20% D2EHPA. Cink može biti kvantitativno i selektivno ekstrahovan u samo jednom stepenu ekstrakcije pri odnosu V:O = 1:1.
- 3.5 Prema Mek Kejb-Tilovoj metodi, koncentracija cinka u ekstrakciji može biti smanjena sa 19,5 g/L do oko 0,2 g/L, dok koncentracija cinka u vodenoj fazi pri reekstrakciji može biti povećana sa 60 g/L do 137 g/L u jednom stepenu pri odnosu faza O:V = 4:1.
- 3.6 Konačno, ovaj postupak pokazuje da se tretmanom efluenta u jednom stepenu ekstrakcije i jednom stepenu reekstrakcije može postići efikasnost ekstrakcije cinka od 99%.
4. Kako olovo-sulfat ostaje nerastvoran u biolužnom ostatku, luženjem olova u NaCl, alkalnom precipitacijom u olovo-karbonat i niskotemperaturnim postupkom topljenja proizvodi se olovo visoke čistoće. S ciljem određivanja parametara kvantitativnog izluženja olova, u radu su prikazani parametri luženja sintetičkog PbSO₄ pomoću NaCl. Pokazano je da se 100% izluženje Pb može postići pri koncentraciji NaCl od 250 g/L, vremenu 20 min, temperaturi 80 °C i odnosu čvrsto: tečno = 1:20. Primenom Arenijusove jednačine dobijena je vrednost energije aktivacije $E_a = 13$ kJ/mol na osnovu koje se može zaključiti da je proces difuziono kontrolisan.
5. Plint tehnologija za valorizaciju plemenitih metala iz biolužnog ostatka može da ojača ekonomiju vođenja procesa bioluženja kao pogodna alternativa nepoželjnim cijanidnim postupcima.

7. LITERATURA

- [1] Abdollahi P., Lead recovery from Iranian zinc plant residue, XXIII Int. Min. Process., Congress (IMPC), Istanbul, 2006, p. 1515-1520.
- [2] Acevedo F., Gentina J.C., Bioreactor design fundamentals and their application to gold mining. In: Donati, E. and Sand, W. eds. *Microbial Processing of Metal Sulfides*, Dordrecht, Springer, (2007) p.151-168.
- [3] Antić M., Colović N., *Kinetika heterogenih hemijskih reakcija*, Niš, 1983.
- [4] Antonijević M.M., Rajčić-Vujasinović M.M., Stanković D.Z., Dimitrijević D.M., Electrochemical Oxidation of Covellite in Chloride-Sulfate Solution, *Erzmetall, Journal for Exploration, Mining and Metallurgy*, 51, 11 (1998) p.759-764.
- [5] Aydin A., Thesis Submitted to the Graduate Scholl of Natural and Applied Sciences of middle East technical University, "Recovery of Zinc and lead from Cinkur leach resudies by using hydrometallurgical techniques", Turkey, August, 2007.
- [6] Aparicio J., Muhammed, M., Extraction kinetics of zinc from aqueous perchlorate solution by D2EHPA dissolved in Isopar-H. *Hydrometallurgy* 21 (1989) p.385– 399.
- [7] Banza N., Gock E., Kongolo K., Base metals recovery from copper smelter slag by oxidizing, leaching and solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) p.63–69.
- [8] Bastías M., Gentina C., Variables affecting the growth and ferrous oxidation capacity of *L. ferrooxidans* in continuous culture, *Hydrometallurgy*, 104 (2010) p.351-355.
- [9] Beškoski V., Milić J., Mandić B., Takić M., Vrvić M., Removal of organically bound sulfur from oil shale by iron(III)-ion generated-regenerated from pyrite by the action of *Acidithiobacillus ferrooxidans* - Research on a model system, *Hydrometallurgy*, 94 (2008) p. 8–13.
- [10] Beškoski V., Gojgić-Cvijović G., Milić J., Ilić M., Miletić S., Jovančićević B., Vrvić M., *Bioremedijacija zemljišta kontaminiranog naftom i naftnim*

- derivatima: mikroorganizmi, putanje razgradnje, tehnologije, *Hem. Ind.*, 66 (2012) p.275–289.
- [11] Beškoski V., Gojgić-Cvijović G., Milić J., Ilić M., Miletić S., Jovančićević B., Vrvic M., *Bioremediation of Soil Polluted with Crude Oil and Its Derivatives: Microorganisms, Degradation Pathways, Technologies, Hemijska industrija*, 66 (2012) p.275-289.
- [12] Beškoski V., Gojgić-Cvijović G., Milić J., Ilić M., Miletić S., Solević T., Vrvic M., *Ex situ bioremediation of a soil contaminated by mazut (heavy field experiment, Chemosphere*, 83 (2011) p.34-40.
- [13] G. Bogdanović, *Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru*, 2005.
- [14] Brierley A., *A perspective on developments in biohydrometallurgy, Hydrometallurgy*, 94 (2008) p.2–7.
- [15] Cautivo D., Gentina C., *Influence of CO₂ and O₂ feeding rates on the continuous bioleaching of a chalcopyrite concentrate using Sulfolobus metallicus, Advanced Materials Research*, 71-73 (2009) p.393-396.
- [16] Cupertino C., Charlton H., Buttar, D., Swart M., “A study of copper/iron separation in modern solvent extraction plants” *Copper, Phoenix, Arizona, USA, 10-13 October, 1999*. Ed. S.K. Young, D.B. Dreisinger, R.P. Hackl, and D.G. Dixon. Montreal Quebec: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, (1999) p. 263-276.
- [17] Chen H., Zhu Y., Hu H., *Zinc extraction with LIX54 in Zn-NH₃-H₂O system [J]. Nonferrous Metals*, 55 (2003) p.50–52.
- [18] Cole P.M., Sole K.C., *Solvent extraction in the primary and secondary processing of zinc*, in: K.C. Sole, P.M. Cole, J.S. Preston, D.J. Robinson (Eds.), *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC 2002, 17–21 March 2002, Cape Town, South Africa, Chris van Rensburg Publications (Pty) Ltd.*, 2 (2002) p.863–870.
- [19] Colmer A.R., Hinkle M.E., *the role of microorganisms in acid mine drainage: A preliminary report, Science*, 106 (1947) p.253-256.

-
- [20] Cox M., Solvent extraction in hydrometallurgy, in: J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin (Eds.), Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., New York, (1992) p. 357–412.
- [21] Conić T.V., Rajčić Vujasinović M. M., Trujić K. V., Cvetkovski B. V., Copper, zinc, and iron bioleaching from a polymetallic sulphide concentrate, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Accepted for publication
- [22] Corrans I.J., Angove J.E., Activation of a mineral species, Australian Patent , 663525, April 29, 1993.
- [23] Córdoba M., Muñoz A. Blázquez L., González F., Ballester A., Leaching of chalcopyrite with ferric ion, Part II: Effect of redox potential, Hydrometallurgy, 93 (2008) p.88-96.
- [24] Cvetkovski V., Conic V., Ivanov S., Ćirković M., Cvetkovska M., Conceptual Approach on Bioleaching of Cu-Zn-Pb-Ag-Au Concentrates“ 5-7 Maj., 4 International conference for entrepreneurship innovation and regional development, Ohrid-Macedonia (2011) p. 208–214.
- [25] Cvetkovski B.V., Conic T.V., Vukovic V.M., Stojanovski P.G., Cvetkovska V.M., Construction of isotherms in solvent extraction of copper, Hemijska Industrija 63 (2009) p.309–312.
- [26] Darezereshki E., Schaffie M., Lotfalian M., Seiedbagheri A., Ranjbar M., Use of mesophilic and thermophilic bacteria for the improvement of copper extraction from a low-grade ore, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 18 (2011) p.138-143.
- [27] Demergasso C., Galleguillos F., Soto P., Serón M., Iturriaga V., Microbial succession during a heap bioleaching cycle of low grade copper sulphides: Does this knowledge mean a real input for industrial process design and control? Hydrometallurgy, 104 (2009) p.382-390.
- [28] Despić A., Dražić D., Tatić Janjić O., Osnovi elektrohemije, Štamparija izdavačko štamparskog preduzeća Minerva Subotica, 1970.
- [29] Dittrich C., Reinhardt H., Separation and Purification of Base Metals from Bioleach Solutions by Solvent Extraction (SX), World of Metallurgy – ERZMETALL, 62 (2009) p.255-258.
- [30] Donati E., Sand W., Microbial Processing of Metal Sulfides, XI (2007) p.314.

-
- [31] Douglas R., Encyclopedia of Geobiology, Biomining (Mineral Bioleaching, Mineral Biooxidation) (2011) p.182-185.
- [32] Dutrizac J.E., The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric iron media, Metall. Trans. B, 9 (1978) p.431–439.
- [33] Drescher H.W., How Hydrometallurgy and the SX/EW Process Made Copper the "Green" Metal, Innovations, August 2001.
- [34] Edwin G.S., Inorganic Reactions and Structure, New York, 1995.
- [35] Enrlich H.L., Interactions between microorganisms and minerals under anaerobic conditions, new York: Chap.11, 8 (2002) p.459-494.
- [36] Evangelou V.P., Zhang Y.L., "Pyrite Oxidation Mechanisms and Acid Mine Drainage Prevention", Crit. Rev. Environ. Sci. Tech., 25 (1995) p.141-199.
- [37] Filipović I., Lipanović S., Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1982.
- [38] Flett D.S., Chloride hydrometallurgy for complex sulphide: A review, CIM Bull. October (2002) p.95-103
- [39] Frias C., Diaz G., Ocana N., Lozano I., Silver, gold and lead recovery from bioleaching residues using the PLINT process, Minerals Engineering 15 (2002) p.877–878.
- [40] Giaveno A., Lavalle L., Chiacchiarini P., Donati E., Bioleaching of zinc from low-grade complex sulfide ores in an airlift by isolated *Leptospirillum ferrooxidans*, Hydrometallurgy, 89 (2007) p.117–126.
- [41] Gehrke T., Telegdi J., Thierry D., Sand W., Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching, Applied and Environmental Microbiology, 64 (1998) p.2743-2747.
- [42] Geidarov A.A., Akhmedov M.M., Kinetics of leaching of lead sulfate in sodium chloride solutions, Russian Metallurgy (Metally), 6 (2009) p.469–472.
- [43] Gericke M., Conić V., Milanović D., Cvetkovski V., New Treatment of flotation concentrates from RTB copper mine, Rudarski radovi, 2 (2008) p.89–106.
- [44] Gericke M., Muller H.H., Staden P.J., Pinches A., Development of a tank bioleaching process for the treatment of complex Cu-polymetallic concentrates, Hydrometallurgy, 94 (2008) p.23–28.

-
- [45] Gericke M., Neale J., Staden P., A Mintek perspective of the past 25 years in minerals bioleaching, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 109 (2009a) p.567-585.
- [46] Gericke M., Govender Y., Pinches A., Advances in tank bioleaching of low-grade chalcopyrite concentrates, *Advanced Materials Research*, 71-73 (2009) p.361-364.
- [47] Guezzen B., Didi M., Removal of Zn(II) from Aqueous Acetate Solution Using Di (2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid & Tributylphosphate, *International Journal of Chemistry*, 4 (2012) p.32–41.
- [48] Guo Z., Pan F., Xiao X., Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20(2010) p.2000–2005.
- [49] Habashi F., *Principles of Extractive metallurgy, Volume 2. Hydrometallurgy*, Gordon & Breach, New York – London – Paris 1970 (reprinted 1980), 457 pages.
- [50] Habashi F., *Hydrometallurgy of lead*, 2013.
http://www.internetperu.com/encuentrometalurgia.com/encuentros_realizados/Material_II_Encuentro_Metalurgia/SABADO_02_NOV_2013/SESION_2_02_NOV_2013/FATHI_HABASHI/Hyro_of_lead.pdf.
- [51] Hartmann T., Corbella J., “Tailor made crud treatment with 3 phase separating centrifuge”, *Copper*, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. Ed. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, M.J. Collins. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, 2007.
- [52] Hiroyoshi N., Hirota M., Hirajima T., Tsunekawa M., *Biotechnol. Bioeng.*, 64 (1999) p.478.
- [53] Hotea V., *Clean Technology of Lead Recovery from Spent Lead Paste*, WSEAS Conference program, Chania, Crete Island, Greece, August 27-29, 2013.
- [54] Horan M., Atmospheric mineral leaching process, Australian Patent, 9649331, September, 26, 1996.
- [55] Huang T.C., Juang R.S., Kinetics and mechanism of zinc from sulphate medium with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *J. Chem. Eng. Jpn.* 19 (1986) p.379– 386.

- [56] Ilić M., Antić M., Antić V., Schwarzbauer J., Vrvić M., Jovančićević B., Investigation of bioremediation potential of zymogenous bacteria and fungi for crude oil degradation *Environmental chemistry letters*, 9 (2011) p.133-140.
- [57] Jekić J., Beškoski V., Gojgić-Cvijović G., Grbavčić M., Vrvić M., Bacterially generated $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ from pyrite, as a leaching agent for heavy metals from lignite ash, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72 (2007) p. 615-619.
- [58] Jianbing J., Kathryn M., Jilska P., Geoff S., The role of kinetics in the extraction of zinc with D2EHPA in a packed column, *Hydrometallurgy*, 84 (2006) p.139–148.
- [59] Johnson B., Ghauri A., McGinness S., “Biogeochemical Cycling of Iron and Sulfur in Leaching Environments”, *FEMS Microbiol. Rev.*, 11 (1993) p.63-70.
- [60] Johnson B., Roberto F., Heterotrophic Acidophiles and Their Roles in the Bioleaching of Sulfide Minerals, *Biotechnology Intelligence* (1997) p 259-279.
- [61] Kalashnikova M., Hydrometallurgical treatment of substandard Pb-Zn, *Sohn International Symposium, TMS*, (2006) p. 573–578.
- [62] Karavaiko G., Rossi G., Agate D., Groudev S., Avakyan A., *Biogeotechnology of metals, Manual, Chapter 1, p. 10, Centre for International Projects GKNT, Moscow, (1988).*
- [63] Karavaiko G., *Uspekhi mikrobiologii*, 6 (1970) p.174.
- [64] Kelly D.P., Wood A.P., Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov., *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 50 (2000) p.511-516.
- [65] Bosecker K., Bioleaching metal solubilization by microorganisms, *FEMS Microbiolgy Reviews*, 20 (1997) p.591–604.
- [66] Kolarik Z., Critical evaluation of some equilibrium constants involving acidic organophosphorous extractants. *Pure Appl.Chem.*, 54 (1982) p.2593–2674.
- [67] Kongolo K., Mwema D., Banza N., Gock E., Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction, *Minerals Engineering*, 16 (2003) p.1371–1374.
- [68] Kordosky A. G., Copper solvent extraction: The state of the art, Overview, *JOM*, May 1992, <http://link.springer.com/article/10.1007/BF03223049#page-2>.

-
- [69] King J., US patent No. 5,698,170 December 16, 1997.
- [70] Kuznetsova G. E., *Uspekhi mikrobiologii*, 6 (1970) p 153.
- [71] Laugier O., Spasic S., Mandic V., Jakovljevic D., Vrvic M., Visualisation of the Interaction Between Acidithiobacillus Ferrooxidans and Oil Shale by Atomic Force Microscopy, *International journal of food science and technology*, 47 (2012) p.369-375.
- [72] Lawson R., The solubility of aqueous lead chloride solutions, *Hydrometall.*, 19 (1987) p.199-208.
- [73] Lundgren G., Silver M., Ore leaching by bacteria. *Annu Rev Microbiol* 34 (1980) 263–283. doi:10.1146/annurev.mi.34. 100180.001403.
- [74] Long Z., Chai Y., Qin Q., Tang H., Solvent extraction of zinc from zinc sulfate solution, *J. Cent. South Univ. Technol.*, 17 (2010) 760–764.
- [75] Mantel C., *Electrochemical engineering*, McGraw-hill book company, INC, Fourth edition, London 1960.
- [76] McNamara H., A Hydrometallurgical process for copper, Presented at the AIME Annual Meeting, Denver, USA, February, 1978.
- [77] Mansur B., Slater J., Biscaia C., Equilibrium analysis of the reactive liquid–liquid test system ZnSO₄/D2EHPA/n-heptane, *Hydrometallurgy*, 63 (2002) p.117– 126.
- [78] Mutch A., Watling R., Watkin J., Population dynamics of a low-grade chalcopyrite bioleaching column, *Advanced Materials Research*, 71–73 (2009) p.71-74.
- [79] Nikolić B., Sokić M., Kamberović Ž., Razvoj savremenih postupaka dobijanja olova, *Metalurgija – Journal of Metallurgy*, 10 (2004) p.385–394.
- [80] Neale W., Gericke M., Ramcharan K., The application of bioleaching to base metal sulfides in southern africa: prospects and opportunities, 6th Southern African Base Metals Conference, (2011) p.367-388.
- [81] Nemati M., Lowenadler J., Harrison S., Particle size effects in bioleaching of pyrite by acidophilic thermophile *Sulfolobus metallicus* (BC) [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53(2000) p.173-179.
- [82] Norris P., Acidophile diversity in mineral sulfide oxidation, In: Rawlings, D. and Johnson, B. eds. *Biomining*, Berlin, Springer, (2007) p.199-216.

-
- [83] Novaković M., Ramadan M., Solević-Knudsen T., Antić M., Beškoski V., Gojgić-Cvijović G., Vrvic M., Jovančićević B., Environmental chemistry letters, 10 (2012) p. 287-294.
- [84] Nunez C., Recovery of copper, silver and zinc from Huelva (Spain) copper smelter flue dust by a chloride leach process, Hydrometall., 14 (1985) p.93-103.
- [85] Njekrasov V., Opšta hemija, izdanje 6, Naučna knjiga, Beograd, 1976.
- [86] Olubambi A., Ndlovu S., Potgieter H., Borode O., Role of ore mineralogy in optimizing conditions for bioleaching low-grade complex sulphide ores, Original Research Article, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18 (2008) p.1234-1246.
- [87] Pacović N., Hidrometalurgija, „Štampa radio i film“ Bor, 1980.
- [88] Panda S., Parhi K., Pradhan N., Mohapatra U.B., Sukla L.B., Park K.H., Extraction of copper from bacterial leach liquor of a low grade chalcopyrite test heap using LIX 984N-C, Hydrometallurgy, 121-124 (2012) p.116–119.
- [89] Patel B.C., Tipre D.R., Dave S.R., Optimization of copper and zinc extractions from polymetallic bulk concentrate and ferric iron bioregeneration under metallic stress, Hydrometallurgy, 117–118 (2012) p.18–23.
- [90] Peligot E., The atomic weight of uranium: Acad.Sci. paris comptes rendus, tome; Jour.prakt. Chemie, 12 (1841) p.735-737.
- [91] Pereira D., Rocha Ferreira S., Mansur M., Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid), Separation and Purification Technology, 53 (2007) p.89–96.
- [92] Principe F., Demopoulos P., Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate–sulphuric acid solutions using organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA Part II. Stripping, Hydrometallurgy, 79 (2005) p.97–109.
- [93] Principe F., Demopoulos P., Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate–sulphuric acid solutions using the organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA Part I: Extraction, Hydrometallurgy, 74 (2004) p.93–102.
- [94] Pronk T., De Bruyn C., Bos P., Kuenen G., Anaerobic growth of Thiobacillus ferrooxidans, Applied and Environmental Microbiology, 58(1992) p.2227-2230.

-
- [95] Pooley D., "Mineral leaching with bacteria," in Environmental Biotechnology, F. F. Christopher, D. A. John, Eds., Ellis Horwood, John Wiley and Sons, New York, NY, USA (1987) p.114–134.
- [96] Puigdomenech I., Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software, KTH Royal Institute of Technology (2004).
- [97] Qin W.Q., Li W.Z., Lan Z.Y., Qiu Guan-zhou, Simulated small-scale pilot plant heap leaching of low-grade oxide zinc ore with integrated selective extraction of zinc, Minerals Engineering, 20 (2007) p.694–700.
- [98] Radosević N., Priručnik za hemičare i tehnologe, Tehnička knjiga, Beograd, 1962.
- [99] Raghavan R., Innovative processing technique to produce zinc concentrate from zinc leach residue with simultaneous recovery of lead and silver, Hydrometallurgy, 48 (1998) p.225–237.
- [100] Rajčić-Vujasinović M., Zlatković V., Teorija hidro i elektrometalurških procesa, Praktikum za vežbe, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru (2001).
- [101] Rajčić-Vujasinović M., Stanković Z., Chronopotentiometric Investigations of Anodic Dissolution of the Natural Covellite (CuS), Erzmetall, Journal for Exploration, Mining and Metallurgy, 47 (2) (1994) p.131-135.
- [102] Rajčić-Vujasinović M., Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, 1989.
- [103] Rajčić-Vujasinović M., Stanković Z., Elektrohemijska sulfidnih minerala bakra i pirita, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru (2000).
- [104] Ramachandra B., Neela D., Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I, Separation and Purification Technology, 45 (2005) p.163–167.
- [105] Rawlings E., Johnson B., The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia, Microbiology, 153 (2007) p.315–324.
- [106] Rodriguez E., Aguir C., Bernal P., Ballinas L., Rodriguez T., Gyves J., Schimmel K., 1997, Extraction of Cu(II), Fe(III), Ga(III), Ni(II), In(III), Co(II), Zn(II) and Pb(II) with LIX 984 dissolved in n-heptane, Hydrometallurgy, 47 (1997) 19-30.

-
- [107] Rohwerder T., Sand W., Mechanisms and biochemical fundamentals of bacterial metal sulfide oxidation, In: Donati, E. and Sand, W. eds. *Microbial Processing of Metal Sulfides*, Dordrecht, Springer, (2007) p.35-58.
- [108] Rohwerder T., Gehrke T., Kinzler K., Sand W., Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: Fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63 (2003) p.239-248.
- [109] Ross F., Modification of Phenolic Oximes for Copper Extraction, The University of Edinburgh, May 2008.
- [110] Sainz-Diaz, C.I., Klocker H., Marr R., Bart H.J., New approach in the modelling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Hydrometallurgy*, 42 (1996) p.1–11.
- [111] Sarangi K., Parhi K., Padhan E., Palai K., Nathsarma C., Park H., Separation of iron(III), copper(II) and zinc(II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923, *Separation and Purification Technology*, 55 (2007) p.44–49.
- [112] Savić D., Lazić M., Veljković V., Vrvic M., *Hemijska industrija*, 59 (2008) p.15-16.
- [113] Sahu K., Agrawal A., Pandey D., Kumar V., Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction, *Minerals Engineering*, 17 (2004) p.949–951.
- [114] Schippers A., Sand W., Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur, *Appl Environ Microbiol.*, 65(1999) p.319–321.
- [115] Schippers A., Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acid-based molecular methods for their identification and quantification. In: Donati, E. and Sand, W. eds. *Microbial Processing of Metal Sulfides*, Dordrecht, Springer, (2007) p.3-33.
- [116] Schwarz N., Mukutuma A., Chisakuta G., Mbao B., Feather A., A case study on the operation of a flottweg Tricanter centrifuge for solvent-extraction Crud treatment at bwana mkubwa, ndola, zambia, The Fourth Southern African Conference on Base metals, Africa, (2007) 393–403.

-
- [117] Silverman M., J. Bacteriol. 94 (1967) p.1046.
- [118] Silva E., Paiva P., Soares D., Labrincha A., Castro F., Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, Journal of Hazardous Materials B, 120 (2005) p.113–118.
- [119] Simonin P., Hendrawanb H., Dardoizea F., Clodica G., Study of salt effects on the kinetics of extraction of cobalt(II) and zinc(II) at trace level by D2EHPA in n-dodecane, Hydrometallurgy, 69 (2003) 23–38.
- [120] Sinadinović D., Kamberović Ž., Šutić A., Leaching kinetics of lead from lead (II) sulphate, Hydrometall., 47 (1997) p.137- 147.
- [121] Schlesinger M., King M., Sole K., Davenport W., Extractive Metallurgy of Copper, fifth edition 2011, Elsevier Ltd, Copyright 2011.
- [122] Sole K.C., Solvent extraction and ion exchange, in: Short Course:Hydrometallurgy HYDRO 2003, International Symposium on Hydrometallurgy, , Vancouver, Canada,22–24 August 2003.
- [123] Solević T., Novaković M., Ilić M., Antić M., Vrvic M., Jovančićević B., Investigation of the bioremediation potential of aerobic zymogenous microorganisms in soil for crude oil biodegradation, Journal of the serbian chemical society, 76 (2011) p.425-438.
- [124] Stanković Z., The anodic dissolution reaction chalcopyrite, Erzmetall, 39 (1986) p.623.
- [125] Stanković Z., Rajčić-Vujasinović M., Za čistiju čovekovu sredinu, Mehanizam i kinetika anodne oksidacije kovelina, Bakar, 39 (1985) str.22-25.
- [126] Stanojević D., Todorović M., Luženje olova i srebra iz proizvodnje elektrolitnog cinka, XXIX Oktobarsko savetovanje, Bor, (1997) str. 831–836.
- [127] Stevanovic, Z., Antonijevic, M., Jonovic, R., Avramovic, L., Markovic, R., Bugarin, M., Trujic, V., Leach–SX–EW copper revalorization from overburden of abandoned copper mine Cerovo, Eastern Serbia. J. Min. Metall. Sect. B., 45 (2009) p.45–57.
- [128] Subrahmanyam V., Forssberg E., Recovery Problems in Gold Ore Processing with Emphasis on Heap Leaching, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 4 (1989) p.201-215.

-
- [129] Szymanowski Jan, Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy, CRC Press, Inc, USA,1993.
- [130] Taintom C.U., Clayton T.E.,Trans. Am.Electrochem.Soc.,57 (1930) 279.
- [131] Tipre D.R., Vora, S.B., Dave, S.R., Medium optimization for bioleaching of metals from Indian bulk polymetallic concentrate, Indian Journal of Biotechnology, 3 (2004) p.86-91.
- [132] Tilton J. E. and H. H. Lansberg, Innovation, Productivity Growth and the Survival of the U.S. Copper Industry Discussion Paper Resources for the Future, Washington, D.C., 97-41 (1997),
- [133] Torma E., Banhegyi I., Biotechnology in Hydrometallurgical Processes. Trends Biotech., 2 (1984) p.13-15.
- [134] Turana M., Altundog H., Tqmen F., Recovery of zinc and lead from zinc plant residue, Hydrometallurgy 75 (2004) p.169–176.
- [135] Vahidi E., Rashchi F., Moradkhani D., Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA, Minerals Engineering 22 (2009) p.204–206.
- [136] Van Hille P., Bromfield V., Botha S., Jones, G., Van Zyl W., Harrison L., The effect of nutrient supplementation on growth and leaching performance of bioleaching bacteria, Advanced Materials Research, 71-73 (2009) p.413-416.
- [137] Virnig M.J., “Crud formation: field studies and fundamental studies.” Copper, Toronto, Canada, 26-29 August 2007. Ed. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, M.J. Collins. Montreal, Quebec: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, (2007) p.291-303.
- [138] Vuković M., Stanković Z., Rajčić-Vujasinović M., Cvetkovski V., Voltammetric Investigations of Anodic Dissolution of Natural Mineral Chalcopyrite, Journal of Mining and Metallurgy, vol. 44 (1) B (2008) p.115 – 124.
- [139] Vučetić J., Vrvić M., Vujović B., Primena tiobakterija izolovanih iz jalovišta i otpadnih voda u Boru za luženje borske jalovine, Rudarsko metalurški fakultet i Institut za bakar Bor, Zbornik radova, (1978) p.157.
- [140] Vrvić M., Dragutinović V., Matić V., Spasić S., Cvetković O., Vitorović D., A kinetic study of the depyritization of oil shale HCl-kerogen concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans* at different temperatures, Journal of the serbian

- chemical society, 68 (2003) p.417-423.
- [141] Vrvic M., Dejstvo tionskih bakterija na sulfidne supstrate fundamentalni i primenjeni aspekti, Doktorska disertacija, Beograd 1991.
- [142] Zavarzin G. Litotrofnye mikroorganizmy, Nauka, Moskva 1972.
- [143] Zimmerley S.R., Wilson D.G., Prater J.D., Cyclic leaching process employing iron oxidizing bacteria, US Patent, 1,829,964 (1958).
- [144] Zunkel A.D., CUPREX metal extraction process ready from commercial application, E&MJ, December, 1993.
- [145] Živković Ž., Teorija metalurških procesa, Štamparsko izdavačko preduzeće „Bakar“ Bor, 1991.
- [146] Watling R., Perrot A., Shiers W., Grosheva A., Richards N., Impact of the copper solvent extraction reagent LIX 984N on the growth and activity of selected acidophiles, Hydrometallurgy, 95 (2009) p.302–307.
- [147] MCT Redbook, www.cognis.com

Biografija

Ime i prezime: Vesna T. Conić

Adresa: ul. 3. Oktobar 22/9, 19210 Bor

Telefon: 030 424 377; 0611618224

e-mail: vesna.conic@irmbor.co.rs

Vesna Conić (rođ. Sokolov) rođena je 08.10.1971. god. u Boru. Osnovnu i srednju školu sa maturom završila je u Boru. Tehnički fakultet u Boru, smer Metalurški upisala je 1990. god. a završila jula, 1998. godine. Posle diplomiranja zaposlila se kao nastavnik matematike u osnovnoj školi gde je radila od 01.09.2000. do 31.12.2000. godine. Nakon toga od 2001. do 2006. radila je u Fabrici ventila za pneumatike u Boru, kao tehnolog u galvanizaciji. Od 2007. god. radi u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u zavodu za Hemijsku tehnologiju odeljenje za Biohidrometalurgiju. Na doktorske studije upisala se 2008. godine na smeru Metalurško inženjerstvo. Od 01.05.2011. radi kao istraživač saradnik u sektoru za nauku i naučno istraživačke projekte i programe.

Profesionalno iskustvo:

Organizacija	Od (god.)	Do (god.)	Funkcija
Osnovna škola	2000	2000	Nastavnik matematike
Fabrika ventila za pneumatike	2001	2006	Tehnolog u galvanizaciji
Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru	2007	2010	Stručni saradnik u oblasti biohidrometalurgije, solventne ekstrakcije i elektrolize
Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru	2010	I sada	Istraživač saradnik u oblasti biohidrometalurgije, solventne ekstrakcije i elektrolize

Do sada je radila na poslovima:

Saradnika na projektima u istraživačkoj oblasti: biohidrometalurgija, solventna ekstrakcija, elektroliza.

1. Učešće na evropskom projektu, „Biotehnologija za sulfidne minerale obojenih metala“ u okviru EU FP6 projekta „**BioMinE**„ proizvodnja bakra iz primarnih sirovina borskih koncentrata, projekat finansiran od strane Evrope ugovor MNP-CT-2005-500329.

2. Učešće na projektu MNTR „**Razvoj tehnologije za proizvodnju bakra iz rudarskih rastvora solventnom ekstrakcijom i elektrolizom**“, projekat finansiran od strane RBB Bor, ugovor 126/562-66 RBB-Bor

3. Učešće na projektu MNTR: **Razvoj tehnologije za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda** (TR 34024), realizator: Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru, rukovodilac: Dr. Vlastimir Trujić, vreme trajanja: 2011 - 2014.god.

4. Učešće na projektu MNTR: **Razvoj ekoloških i energetski efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala bioluženjem, solventnom ekstrakcijom i elektrolitičkom rafinacijom** (TR 34004), realizator: Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, rukovodilac: *Dr. Ružica Lekovski*, vreme trajanja: 2011 – 2014.god.

5. Učešće na projektu MNTR: **Tehnološki postupak reciklaže cinka iz rastvora za decinkovanje iz procesa toplog cinkovanja** (TR19026), realizator: Institut za ispitivanje materijala, rukovodilac: *Dr. Bisenija Petrović*, vreme trajanja: 2007 – 2010.god.

Udata je i ima jedno dete.

Objavila je 12 radova u časopisima sa SCI liste, 5 radova u domaćim časopisima van SCI liste, 18 saopštenja na međunarodnim konferencijama, autor je i koautor 4 tehničkih rešenja.

Oblast interesovanja: biohidrometalurški postupak dobijanja metala, solventna ekstrakcija metala i elektrolitičko dobijanje.

Radovi iz doktorske disertacije:*I. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu, M21*

- I 1.** Vesna T. Conić, Mirjana M. Rajčić Vujasinović, Vlastimir K. Trujić, Vladimir B. Cvetkovski, Copper, zinc, and iron bioleaching from a polymetallic sulphide concentrate, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24 (2014) 3688–3695.

I. Rad u istaknutom međunarodnom časopisu, M22

- II 1.** M.Vuković, V.Cvetkovski, V.Conić, Mechanisms of microbiologically induced corrosion of metals in environments containing sulfate-reducing bacteria, Corrosion Reviews, 27 (1-2) (2009) 1-22.

II Rad u međunarodnom časopisu, M23

- III 1.** Vesna T. Conić, Branka D. Pešovski, Vladimir B. Cvetkovski, Zdenka S. Stanojević Šimšić, Suzana S. Dragulović, Danijela B. Simonović, Silvana B. Dimitrijević, "Određivanje optimalnih uslova luženja olovo-sulfata rastvorom natrijum-hlorida", Hemijska industrija 67 (2013) 3, 485–494.
- III 2.** Bisenija Petrović, Ljubica Radović, Vlastimir Trujić, Vojka Gardić, Vesna Conić, Some aspects of characterization the hot-dip galvanized metallic coating, Metalurgia international, XVII (2012) 5, 30-37.
- III 3.** Z. Stanojević Šimšić, S. Dragulović, S. Dimitrijević, V. Trujić, V. Conić, A. Ivanović, V. Gardić, "Study the new technological procedure of copper electrolytic refining using non-standard plate electrodes", Optoelectronics and advanced materials – rapid communications, 6 (2012) 11-12, 1197 – 1201.
- III 4.** Vojka Gardić, Vesna Conić, Bisenija Petrović, Miroslav Ignjatovic, Vlastimir Trujić, Velizar Stanković, TBP as an extractant for zincid from spent pickling

- solution, Technics Technologies Education Management, 6 (2011) 4, 1260-1265.
- III 5.** S. Dragulović, Z. Ljubomirović, Z. Stanojević Šimšić, **V. Conić**, S. Dimitrijević, V. Cvetkovski, V. Trujić, Recovery of Rhodium from Secondary Raw Material for Usage in Electronic Devices, Optoelectronics and advanced materials-rapid communications, 5 (2011) 12, 1370-1375.
- III 6.** V.Cvetkovski, **V.Conić**, M.Vuković, M.Cvetkovska, Mesophilic leaching of copper sulphide sludge, Journal of the Serbian Chemical Society, 74 (2009) 2, 213-221.
- III 7.** **V.Conić**, V.Cvetkovski, E.Požega, M.Cvetkovska, Razvoj mezofilnih bakterija iz podzemne eksploatacije rudnika bakra Bor, Hemijska industrija 63 (2009) 1, 47-50.
- III 8.** V.Cvetkovski, **V.Conić**, M.Vuković, G.Stojanovski, M.Cvetkovska, Konstrukcija izoterma u solventnoj ekstrakciji bakra, Hemijska industrija 63 (2009) 4, 309-312.
- III 9.** E.Pozega, S.Ivanov, **V.Conić**, B.Čađenović, Mogućnost procesa boriranja na presovanim uzorcima od železnog praha, Hemijska industrija, 63 (2009) 3, 253-259.
- III 10.** **V.Conić**, V.Cvetkovski, M.Vuković, M.Cvetkovska, Oпитно laboratorijsko postrojenje za biohidrometaluršku proizvodnju bakra, Hemijska industrija, 63 (2009) 1, 51-56.

III Rad u časopisu nacionalnog značaja, M52

- IV 1.** Suzana Dragulović, Danijela Simonović, Brankica Anđelić, Nevenka Petrović, Branka Pešovski, **Vesna Conić**, Mogućnost proizvodnje olovo (II) oksida za potrebe kupelacije iz olovo – sulfata dobijenog bioluženjem polimetalčnih sulfidnih koncentrata, Bakar, 38 (2013) 1, 11-16.
- IV 2.** Suzana Dragulović, Dragana Božić, Milan Gorgievski, Ljiljana Mladenović,

- Silvana Dimitrijević, Zdenka Stanojević Šimšić, **Vesna Conić**, Definisanje optimalnih parametara elektrohemijskog rastvaranja zlata u rastvoru kalijum cijanida, Bakar 37 (2012) 2, 43-48.
- IV 3.** Suzana Dragulović, Silvana Dimitrijević, Milan Gorgievski, Ljiljana Mladenović, Zdenka Stanojević Šimšić, **Vesna Conić**, Dragana Božić, Proizvodnja srebra jodida iz srebra dobijenog preradom različitih sekundarnih sirovina, Bakar, 37 (2012) 2, 31-36.
- IV 4.** **Vesna Conić**, Suzana Dragulović, Danijela Simonović, Zdenka Stanojević Šimšić, Dana Stanković, Branka Pešovski, Zoran Vaduvesković, Dobijanje zlata i srebra iz polimetalčnih sulfidnih ruda, Bakar, 37 (2012) 2, 37-42.
- IV 5.** Suzana Dragulović, Vladimir Cvetkovski, **Vesna Conić**, Zdenka Stanojević Šimšić, Branka Pešovski, Danijela Simonović, Zorica Ljubomirović, Adsorpcija sumporne kiseline na amberlitu ira-400 u cilju pripreme rastvora za solventnu ekstrakciju bakra, Bakar, 36 (2011) 2, 31-36.

IV Саопштење са међународног скупа, штампано у целини, М33

- V 1.** Zorica Ljubomirović, Zdenka Stanojević Šimšić, Silvana Dimitrijević, **Vesna Conić**, Mirjana Šteharik, Review of toxicity of indium compounds, The 45thInternational October Conference on Mining and Metallurgy, 16.-19. October 2013, Bor Lake, Serbia, pp.588-591.
- V 2.** **Vesna Conić**, Dana Stanković, Svtlana Ivanov, Suzana Dragulović, Zdenka Stanojević Šimšić, Branka Pešovski, Vesna Krstić, Physicochemical properties of gindusa and tenka concentrate, The 45thInternational October Conference on Mining and Metallurgy, 16.-19. October 2013, Bor Lake, Serbia, pp.455-458.
- V 3.** **Vesna Conić**, Mirjana Rajčić Vujasinović, Vesna Grekulović, Vladimir Beškoski, Vlastimir Trujić, Zinc bioleaching from polzmetallic tenka concentrate, The 45thInternational October Conference on Mining and Metallurgy, 16-19 October 2013, Bor Lake, Serbia, pp. 686-689.
- V 4.** Dana Stanković, **Vesna Conić**, Ružica Lekovski, Zdenka Stanojević Šimšić, Suzana Dragulović, Branka Pešovski, Branislav Čađenović, "Hydrometallurgical

- treatment of gindusa bioleach residue", IOC 2012, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, 1st – 3rd October 2012. Hotel Albo, Bor, Serbia pp. 585-589.
- V 5.** Silvana Dimitrijević, Vlastimir Trujić, Radmila Marković, **Vesna Conić**, Aleksandra Ivanović, Stevan Dimitrijević, "Recovery of metals from electronic waste by pyrometallurgical processing" IOC 2012, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Hotel Albo Bor, Serbia 1st – 3rd October 2012. pp.269-273.
- V 6.** Silvana Dimitrijević, Vlastimir Trujić, Zdenka Stanojević Šimšić, Radmila Marković, **Vesna Conić**, Aleksandra Ivanović, Stevan Dimitrijević, "Recovery of metals from electronic waste by biometallurgy – A review part III", IOC 2012, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Hotel Albo Bor, Serbia 1st – 3rd October 2012. pp. 277-281.
- V 7.** **Vesna Conić**, Branka Pešovski, Ružica Lekovski, Zdenka Stanojević Šimšić, Suzana Dragulović, Danijela Simonović, Silvana Dimitrijević, "Determining the optimum conditions of leaching sulphate lead by sodium chloride", IOC 2012, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Hotel Albo Bor, Serbia 1st – 3rd October 2012. pp. 369-373.
- V 8.** Zdenka Stanojević Šimšić, Suzana Dragulović, Silvana Dimitrijević, **Vesna Conić**, Radmila Marković, Vlastimir Trujić, Zorica Ljubomirović, "AN OVERVIEW OF THE MOST OFTEN USED ADDITIVES IN THE PROCESS OF COPPER ELECTROLYTIC REFINING", IOC 2012, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Hotel Albo Bor, Serbia 1st – 3rd October 2012 pp.363-369.
- V 9.** Vladimir Cvetkovski, **Vesna Conić**, Svetlana Ivanov, Milorad Ćirković, Milena Cvetkovska „Conceptual Approach on Bioleaching of Cu-Zn-Pb-Ag-Au Concentrates“, 4 International conference for entrepreneurship innovation and regional development, Ohrid-Makedonija 5.-7. Maj 2011. pp.208-214.
- V 10.** **Vesna Conić**, Suzana Dragulović, Vladimir Cvetkovski, Zdenka Stanojević Šimšić, Zorica Ljubomirović, Branka Pešovski, Danijela Simonović, Solvent Extraction of Copper and Platinum Group of Metals, IOC 2011, 43rd

- International October Conference on Mining and Metallurgy, 12.-15. October 2011., Kladovo, Serbia, pp.132-135.
- V 11.** Zdenka Stanojević Šimšić, Suzana Dragulović, Zorica Ljubomirović, **Vesna Conić**, Dragana Božić, Milan Gorgievski, Danijela Simonović, An Overview of the Plating Bath Preparation from Recycling Rhodium to Rhodium (III)-Sulphate, IOC 2011, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, 12.-15. October 2011, Kladovo, Serbia, pp. 136-138.
- V 12.** **Vesna T. Conić**, Vladimir B. Cvetkovski, Zdenka S. Stanojević Šimšić, Suzana S. Dragulović, Zorica S. Ljubomirović, Milena V. Cvetkovska, Bioleaching of Zn-Pb-Ag Sulphidic Concentrate, TMT 2011, 15TH International Research/Expert Conference "Trends In the Development of Machinery and Associated Technology", 12-18 September, Czech Republic, Prague pp.681-684.
- V 13.** **V. Conić**, V. Cvetkovski, S. Dragulović, Z. Stanojević Šimšić, D. Stanković, Comparing of Hydrometallurgical Extractions of Copper in RTB Bor and Institute for Mining and Metallurgy, IN-TECH 2011, International Conference on Innovative Technologies, 5.-8. September 2011, Bratislava, Slovakia pp. 570-571.
- V 14.** Zorica S. Ljubomirović, Zdenka S. Stanojević Šimšić, **Vesna T. Conić**, Silvana B. Dimitrijević, Mirjana M. Šteharik, Separation of Palladium as a By-Product in Obtain High Purity Rhodium by Solvent Extraction, TMT 2011, 15TH International Research/Expert Conference "Trends In the Development of Machinery and Associated Technology", 12.-18. September, Czech Republic, Prague, pp. 673-676.
- V 15.** Zdenka S. Stanojević Šimšić, Suzana S. Dragulović, Zorica S. Ljubomirović, **Vesna T. Conić**, Dragana S. Božić, Study of Platinum Traces Behavior During High Purity Rhodium Winning by Solvent Extraction, TMT 2011, 15TH International Research/Expert Conference "Trends In the Development of Machinery and Associated Technology", 12.-18. September, Czech Republic, Prague, pp. 677-681.
- V 16.** B. Petrović, V. Gardić, **V. Conić**, T. Apostolovski-Trujić, Contribution to Cleaner Environment – Recycling of Zinc From the Waste of Hot Dip

Galvanizing Plant, 18 th Int. Scientific and Profesional Meeting, Ekological truth, 01.-04. 06. 2010. Apatin, Serbia, pp. 466-474.

- V 17.** B. Petrović, V. Gardić, **V. Conić**, Ecological aspects of chromium electrodeposition from dilute solutions, 18 th Int. Scientific and Profesional Meeting Eco-Ist'10, Ecological Truth, 1- 4 June 2010., Apatin, Serbia, pp.174-180.
- V 18.** **Vesna Conić**, Vladimir Cvetkovski, Milena Cvetkovska, 'Copper sulphate recovery from mine waters, The 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, 10-13. October 2010. Kladovo Serbia, pp.60-65.

V Tehnicka i razvojna rešenja, M80

M82

- VI 1.** Vladimir Cvetkovski, **Vesna Conić**, Suzana Dragulović, Silvana Dimitrijević, Zdenka Stanojević Šimšić, Nova proizvodna linija za proizvodnju katodnog bakra iz koncentrata biohemijskim luženjem solventnom ekstrakcijom i elektrolizom. Tehničko rešenje TR1 za 2010 projekat TR34004.
- VI 2.** Vladimir Cvetkovski, **Vesna Conić**, Suzana Dragulović, Zdenka Stanojević Šimšić, Danijela Simonović, Silvana Dimitrijević, Zorica Ljubomirović, "Nova proizvodna linija za proizvodnju bakra solventnom ekstrakcijom rudničkih voda" br.T1/34004-2012.

M83

- VI 3.** Vladimir Cvetkovski, **Vesna Conić**, Branka Pešovski, Zdenka Stanojević Šimšić, Novo laboratorijsko postrojenje za eksperimentalnu proizvodnju bakra i pratećih metala biohemijskim luženjem, solventnom ekstrakcijom i elektrolizom. Tehničko rešenje TR2 za 2010 projekat TR34004.
- VI 4.** Bisenija Petrović, Vlastimir Trujić, Vojka Gardić, **Vesna Conić**, Ljubiša Mišić, Tehnološki postupak reciklaže cinka iz rastvora za decinkovanje iz procesa toplog cinkovanja, TR 19026-2010. Tehničko rešenje TR3 za 2010 projekat TR34004.

Projekti

MNTR – M 87

1. Učešće na projektu MNTR: Razvoj ekoloških i energetski efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala bioluženjem, solventnom ekstrakcijom i elektrolitičkom rafinacijom (TR 34004), realizator: Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, rukovodilac: *Dr. Ružica Lekovski*, vreme trajanja: 2011 – 2014.god.
2. Učešće na projektu MNTR: Tehnološki postupak reciklaže cinka iz rastvora za decinkovanje iz procesa toplog cinkovanja (TR19026), realizator: Institut za ispitivanje materijala, rukovodilac: *Dr. Bisenija Petrović*, vreme trajanja: 2007 – 2010.god.
3. Učešće na projektu MNTR: Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda (TR 34024), rukovodilac: *Dr. Vlastimir Trujić*, vreme trajanja: 2011.-2014.

Doktorska disertacija predstavlja rezultat istraživanja u okviru tekućeg projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja: "***Razvoj ekoloških i energetski efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala bioluženjem, solventnom ekstrakcijom i elektrolitičkom rafinacijom***" (broj projekta TR 34004, realizator: Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, rukovodilac: dr Ružica Lekovski).

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a Vesna T. Conić

broj indeksa 01/2008

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Biotehnologija za tretman kompleksnih sulfidnih koncentrata

- 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, 21.11.2014.

Vesna Conić

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora ___Vesna T. Conić_____

Broj indeksa ___01/2008_____

Studijski program ___Metalurško inženjerstvo_____

Naslov rada ___Biotehnologija za tretman kompleksnih sulfidnih koncentrata

Mentor _____ prof. dr Mirjana Rajčić-Vujasinović _____

Potpisani/a _____ Vesna T. Conić _____

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 doktoranda

U Boru, ___21.11.2014._____

Vesna Conić

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

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

Modelovanje procesa proizvodnje paladijumskih katalizatora u cilju definisanja optimalnih mehaničkih karakteristika

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima 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 poledini lista).

Potpis doktoranda

U Boru, ____21.11.2014.____

Vesna Covic'

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.